

ANNA ISABEL GUIDO COSTA

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS COM
DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C837c
2015

Costa, Anna Isabel Guido, 1983-

Comportamento do herbicida Fomesafen em solos com diferentes características físicas e químicas / Anna Isabel Guido Costa. – Viçosa, MG, 2015.

xi, 69f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Química agrícola. 2. Herbicidas. 3. Fomesafen. 4. Solo - Movimento de herbicida. 5. Sorção. 6. Dessorção.
7. Cromatografia a líquido de alta eficiência. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 668.654

ANNA ISABEL GUIDO COSTA

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS COM
DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 30 de abril de 2015.

Susanne Rath

Leonardo d'Antonino

Antônio Augusto Neves
(Coorientador)

Antônio Alberto da Silva
(Coorientador)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientador)

*A Deus,
Aos meus pais Paulo e Maria Inês,
Às minhas irmãs Marina e Letícia*

*Com muito amor e carinho,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pela força e coragem que me ajudaram a chegar até aqui;

Aos meus pais, Paulo e Maria Inês, pelo amor, confiança e incentivo. Amo muito vocês;

Às minhas irmãs Marina e Letícia pelo companheirismo e amizade;

Às minhas amigas, Flaviane, Fernanda, Renata, Mariane, Nívia, Liany e ao meu amigo e irmão Carlos pela amizade e apoio;

Às minhas estagiárias preferidas Roberta e Mayara pela ajuda e participação;

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química, pela recepção e pela oportunidade;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Capes, pela concessão da bolsa de estudos;

De maneira bem especial, aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Antônio Augusto Neves pela orientação, acolhimento e amizade sempre;

Aos professores Antônio Alberto da Silva, Leonardo D'Antonino, André Fernando de Oliveira e Carlos Roberto Bellato pela contribuição ao meu trabalho;

Ao Laboratório de Herbicida no Solo do Departamento de Fitotecnia da UFV, pela amizade e disponibilidade;

A todos os amigos do LAQUA: Adley, Alessandra, Adriana (Dridrizinha), Dudu, Marcos, Gleissy, Nelson, Luiz Manoel, Thaís Lindenberg, Thaís Cosendey, Apolônio, Isadora, Raquel, Cris, Adley, Mariane Martins, Ágatha, Bethânia (Beth), Cyntia, Robson, Luiz Philip, Carol, Mariana, Jéssika, Fran que de alguma forma contribuíram para a conquista e concretização deste trabalho.

BIOGRAFIA

ANNA ISABEL GUIDO COSTA, filha de Paulo Edgar da Costa e Maria Inês Guido da Costa, nasceu em Caratinga, Minas Gerais, em 30 de março de 1983.

Em março de 2002, iniciou o Curso de Licenciatura Plena em Química, pelo Centro Universitário de Caratinga - UNEC, diplomando-se como licenciada em agosto de 2005. Em fevereiro de 2006, iniciou a complementação para o título de Bacharel em Química, também pelo Centro Universitário de Caratinga - UNEC, diplomando-se como bacharel em dezembro de 2006.

Em março de 2009, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa - UFV, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2011.

Em março de 2011, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de doutorado, na Universidade Federal de Viçosa – UFV, submetendo-se à defesa de tese em abril de 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Capítulo 1. Sorção e dessorção do herbicida fomesafen em solos com diferentes características físicas e químicas.....	3
1.1. Introdução.....	4
1.2. Material e métodos.....	7
1.2.1. Coleta e tratamento das amostras de solo.....	7
1.2.2. Equipamentos e reagentes.....	8
1.2.3. Condições cromatográficas.....	8
1.2.4. Estudos de sorção e dessorção.....	9
1.2.5. Avaliação da confiabilidade do procedimento analítico.....	9
1.2.6. Dados e análises estatísticas.....	10
1.3. Resultados e discussão.....	11
1.3.1. Avaliação da confiabilidade do procedimento analítico.....	11
1.3.2. Sorção e dessorção do fomesafen.....	14
1.3.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio.....	14
1.3.2.2. Isotermas de sorção.....	15
1.3.2.3. Isotermas de dessorção.....	18
1.3.2.4. Análise de componentes principais (PCA).....	20
1.4. Conclusão.....	27
1.5. Referências Bibliográficas.....	29
Capítulo 2. Persistência e mobilidade do herbicida fomesafen em solos cultivados com feijão empregando SLE/LTP-HPLC/DAD.....	32
2.1. Introdução.....	33
2.2. Material e métodos.....	37
2.2.1. Equipamentos e reagentes.....	37

2.2.2.	Condições cromatográficas.....	38
2.2.3.	Coleta e tratamento de dados.....	38
2.2.4.	Preparo de amostras fortificadas.....	39
2.2.5.	Princípio da técnica de extração.....	39
2.2.6.	Otimização da técnica de SLE/LTP.....	40
2.2.6.1.	Planejamentos fatoriais.....	40
2.2.6.2.	Otimização univariada.....	42
2.2.7.	Validação do método analítico.....	43
2.2.8.	Experimentos de persistência.....	44
2.2.9.	Experimentos de mobilidade.....	45
2.2.10.	Dados e análises estatísticas.....	47
2.3.	Resultados e discussão.....	47
2.3.1.	Otimização das condições de extração (SLE/LTP).....	47
2.3.2.	Otimização univariada.....	50
2.3.3.	Validação do método analítico.....	52
2.3.4.	Persistência do fomesafen.....	56
2.3.5.	Mobilidade do fomesafen.....	58
2.4.	Conclusão.....	59
2.5.	Referências Bibliográficas.....	61
	CONSIDERAÇÃO FINAL.....	69

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

Tabela 1.1. Características físicas e químicas dos solos.....	7
Tabela 1.2. Valores do coeficiente de Freundlich (K_f), coeficiente de linearidade ($1/n$) e coeficiente de determinação (R^2) para o estudo de sorção do fomesafen em diferentes solos.....	16
Tabela 1.3. Valores do coeficiente de Freundlich (K_{fd}), coeficiente de linearidade ($1/n$) e coeficiente de determinação (R^2) para o estudo de dessorção e índice de histerese (H) do fomesafen em diferentes solos.....	19
Tabela 1.4. Autovalores e percentual da variância explicada de cada componente	21
Tabela 1.5. Autovalores e percentual da variância explicada de cada componente	24

CAPÍTULO 2. PERSISTÊNCIA E MOBILIDADE DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS CULTIVADOS COM FEIJÃO EMPREGANDO SLE/LTP-HPLC/DAD

Tabela 2.1. Principais propriedades físicas e químicas do fomesafen.....	35
Tabela 2.2. Propriedades dos solos.....	39
Tabela 2.3. Planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central realizado para estabelecer as melhores condições para extração do agrotóxico fomesafen em amostras de solo.....	41
Tabela 2.4. Planejamento fatorial composto central 2^3 realizado para estabelecer as melhores condições para extração do agrotóxico fomesafen em amostras de solo..	42
Tabela 2.5. Condições experimentais para a otimização univariada.....	43
Tabela 2.6. Repetitividade, precisão intermediária e recuperação do método proposto.....	55
Tabela 2.7. Equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2) e meia-vida para as diferentes doses e sistemas de plantio.....	57
Tabela 2.8. Concentração do fomesafen em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades das colunas depois da simulação da chuva.....	58

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

Figura 1.1. Estrutura química do fomesafen.....	5
Figura 1.2. Curva analítica do fomesafen em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	12
Figura 1.3. Cromatogramas dos sobrenadantes obtidos nos ensaios de sorção para cada solo isentos do herbicida (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9 e S10) e de uma solução padrão de fomesafen a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Pad), $t_R = 4,73$ min.....	13
Figura 1.4. Comparação das áreas obtidas pelos padrões (Pad 0,1 e Pad $3,0 \text{ mg L}^{-1}$) e amostras (Amostra 0,1 e Amostra 3,0) utilizadas no experimento de estabilidade. Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com <i>post-hoc</i> teste de Tukey.....	14
Figura 1.5. Determinação do tempo de equilíbrio do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo.....	15
Figura 1.6. Isotermas de sorção do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo; C_{eq} – concentração de equilíbrio.....	16
Figura 1.7. Isotermas de desSORÇÃO do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo; C_{eq} – concentração de equilíbrio.....	19
Figura 1.8. Gráfico de distribuição das variáveis (<i>loadings</i>) na análise de componentes principais.....	22
Figura 1.9. Gráfico de distribuição das amostras (<i>scores</i>) na análise de componentes principais.....	23
Figura 1.10. Gráfico de distribuição das variáveis (<i>loadings</i>) na análise de componentes principais (Fator 1 x fator 2).....	25
Figura 1.11. Gráfico de distribuição das amostras (<i>scores</i>) na análise de componentes principais.....	26
Figura 1.12. Gráfico de distribuição das variáveis (<i>loadings</i>) na análise de componentes principais (Fator 1 x Fator 3).....	27

CAPÍTULO 2. PERSISTÊNCIA E MOBILIDADE DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS CULTIVADOS COM FEIJÃO EMPREGANDO SLE/LTP-HPLC/DAD

Figura 2.1. Estrutura química do herbicida (5-(2-cloro- α,α,α -trifluoro-p-toliloxo)-N-metilsulfonil-2-nitrobenzamida).....	35
Figura 2.2. Esquema de uma coluna utilizada no experimento.....	46
Figura 2.3. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores solvente extrator (1), razão solvente/água (2) e volume de solvente extrator (3) sobre a extração do fomesafen em amostras de solo.....	48
Figura 2.4. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores tempo (2) e velocidade de agitação (1) e tempo de congelamento (3) sobre a extração do fomesafen em amostras solo.....	49
Figura 2.5. Resposta cromatográfica (área) em relação à otimização dos parâmetros massa de amostra, tipo e tempo de agitação. Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com <i>post-hoc</i> teste de Tukey.....	50
Figura 2.6. Resposta cromatográfica (área) em relação à adição de água e de solução de ácido fosfórico 0,1 % (m/v). Letras diferentes diferem entre si no teste ANOVA com <i>post-hoc</i> teste de Tukey.....	51
Figura 2.7. Cromatogramas dos extratos obtidos após o emprego do método de SLE/LTP-HPLC/DAD de uma amostra de solo isenta de agrotóxico (*) e de uma amostra de solo fortificada com fomesafen a 1,0 mg kg ⁻¹ , t _R = 5,12 min (*)......	52
Figura 2.8. Curva analítica pelo método de superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de amostras de solo fortificadas com fomesafen na faixa de 25,0 a 270,0 µg kg ⁻¹ (n = 48)......	53
Figura 2.9. Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de fomesafen na faixa de 25,0 a 270,0 µg kg ⁻¹	53
Figura 2.10. Gráfico normal de probabilidade dos resíduos.....	54
Figura 2.11. Eficiência de extração em relação ao tipo de solo (concentração de fortificação – 250,0 µg kg ⁻¹). Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com <i>post-hoc</i> teste de Tukey.....	56

RESUMO

COSTA, Anna Isabel Guido, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2015. **Comportamento do herbicida fomesafen em solos com diferentes características físicas e químicas.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Antônio Alberto da Silva.

O conhecimento das interações entre a molécula de um herbicida e o solo é condição essencial para recomendações seguras deste do ponto de vista agrônômico e ambiental. Dentre os herbicidas utilizados no Brasil, o fomesafen é um dos que merece destaque no controle de plantas daninhas nas culturas de feijão e soja. Nesta pesquisa, foi avaliado, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência, a sorção e a dessorção do fomesafen em dez solos brasileiros com diferentes características físicas e químicas. Além disso, um método analítico (extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência e detector de arranjo de diodos (SLE/LTP-HPLC/DAD)) foi desenvolvido para avaliar a persistência e a mobilidade deste mesmo herbicida, a partir da quantificação do mesmo em amostras de solo cultivado com feijão sob diferentes sistemas de plantio. Na determinação da sorção e da dessorção, os valores do coeficiente de sorção de Freundlich (K_f) obtidos para o fomesafen nos diferentes solos variaram de $1,4 \pm 0,1$ a $9,6 \pm 0,2$. Os valores do coeficiente de dessorção de Freundlich (K_{fd}) desse herbicida foram maiores que os observados para a sua sorção em todos os solos avaliados. As correlações entre as características físicas e químicas dos solos e os valores de K_f e K_{fd} para o fomesafen foram avaliadas por análise de componentes principais. Concluiu-se que as correlações entre as características físicas e químicas dos solos com a sorção e a dessorção do fomesafen variaram com o tipo de solo, podendo ser diferentes dependendo do conjunto de dados utilizados. O método analítico SLE/LTP-HPLC/DAD desenvolvido, apresentou valores de recuperação $\geq 98,9\%$, repetitividade com coeficientes de variação $\leq 15\%$ e limite de detecção de $7,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. O fomesafen apresentou valores de meia-vida entre 60 e 71 dias em solo cultivado em sistema de plantio direto e de 99 a 114 dias cultivado em sistema de plantio convencional. A mobilidade do fomesafen foi moderada, sendo influenciada principalmente pelo teor de matéria orgânica, pH e tipo de solo.

ABSTRACT

COSTA, Anna Isabel Guido, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2015. **Behavior of fomesafen herbicide in soils with different physical and chemical characteristics.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-advisers: Antônio Augusto Neves e Antônio Alberto da Silva.

Knowledge of the interactions between the molecule of herbicide and the soil is essential for safe these recommendations from the agronomic and environmental point of view. Among the herbicides used in Brazil, fomesafen is one that deserves attention in weed control in beans and soybean crops. In this work was evaluated, using high-performance liquid chromatography, the sorption and desorption of fomesafen in ten Brazilian soils with different physical and chemical characteristics. In addition, an analytical method (solid-liquid extraction with low-temperature partitioning and analysis by high-performance liquid chromatography with a photodiode array detector (SLE/LTP-HPLC/DAD)) was developed to evaluate the persistence and mobility of herbicide, from the measurement information in the soil cultivated with beans under different planting systems. In determining the adsorption and desorption values adsorption coefficient of Freundlich (K_f) fomesafen obtained for the different soil ranged from 1.4 ± 0.1 to 9.6 ± 0.2 . The values of desorption coefficient of Freundlich (K_{fd}) of this herbicide were higher than those observed for their sorption in all soils. The correlations between the physical and chemical characteristics of soils and K_f and K_{fd} values for fomesafen were evaluated by principal component analysis. It was concluded that the correlation between chemical and physical characteristics of the soils with the sorption and desorption of fomesafen varied with the type of soil, can be different depending on the used data sets. The analytical method SLE/LTP-HPLC/DAD developed, presented recovery values $\geq 98.9\%$, repeatability with coefficients of variation $\leq 15\%$ and detection limit of 7.3 ug kg^{-1} . Fomesafen presented half-life values between 60 and 71 days in soil cultivated in no-tillage system is 99 a 114 days cultivated in conventional tillage. The mobility of fomesafen was moderate, being mainly influenced by organic matter content, pH and soil type.

INTRODUÇÃO GERAL

A importância dos agrotóxicos para o sistema agrícola é indiscutível, pois estes constituem parte dos insumos básicos utilizados na produção de alimentos. Dentre os agrotóxicos, a classe dos herbicidas representa a maior parte do consumo tanto no Brasil quanto no mundo.

O uso inadequado, sem critérios e a falta de conhecimento detalhado sobre estes agrotóxicos, suas ações e efeitos, podem acarretar a redução da qualidade do produto colhido, assim como dos próprios recursos naturais finitos que sustentam a produção, especialmente o solo e a água.

O solo é um dos primeiros compartimentos ambientais que pode receber diretamente os agrotóxicos. Desta forma, o estudo do comportamento dos herbicidas no solo e nos demais compartimentos ambientais se faz necessário para prever o potencial contaminante desses compostos e também o sucesso ou o fracasso do herbicida. Esta previsão pode ser influenciada por vários fatores incluindo sorção, movimentação e decomposição. A sorção e a dessorção vão afetar diretamente a mobilidade, a degradação, a persistência, a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas e, principalmente, a atividade agrônômica destes compostos. A sorção é um dos principais processos relacionados com as interações que ocorrem entre herbicidas e o solo.

Dentre os herbicidas recomendados para o controle de plantas daninhas, destaca-se o fomesafen. Herbicida seletivo do grupo éter difenílico, é indicado no controle das plantas infestantes de folhas largas tanto nas culturas do feijão, quanto nas de soja, em pós-emergência.

Poucas informações publicadas sobre o comportamento do fomesafen estão disponíveis na literatura. Além disso, a maioria das pesquisas não foi realizada em solos tropicais semelhantes aos brasileiros existindo, portanto, carência de informações para as nossas condições.

Na busca de conhecer melhor o comportamento do fomesafen nos solos brasileiros, para se fazer recomendações seguras desse herbicida do ponto de vista técnico e ambiental, este trabalho foi realizado.

No primeiro capítulo procurou-se avaliar a sorção e a dessorção do fomesafen em dez solos brasileiros, com diferentes características físicas e químicas, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência. O conhecimento dos valores dos coeficientes de sorção e dessorção é necessário para se prever o comportamento do herbicida

no solo quanto à sua eficiência agronômica e potencial contaminante.

Deste modo, no segundo capítulo, o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD) para a determinação do fomesafen em solos, foi desenvolvido. O método foi utilizado para avaliar a persistência e a mobilidade do fomesafen em diferentes solos e sob diferentes sistemas de cultivo.

CAPÍTULO 1

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

1.1. Introdução

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que regulamenta a Lei Federal nº 7082 de 11 de julho de 1989, agrotóxicos e afins são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 2002).

Popularmente chamados de defensivos agrícolas ou pesticidas, estes visam controlar seres vivos considerados indesejáveis em função da conservação de outros seres vivos, produtos ou do meio ambiente. Estes compostos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos, que interferem na atividade biológica normal dos seres vivos alvos de controle. O ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins (Brasil, 2002).

Os agrotóxicos por desempenharem papel fundamental na agricultura moderna, são compostos que são muito consumidos no Brasil e no mundo. Mundialmente, o consumo de agrotóxicos é de cerca de dois milhões de toneladas por ano: dos quais 45% é consumido somente pela Europa, 25% pelos EUA, e 25% pelo resto do mundo (De *et al.*, 2014). No Brasil, este consumo tem sido superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais anualmente. Expresso em quantidade de ingrediente ativo, são consumidas atualmente cerca de 500 mil toneladas no país durante o ano (IBAMA, 2014a). O ingrediente ativo mais vendido é o glifosato e seus sais (aproximadamente 186 mil toneladas), seguido pelo 2,4-D (37 mil toneladas) e atrazina (28 mil toneladas) (IBAMA, 2014c).

O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país, sendo mais usados nas regiões Centro-Oeste (cerca de 32%), Sul (24%) e Sudeste (23%) (IBAMA, 2014a). Na região Norte o consumo é, comparativamente, muito pequeno (cerca de 3%), enquanto na região Nordeste (aproximadamente 9%) (IBAMA, 2014a). Os estados que mais se destacam quanto à utilização de agrotóxicos são Mato Grosso (17,5% do total), São Paulo (15%), Paraná (12%), Rio Grande do Sul (10%), Goiás (9%) e Minas Gerais (6%) (IBAMA, 2014a).

Com relação à quantidade total de ingredientes ativos, as culturas agrícolas

brasileiras nas quais mais se aplicam agrotóxicos são: soja (47,2% do total), cana-de-açúcar (12,6%), milho (9,4%), algodão (9,3%), café (3,5%), feijão (2,8%), citros (2,3%) e outras (12,9%) (SINDAG, 2013).

Nas vendas de agrotóxicos e afins por classe de periculosidade ambiental, a participação percentual da Classe III (produto perigoso ao meio ambiente) é de cerca de 62% do total, seguida da Classe II (produto muito perigoso ao meio ambiente) com 31%, Classe IV (produto pouco perigoso ao meio ambiente) 6% e Classe I (produto altamente perigoso ao meio ambiente) aproximadamente 1% (IBAMA, 2014d).

Considerando as vendas por classe de uso, os herbicidas são os recordistas nas vendas mundiais com 47,5% do total, seguidos pelos inseticidas com 29,5%, fungicidas 17,5% e outros com apenas 5,5% (De *et al.*, 2014). No Brasil não é diferente, os herbicidas também são os recordistas de venda com 52,9% do total, atingindo US\$ 3,903 bilhões; seguidos pelos inseticidas com 26%, atingindo US\$ 4,892 bilhões; e fungicidas com 11,4%, atingindo US\$2,907 bilhões (SINDIVEG, 2015).

Os herbicidas são compostos utilizados para matar ou suprimir o crescimento de plantas invasoras específicas, que se não controladas, irão comprometer a produtividade das culturas e a qualidade dos produtos colhidos. Vários herbicidas são aplicados diretamente ao solo, principalmente os pré-emergentes (herbicidas aplicados antes da emergência de plantas daninhas), e grande parte dos aplicados em pós-emergência, por exemplo, também acabam chegando ao solo, direta ou indiretamente, fazendo do solo o principal receptor e acumulador desses compostos (Júnior e Regitano, 2009).

O destino dos herbicidas e seu comportamento no solo são influenciados por vários fatores incluindo sorção, movimentação e decomposição. A sorção e a dessorção afetam diretamente a mobilidade, a degradação, a persistência, a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas e, principalmente, a atividade destes compostos. A sorção refere-se à habilidade do solo de reter um agrotóxico ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. É um dos principais processos que se relaciona com as interações que ocorrem entre herbicidas e o solo (Guo *et al.*, 2003).

A intensidade da sorção e dessorção de um herbicida é influenciada pelas diversas propriedades do solo, incluindo a quantidade e a qualidade da matéria

orgânica, tipo e quantidade de argila, a capacidade de troca catiônica e o pH. Além disso, vários parâmetros físico-químicos do herbicida, tais como a solubilidade em água, o coeficiente de partição octanol/água e o valor de pK_a podem, também, afetar a sorção desses compostos aos colóides do solo (Shi *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2011).

Dentre os herbicidas de grande uso no Brasil se destaca o fomesafen (5-(2-cloro- α,α,α -trifluoro-*p*-toliloxi)-*N*-metilsulfonil-2-nitrobenzamida) (Figura 1.1). Este herbicida pertence ao grupo difenil éter, à classe toxicologia III (moderadamente tóxico), possui valor de pK_a (25 °C) de 2,83, massa molar de 438,76 g mol⁻¹, solubilidade em água (20 °C) de 50 mg L⁻¹, pressão de vapor (25 °C) de 4 x10⁻³ mPa e valor de log K_{ow} (coeficiente de partição octanol/água - pH 7 at 20 °C) igual a -1,2 (IUPAC, 2014). É recomendado para uso em pós-emergência no controle das plantas daninhas de folhas largas das culturas de feijão e de soja (Rodrigues e Almeida, 2011).

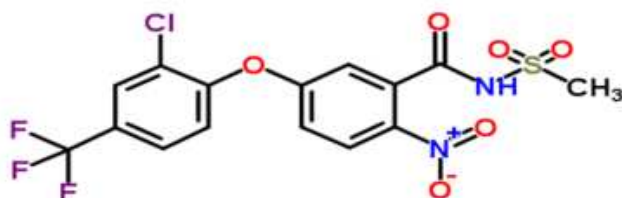


Figura 1.1. Estrutura química do fomesafen (IUPAC, 2014).

A sorção do fomesafen à superfície do colóide do solo, ou a proteção física dentro de agregados pode inibir a sua degradação, fazendo com que o herbicida fique biologicamente indisponível (Alexander, 1999). As moléculas de fomesafen que ficam presas dentro dos agregados tornam-se indisponíveis para a degradação até que o agregado seja quebrado, por exemplo, durante o preparo do solo para o cultivo. A baixa polaridade e solubilidade em água, em pH baixo permite ao fomesafen formar ligações hidrofóbicas com materiais lipofílicos (matéria orgânica). Já em altos valores de pH, a solubilidade e a biodisponibilidade do fomesafen são aumentadas (Weber, 1993).

Poucas informações publicadas sobre o comportamento do fomesafen estão disponíveis (Weber, 1993; Guo *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2013). Além disso, a maioria das pesquisas não foi realizada em solos tropicais semelhantes aos brasileiros existindo, portanto, carência de informações para as nossas condições.

Esta pesquisa teve como objetivo conhecer melhor o comportamento do

fomesafen em solos brasileiros com diferentes características físicas e químicas. Este conhecimento é condição essencial para se fazer recomendações seguras desse herbicida do ponto de vista técnico e ambiental. Para isto, a sorção e a dessorção do fomesafen foi avaliada em dez solos brasileiros utilizando cromatografia líquida de alta eficiência para a quantificação do herbicida.

1.2. Material e métodos

1.2.1. Coleta e tratamento das amostras de solo

A sorção e a dessorção do fomesafen foi avaliada em dez solos (Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo (incubado com calcário), Latossolo Vermelho Distroférico Argiloso, Latossolo Amarelo, Organossolo, Planossolo Háplico, Argissolo Vermelho-Amarelo Distroférico Latossólico, Neossolo Quartzarênico Órtico e Cambissolo) de diferentes localidades brasileiras sem histórico de aplicação do herbicida. Todas as amostras foram coletadas a uma profundidade de 0 a 20 cm, secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As características físicas e químicas dos solos são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Características físicas e químicas dos solos.

Solo	Código	MO ^a (%)	pH	P ^b	t ^c	T ^d	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
Argissolo Vermelho-Amarelo	S1	2,9	5,1	8,5	3,6	5,5	40,0	10,0	50,0
Latossolo Vermelho-Amarelo	S2	1,6	5,0	2,1	1,2	8,6	75,0	3,0	22,0
Latossolo Vermelho-Amarelo*	S3	1,7	5,8	1,8	2,3	7,5	75,0	3,0	22,0
Latossolo Vermelho Distroférico Argiloso	S4	3,4	5,1	-	1,0	3,3	47,0	14,0	39,0
Latossolo Amarelo	S5	2,2	6,3	9,6	4,2	5,5	28,0	1,0	72,0
Organossolo	S6	20,2	5,0	18,1	9,2	34,8	36,0	30,0	34,0
Planossolo Háplico	S7	1,1	5,6	3,2	0,8	2,3	9,0	4,0	87,0
Vermelho-Amarelo Distroférico Latossólico	S8	1,8	4,6	2,0	3,9	8,0	29,0	23,0	48,0
Neossolo Quartzarênico Órtico	S9	1,5	5,3	10,5	1,0	2,5	4,0	8,0	88,0
Cambissolo	S10	1,0	4,2	8,2	1,4	2,8	6,0	7,0	87,0

As análises foram realizadas no laboratório de Análises de Solos (Viçosa, MG), de acordo com o método da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997); *incubado com calcário; ^ateor de matéria orgânica; ^bfósforo (mg dm⁻³); ^ccapacidade de troca catiônica efetiva (cmol_c dm⁻³); ^dcapacidade de troca catiônica em pH = 7 (cmol_c dm⁻³).

1.2.2. Equipamentos e reagentes

O fomesafen foi identificado e quantificado nas amostras de solo utilizando um cromatógrafo a líquido modelo 1260 (Agilent Technologies, USA) equipado com detector de arranjo de diodos (DAD 1260), auto injetor (1260 ALS), coluna de fase reversa ZORBAX Eclipse Plus C18, 250 mm x 4,6 mm (d.i.) com partículas de 5 μm e uma coluna guarda de mesmo recheio (12,5 mm x 4,6 (d.i)).

Para o preparo das amostras e da fase móvel utilizou-se uma balança analítica (Sartorius BP 2215, Goettingen, Alemanha); mesa agitadora (Tecnal TE 420, São Paulo, Brasil); vórtex; centrífuga (Excelsa II, modelo 206 MP, Fanem, São Paulo, Brasil) e um sistema filtrante a vácuo para solventes (Supelco).

Os reagentes utilizados foram acetonitrila grau HPLC, hidróxido de sódio (97,0% m/m) e ácido acético (99,7% v/v) adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil); cloreto de cálcio diidratado (99,0 a 107,0% m/m) adquirido da Nuclear (Diadema, São Paulo, Brasil); água ultrapura e calcário dolomítico (PRNT - Poder Relativo de Neutralização Total = 96,0%).

A solução padrão estoque do princípio ativo, na concentração de 1000,0 mg L⁻¹, foi preparada pela solubilização do padrão de fomesafen (98,7% m/m) adquirido da Sigma – Aldrich (Seelze, Alemanha) em acetonitrila. A solução estoque foi diluída com uma solução aquosa de cloreto de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ para obter as soluções de trabalho. Estas soluções foram armazenadas em freezer à temperatura de -20 °C \pm 2 °C.

1.2.3. Condições cromatográficas

As condições cromatográficas otimizadas que permitiram uma eluição adequada do fomesafen em tempo relativamente curto (4,7 min) foram: fase móvel: solução ácido acético 0,01 mol L⁻¹ (pH = 3,88 – ajustado com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹); acetonitrila (50:50, v/v); vazão da fase móvel: 1,0 mL min⁻¹; temperatura da coluna: 25°C e volume de injeção 20,0 μL . As análises foram realizadas no comprimento de onda (λ) de 290 nm.

O fomesafen foi identificado por comparação do tempo de retenção do pico presente nos extratos aquosos das amostras com o tempo de retenção do padrão em solução aquosa de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. A quantificação foi feita empregando o método de padronização externa, no qual uma curva do padrão fomesafen em CaCl₂

(0,01 mol L⁻¹) nas concentrações de 0,02 a 3,0 mg L⁻¹ foi preparada. Um gráfico relacionando as áreas obtidas em função das diferentes concentrações do padrão foi construído.

1.2.4. Estudos de sorção e dessorção

O tempo de equilíbrio necessário para a sorção do fomesafen foi determinado pelo método *batch equilibrium* segundo a OECD, 2000. O método consiste em adicionar em tubos de polipropileno contendo 2,0 g de amostra de solos 10,0 mL de solução do herbicida a 1,0 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Estes tubos são agitados em mesa agitadora por diferentes intervalos de tempo (0,5; 1; 2; 3; 4; 8; 12; 16; 20; 24 h) em temperatura de 20 ± 2°C e centrifugados por 7 minutos à 2260 x g (3500 rpm). Parte do sobrenadante é filtrada em membrana MCE (Mixed Cellulose Esters) com porosidade de 0,45 µm para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD).

A sorção do fomesafen nas amostras de solo foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque nas concentrações de 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Destas soluções foram adicionados 10,0 mL em tubos contendo 2,0 g de solos. Em seguida, estes tubos foram agitados em mesa agitadora pelo tempo de equilíbrio determinado anteriormente e centrifugados por 7 minutos por 2260 x g. Parte do sobrenadante foi removida e filtrada em membrana MCE 0,45 µm para posterior análise por HPLC/DAD. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para os experimentos de dessorção, os sobrenadantes foram removidos dos tubos em que foram realizados os testes de sorção. Em seguida, 10,0 mL de solução de CaCl₂ a 0,01 mol L⁻¹ isenta do herbicida foi adicionada aos tubos. Após a adição desta solução, os tubos foram selados, agitados em vórtex durante 10 segundos e submetidos à agitação mecânica pelo mesmo tempo e à mesma temperatura no qual foram feitos os ensaios de sorção. Posteriormente os tubos foram centrifugados. O sobrenadante foi removido (1,5 mL), filtrado em membrana de 0,45 µm e analisado por HPLC/DAD.

1.2.5. Avaliação da confiabilidade do procedimento analítico

Para avaliar a confiabilidade do procedimento analítico empregado nos

estudos de sorção e dessorção, foi feita uma validação da técnica de análise HPLC/DAD, com relação aos parâmetros linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) e precisão instrumental.

Avaliou-se também a seletividade do método para os estudos de sorção dos dez solos e a estabilidade do herbicida em soluções de CaCl_2 durante o procedimento.

A linearidade da técnica foi determinada pela análise, em triplicata, de sete soluções de fomesafen em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações de $0,02$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica. Esses parâmetros são expressos por $3,3 \times (s/S)$ e $10 \times (s/S)$, respectivamente, em que s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Holler *et al.*, 2009).

A precisão instrumental foi medida pelas injeções repetitivas de um mesmo *vial*, seguida pela média dos valores da área do pico e determinação da estimativa do desvio padrão relativo (CV%) de todas as injeções. Nove injeções foram feitas, sendo três níveis de concentração ($0,02$; $1,22$ e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fomesafen em solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com três repetições cada um (ANVISA, 2003).

A seletividade do procedimento analítico foi avaliada comparando os cromatogramas dos sobrenadantes resultantes da agitação dos solos com $10,0 \text{ mL}$ de solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com o cromatograma de uma solução padrão de fomesafen a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar a estabilidade do fomesafen durante os estudos de sorção e a possibilidade de sorção do herbicida na superfície dos tubos de polipropileno, $10,0 \text{ mL}$ de soluções padrão do fomesafen em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações de $0,1$ e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ (4 repetições cada) foram submetidos ao procedimento dos ensaios de sorção, sem a presença do solo. As áreas obtidas nesses ensaios foram comparadas com as áreas das soluções padrão utilizadas no desenvolvimento do procedimento (nas mesmas concentrações). A comparação dos dados obtidos foi feita pela ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

1.2.6. Dados e análises estatísticas

Os dados cromatográficos foram adquiridos e gerenciados pelo *software*

EZchrom (Agilent Technologies).

No estudo de sorção, a concentração de herbicida que foi sorvida no solo (C_s), em mg kg^{-1} , foi calculada a partir da diferença entre a concentração da solução padrão que foi inicialmente adicionada ao solo (C_p), em mg L^{-1} , e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_{eq}), em mg L^{-1} .

A quantidade (mg kg^{-1}) de fomesafen que permaneceu sorvida no solo (C_s) depois da etapa de dessorção foi determinada pela diferença entre a quantidade (mg) de fomesafen no solo antes da etapa de dessorção e a quantidade (mg) na solução (C_{eq}) depois da etapa de dessorção para cada nível de concentração. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A partir dos valores de C_{eq} e de C_s (expressados em mg L^{-1} e mg kg^{-1} , respectivamente) obtidos dos estudos de sorção e dessorção, utilizou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_{eq}^{1/n}$) para a determinação do coeficiente de sorção (K_f) e de dessorção de Freundlich (K_{fd}). O parâmetro $1/n$ indica o grau de linearização, determinando a intensidade de sorção.

O índice de histerese (H) foi calculado dividindo-se os valores de $1/n$ obtidos no processo de sorção pelos valores de $1/n$ do processo de dessorção (Peruchi *et al.*, 2015).

Para avaliar os resultados dos experimentos de estabilidade do fomesafen foram realizadas análises de variância (ANOVA) com *post-hoc* teste de Tukey (ao nível de 95% de confiança) utilizando o *software Statistica* (versão 8, StatSoft Corp., Tulsa, EUA).

Para a avaliação da contribuição das características químicas e físicas dos solos na sorção e dessorção do fomesafen foi realizada análise de componentes principais (PCA). Esta análise possibilitou verificar a correlação entre as características químicas e físicas dos solos, e as variáveis K_f (coeficiente de sorção) e K_{fd} (coeficiente de dessorção) obtidas para o fomesafen. A PCA foi realizada utilizando o *software Statistica* (versão 8, StatSoft Corp., Tulsa, EUA).

1.3. Resultados e discussão

1.3.1. Avaliação da confiabilidade do procedimento analítico

A confiabilidade do procedimento analítico empregado nos estudos de sorção e dessorção foi avaliada a partir da validação da técnica de análise HPLC/DAD, com

relação aos parâmetros linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e precisão instrumental; pela seletividade do procedimento de sorção; e pela estabilidade do herbicida em soluções de CaCl_2 avaliada durante o procedimento.

Os resultados demonstraram linearidade adequada da técnica HPLC/DAD ($y = 2394x - 93118$) com coeficiente de determinação (R^2) de 0,99 na faixa de concentração de 20,0 a 3000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 1.2). Os limites de detecção e de quantificação foram de 4,9 e 14,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de CV nas concentrações de 0,02; 1,22 e 3,0 mg L^{-1} de fomesafen em solução aquosa de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} foram de 8,6; 0,8 e 0,5%, respectivamente, mostrando boa precisão instrumental.

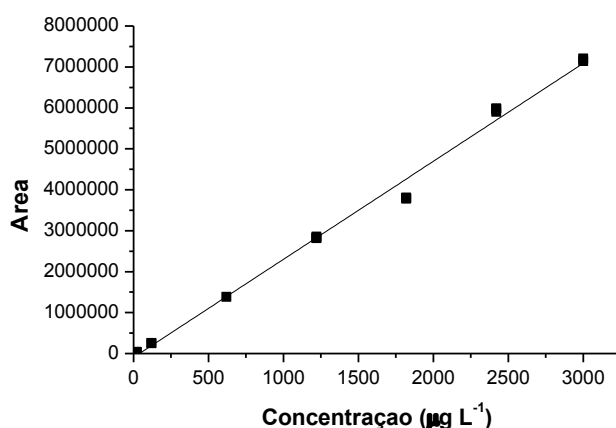


Figura 1.2. Curva analítica do fomesafen em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} .

Conforme apresentado na Figura 1.3, o método se mostrou seletivo, não sendo observado nenhum interferente com resposta no tempo de retenção do composto de interesse.

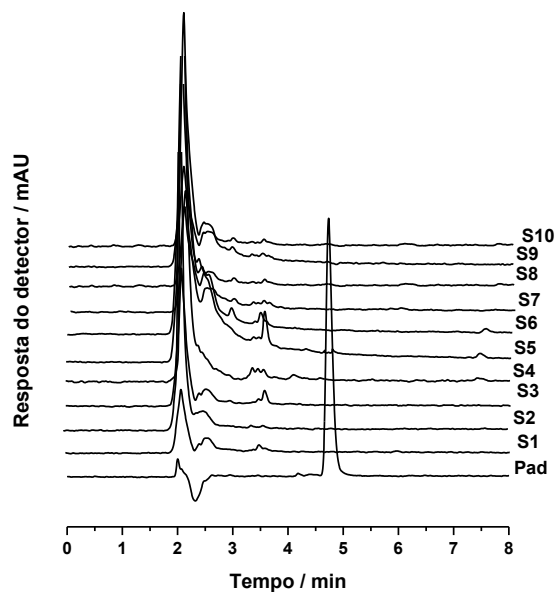


Figura 1.3. Cromatogramas dos sobrenadantes obtidos nos ensaios de sorção para cada solo isentos do herbicida (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9 e S10) e de uma solução padrão de fomesafen a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Pad), $t_R = 4,73$ min.

De acordo com a Figura 1.4, as áreas obtidas para cada padrão e respectiva amostra, foram estatisticamente iguais ao nível de 95% de confiança, mostrando que o fomesafen foi estável no meio, ao longo do procedimento analítico, sem sofrer sorção nas paredes dos tubos de polipropileno.

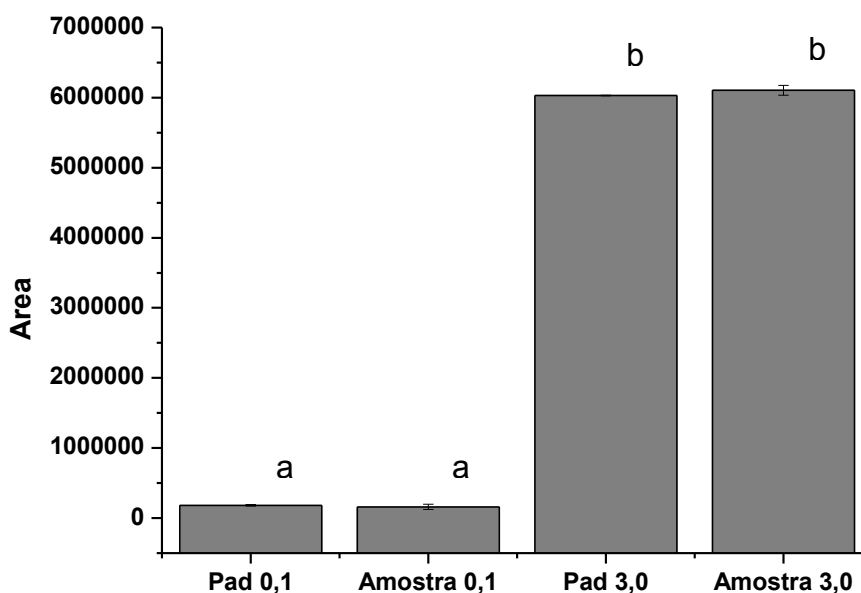


Figura 1.4. Comparação das áreas obtidas pelos padrões (Pad 0,1 e Pad 3,0 mg L⁻¹) e amostras (Amostra 0,1 e Amostra 3,0) utilizadas no experimento de estabilidade. Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey.

1.3.2. Sorção e dessorção do fomesafen

1.3.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio

Para que os estudos de sorção e dessorção pudessem ser realizados foi determinado o tempo necessário para alcançar o equilíbrio entre o herbicida em solução (C_{eq}) e o solo (C_s).

Na determinação do tempo de equilíbrio de sorção do herbicida observou-se um comportamento semelhante para a maioria dos solos. Na Figura 1.5 está representada a sorção do herbicida pelos solos em função do tempo. O tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio para este grupo de solos foi estimado em cerca de 8 h. O perfil das curvas indicou que a sorção foi rápida durante as primeiras horas, tendo alguns solos alcançado o equilíbrio com 4 h de contato. Em função das diferentes características dos solos investigados, optou-se por trabalhar nos ensaios de sorção e dessorção com o tempo de 12 horas para garantir que o equilíbrio fosse alcançado em todos os solos. Este tempo é maior que o relatado por Guo *et al.*, 2003, 3 horas e por Oliveira, 2011, 4 horas. Estes autores trabalharam com o fomesafen em solos chineses e solos brasileiros com características distintas, respectivamente.

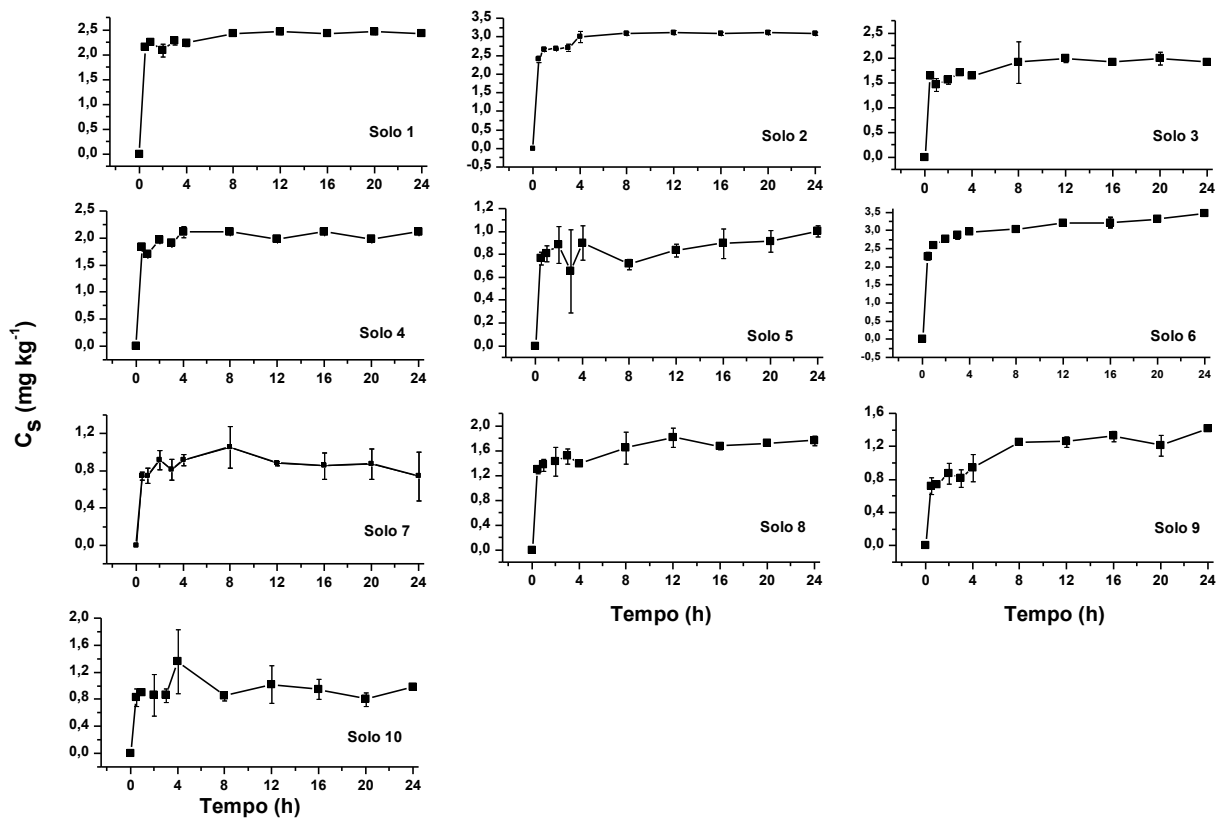


Figura 1.5. Determinação do tempo de equilíbrio do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo.

1.3.2.2. Isotermas de sorção

As isotermas de sorção do fomesafen para os solos são apresentadas na Figura 1.6. Os parâmetros das isotermas estão listados na Tabela 1.2. O modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados de sorção (com exceção do solo S10) com valores de coeficientes de determinação (R^2) variando entre 0,61 a 0,99.

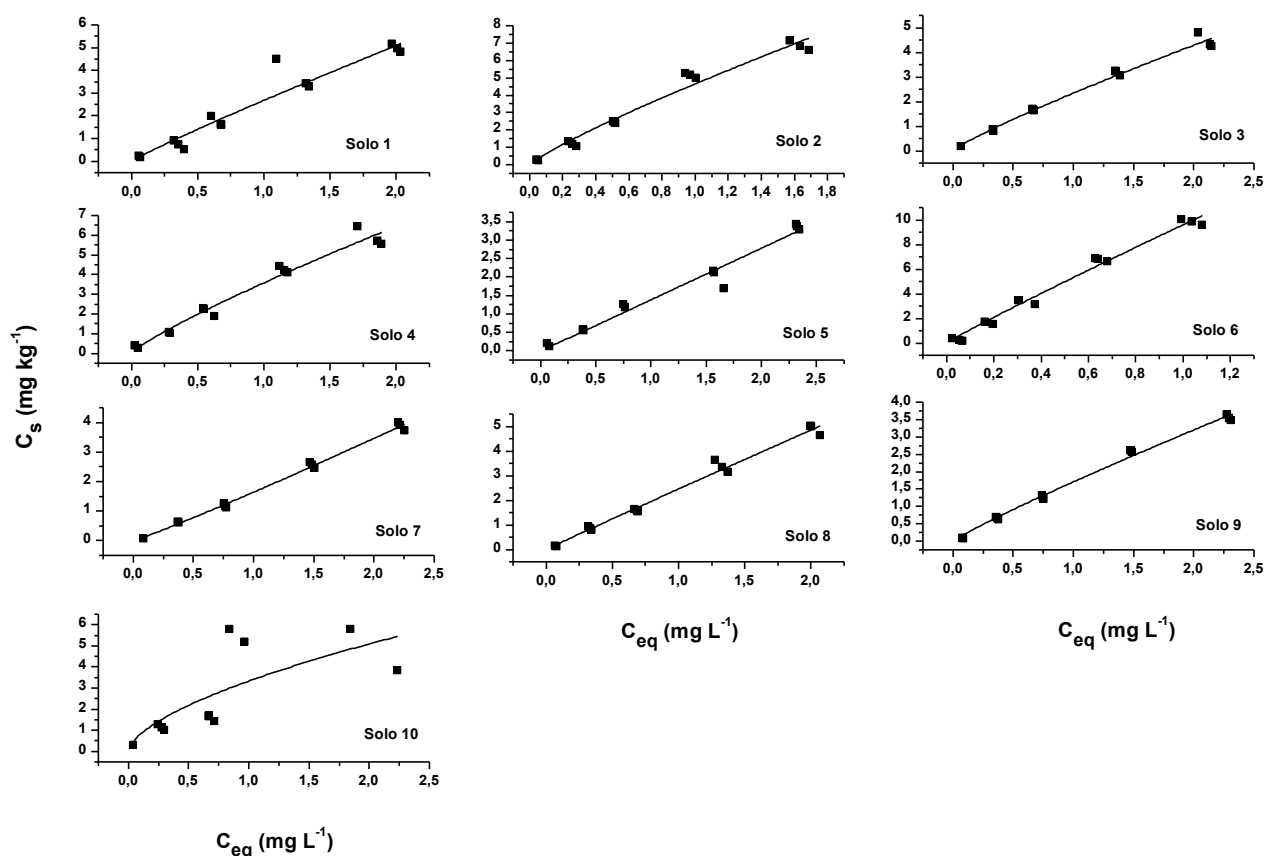


Figura 1.6. Isotermas de sorção do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo; C_{eq} – concentração de equilíbrio.

Tabela 1.2. Valores do coeficiente de Freundlich (K_f), coeficiente de linearidade ($1/n$) e coeficiente de determinação (R^2) para o estudo de sorção do fomesafen em diferentes solos.

Solo	K_f	$1/n$	R^2
S1	$2,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	0,93
S2	$4,6 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	0,97
S3	$2,3 \pm 0,1$	$0,87 \pm 0,04$	0,99
S4	$3,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	0,97
S5	$1,4 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	0,97
S6	$9,6 \pm 0,2$	$0,95 \pm 0,05$	0,98
S7	$1,64 \pm 0,04$	$1,08 \pm 0,03$	0,99
S8	$2,5 \pm 0,1$	$0,98 \pm 0,05$	0,99
S9	$1,71 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,03$	0,99
S10	$3,3 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,2$	0,61

S1: Argissolo Vermelho-Amarelo; S2: Latossolo Vermelho-Amarelo; S3: Latossolo Vermelho-Amarelo; S4: Latossolo Vermelho Distroférico Argiloso; S5: Latossolo Amarelo; S6: Organossolo; S7: Planossolo Háplico; S8: Vermelho-Amarelo Distroférico Latossólico; S9: Neossolo Quartzarênico Órtico; S10: Cambissolo.

Nas isotermas de Freundlich, quando o parâmetro $1/n$ for igual a um, as isotermas tornam-se lineares (tipo C). São do tipo L quando $1/n < 1$ e do tipo S quando $1/n > 1$ (Falone e Vieira, 2004). Os valores encontrados para o parâmetro $1/n$ (Tabela 1.2) mostraram que as isotermas de sorção do herbicida para os solos S1, S5, S6, e S8 podem ser classificadas como do tipo C, pois o valor está próximo da unidade. Esse tipo de isoterma corresponde a uma partição constante do soluto (herbicida) entre a solução e o adsorvente (solo), dando à curva um aspecto linear. Já os valores de $1/n$ para os solos S2, S3, S4, S9 e S10 indicaram isotermas do tipo L. Essas isotermas indicam diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração, delineando uma adsorção heterogênea onde os locais de alta energia são ocupados primeiro, seguido por adsorção em locais de baixa energia (Falone e Vieira, 2004; Sukul *et al.*, 2008). Weber, 1993b e Guo *et al.*, 2003 também obtiveram isotermas do tipo L em seus estudos de sorção do fomesafen em amostras de solos da Carolina do Norte, EUA e em amostras de solos chineses, respectivamente. Para o solo S7, a isoterma foi do tipo S.

A sorção de herbicidas pode ser influenciada pelas propriedades do solo, como matéria orgânica, textura e mineralogia e pH (Silva *et al.*, 2007). Isto indica que as distintas características físicas e químicas dos solos podem fazer com que a retenção de herbicidas possa ser diferente, influenciando na disponibilidade destes compostos na solução do solo. O controle das plantas daninhas e a lixiviação do herbicida para as camadas mais profundas estão diretamente relacionados com a disponibilidade do composto na solução do solo (Gerstl, 2000).

Os valores de K_f obtidos a partir das isotermas de sorção de Freundlich para os solos variaram de $1,4 \pm 0,1$ a $9,6 \pm 0,2$. Weber, 1993, Guo *et al.*, 2003 e Oliveira, 2011, obtiveram em seus estudos de sorção do fomesafen em diferentes amostras de solos, valores de K_f variando de 1,2 a 3,6, indicando similaridade entre alguns solos investigados.

O solo S6 (solo de maior teor de matéria orgânica) apresentou o maior valor de K_f ($9,6 \pm 0,2$) tendo, portanto, maior capacidade de sorver o herbicida em comparação aos demais solos, indicando que o fomesafen tende a se acumular mais neste solo.

Comparando a sorção do fomesafen entre os solos S1, S2, S4 e S6, que apresentam valores próximos de pH (pH próximo de 5,0) e teores diferentes de matéria orgânica, menor sorção (K_f $2,7 \pm 0,2$) foi observada no solo S1 que possui 2,9% de matéria orgânica e maior sorção para o S6 (K_f $9,6 \pm 0,2$) que possui teor de

matéria orgânica de 20,2%. Resultados semelhantes foram obtidos por Weber, 1993, que observou menor sorção do fomesafen em solos com menor teor de matéria orgânica para um mesmo valor de pH (2,0). Resultados estes, corroborados por Oliveira, 2011, que observou que em solos que apresentam pequenas diferenças entre os valores de pH, a matéria orgânica exerce maior influência na sorção do fomesafen. Esperava-se para esse conjunto de solos (S1, S2, S4 e S6) que o solo S2 apresentasse menor sorção, pelo motivo de possuir o menor teor de matéria orgânica (1,6%). Fato que não ocorreu. Essa discrepância pode ser justificada pelo maior teor de argila (75,0%) que o solo S2 possui em relação aos demais. Para este solo, pode-se dizer que a argila influenciou mais na sorção do herbicida do que a matéria orgânica.

Nos solos com teores de matéria orgânica próximos (solos S3, S8 e S9; e solos S7 e S10), os que possuem menores valores de pH (solo S8 e solo S10) foram os que obtiveram maiores valores de K_f (Tabela 1.2), mostrando que o pH exerce influência inversa na sorção, aumentando o valor de K_f com a diminuição do pH.

O solo S5, com valor de pH próximo da neutralidade apresentou o menor sorção ($K_f = 1,4$) em relação à todos os solos avaliados, podendo este ser o solo mais propício à lixiviação do fomesafen, devido à menor sorção.

1.3.2.3. Isotermas de dessorção

A dessorção representa o retorno da molécula do herbicida anteriormente sorvida para a solução do solo. A sua intensidade reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo (Silva *et al.*, 2007). As isotermas de dessorção do fomesafen para os solos são mostradas na Figura 1.7. Os parâmetros detalhados das isotermas estão listados na Tabela 1.3. O modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados de dessorção com valores de coeficientes de determinação (R^2) variando entre 0,80 a 0,98.

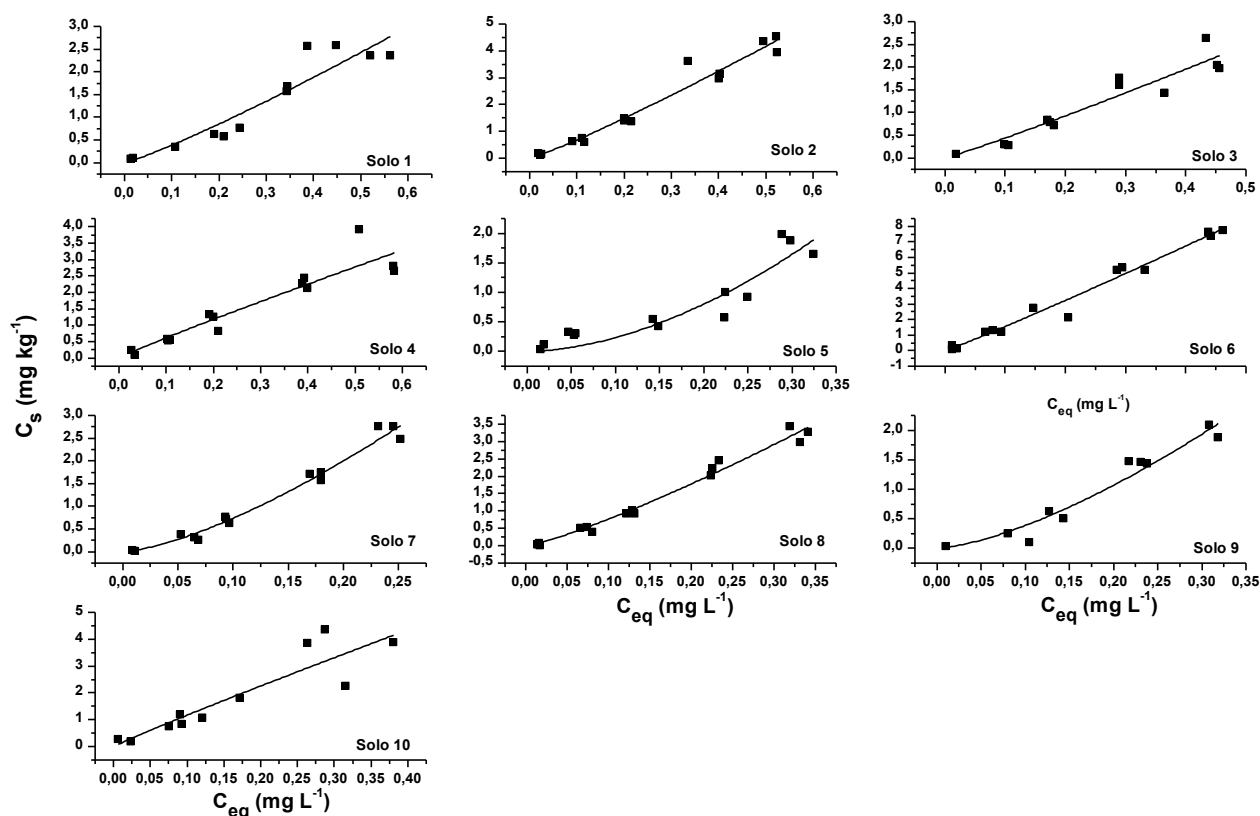


Figura 1.7. Isotermas de dessorção do fomesafen em diferentes solos, sendo: C_s – concentração do herbicida no solo; C_{eq} – concentração de equilíbrio.

Tabela 1.3. Valores do coeficiente de Freundlich (K_{fd}), coeficiente de linearidade ($1/n$) e coeficiente de determinação (R^2) para o estudo de dessorção e índice de histerese (H) do fomesafen em diferentes solos.

Solo	K_{fd}	$1/n$	R^2	H
S1	5,4±1,0	1,1±0,2	0,87	0,8
S2	9,1±0,9	1,1±0,1	0,96	0,8
S3	5,2±0,9	1,1±0,2	0,90	0,8
S4	5,3±0,7	0,9±0,1	0,88	0,9
S5	13,9±7,2	1,8±0,4	0,85	0,6
S6	17,8±1,4	1,1±0,1	0,97	0,9
S7	20,2±3,1	1,4±0,1	0,98	0,7
S8	12,6±1,3	1,2±0,1	0,98	0,8
S9	11,26±2,92	1,5±0,2	0,94	0,6
S10	10,3±3,1	0,9±0,2	0,80	0,6

S1: Argissolo Vermelho-Amarelo; S2: Latossolo Vermelho-Amarelo; S3: Latossolo Vermelho-Amarelo; S4: Latossolo Vermelho Distroférico Argiloso; S5: Latossolo Amarelo; S6: Organossolo; S7: Planossolo Háplico; S8: Vermelho-Amarelo Distroférico Latossólico; S9: Neossolo Quartzarênico Órtico; S10: Cambissolo.

Os valores de K_{fd} de dessorção (Tabela 1.3) foram maiores que os obtidos para sorção (Tabela 1.2) em todos os solos avaliados, indicando uma menor capacidade de dessorção e, assim, a baixa mobilidade do fomesafen no solo. Oliveira, 2011, trabalhando com o fomesafen em solos distintos, também obteve valores de K_{fd} de dessorção maiores que os valores de K_f de sorção. Essa diferença entre as constantes indica que a dessorção ocorreu em menor taxa do que a sorção.

A permanência do herbicida sorvido origina o fenômeno denominado histerese (H) verificada na maioria dos herbicidas em solos. O grau de histerese pode ser avaliado pelo coeficiente de histerese (H) (Barriuso *et al.*, 1994). Em geral, histerese positiva é indicada por um índice H inferior à unidade, e a ausência de histerese é indicada por H entre 0,7 e 1,0 (Barriuso *et al.*, 1994). Logo, uma histerese positiva foi indicada para os solos S5, S9 e S10, pois estes possuem índices de histerese menores que 0,7. Para os demais solos, com o índice H entre 0,7 e 1,0, a histerese não pôde ser confirmada.

A avaliação da dessorção dos herbicidas é muito importante, pois determina a taxa de liberação e o potencial de mobilidade desses compostos nos solos. Os herbicidas com menor taxa de dessorção podem apresentar maior risco para as culturas em sucessão (Liu *et al.*, 2010).

1.3.2.4. Análise de componentes principais (PCA)

Numa tentativa de investigar a contribuição das características químicas e físicas dos solos na sorção e dessorção do fomesafen, foi realizada a análise de componentes principais (PCA).

A análise de componentes principais é uma técnica geralmente utilizada para reduzir a dimensão de um conjunto de dados através da produção de reduzido número de variáveis independentes sem perder a maior parte da informação dos dados (Vryzas *et al.*, 2007). Portanto, a PCA é especialmente útil em análises que envolvem grande número de observações descritas por um grande número de variáveis. Neste trabalho foram empregadas 10 amostras de solos descritas por 10 variáveis (teor de matéria orgânica, pH, P, t, T, argila, silte, areia, K_f e K_{fd}).

Na Tabela 1.4 é apresentado o resultado dos autovalores (número de variáveis originais representado por cada componente) de cada componente principal, bem como a porcentagem de variância explicada por cada componente, e também a variância acumulada pelas mesmas para a análise de componentes

principais. Como se pode observar, os dois primeiros autovalores explicaram juntos cerca de 76,2% (medida de ajuste do modelo à análise de dados) das variações das medidas originais. O critério utilizado para a escolha do número de componentes que corresponderiam às variáveis originais foi o critério de Jolliffe, que inclui as componentes que conseguem sintetizar uma variância acumulada acima de 70,0% (Yong e Pearce, 2013). Portanto, os dados foram resumidos pelas duas primeiras componentes principais (Fator 1 e Fator 2), sendo a primeira componente principal responsável pela explicação de 50,7% da variância dos dados e a segunda componente por 25,5%.

Tabela 1.4. Autovalores e percentual da variância explicada de cada componente.

Número de componentes	Autovalores			
	Extração dos componentes principais			
	Autovalores	% da variância explicada	Autovalores acumulados	% da variância explicada acumulada
1	5,1	50,7	5,1	50,7
2	2,5	25,5	7,6	76,2
3	1,3	13,1	8,9	89,3
4	0,5	5,4	9,5	94,7
5	0,3	3,6	9,8	98,3
6	0,1	1,3	10,0	99,6
7	0,03	0,3	10,0	99,9

A Figura 1.8 mostra o círculo de correlação, com a nuvem de variáveis (*loadings*) para a PCA. Para a primeira componente principal (Fator 1), pode-se observar que as variáveis K_f , MO, T, e t, estão bem sobrepostas umas às outras, mostrando forte correlação entre elas e apresentando uma grande contribuição negativa à essa componente.

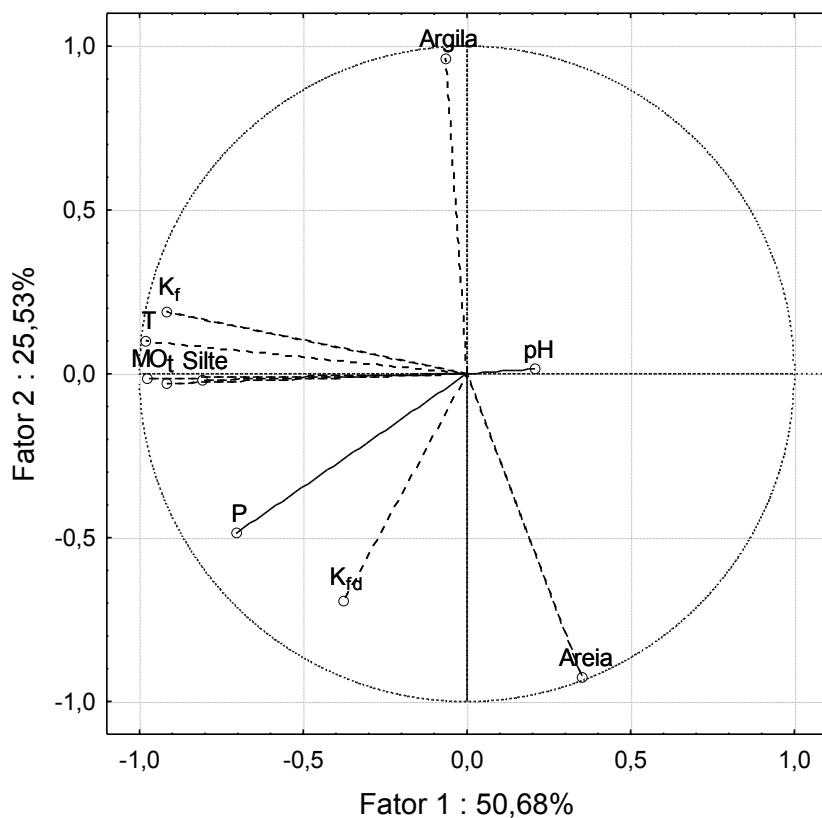


Figura 1.8. Gráfico de distribuição das variáveis (*loadings*) na análise de componentes principais.

Em relação à segunda componente principal (Fator 2), as variáveis K_{fd} , teor de areia e quantidade de P dos solos tiveram contribuição negativa à essa componente, e o teor de argila, contribuição positiva.

Analisando o gráfico dos *scores* (Figura 1.9), o solo S6, contribuiu de maneira muito acentuada para a primeira componente principal (Fator 1), pois apresenta valores de K_f , MO, t e T superiores aos demais.

Os demais solos foram agrupados de acordo com a segunda componente principal (Fator 2). Os solos S2, S3 e S4, tiveram contribuição positiva à segunda componente, enquanto S5, S7, S9 e S10, tiveram contribuição negativa. Os solos S1 e S8 tiveram pouca contribuição por estarem próximos de zero.

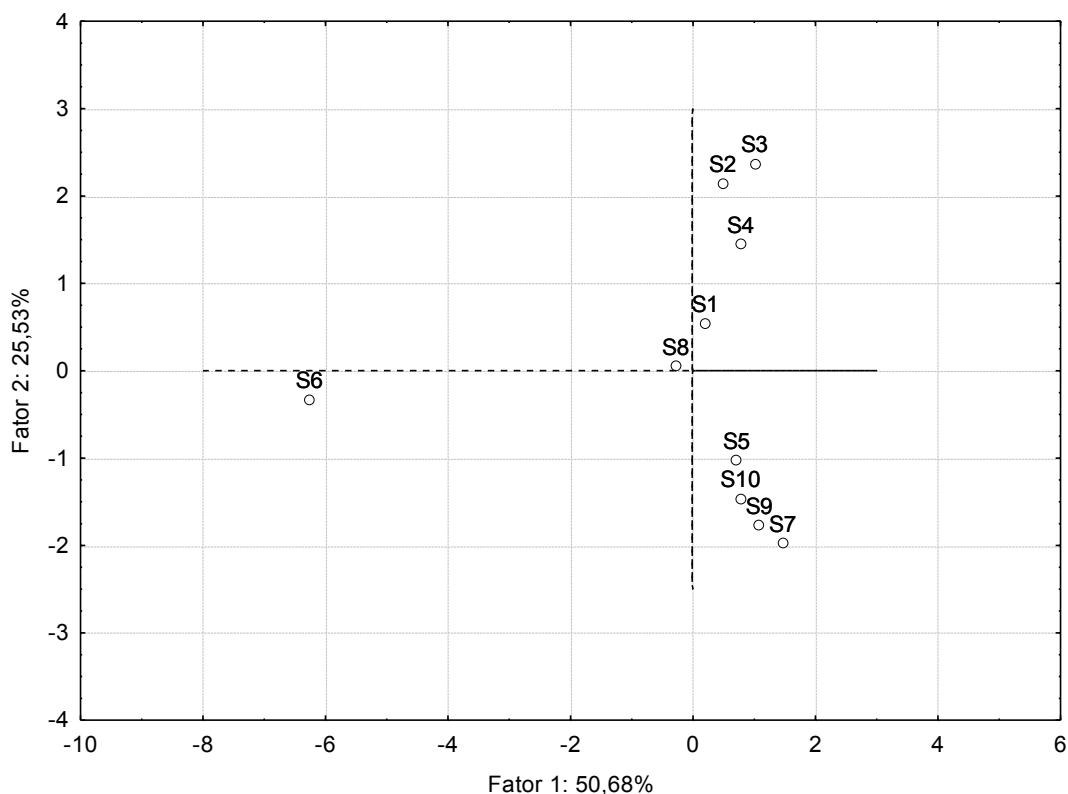


Figura 1.9. Gráfico de distribuição das amostras (scores) na análise de componentes principais.

Esses agrupamentos, portanto, permitiram classificar os solos em função do teor de areia, k_{fd} e argila (e P, com menor contribuição), sendo S2, S3 e S4 com maiores teores de argila e menores teores de areia e valores de K_{fd} , ou seja apresentam maior mobilidade do fomesafen por terem menores valores de K_{fd} . Já para o grupo formado pelos solos S5, S7, S9 e S10, a situação é inversa, mostrando que nestes solos o fomesafen pode ser mais persistente.

A influência acentuada do solo S6 sobre a primeira componente principal devido a valores extremos de MO e T, pode ter causado uma distorção nessa componente. Por esse motivo, foi então realizada uma segunda análise de componentes principais, excluindo-se o solo S6 do conjunto de amostras.

Na Tabela 1.5 é apresentado o resultado dos autovalores, bem como a porcentagem de variância explicada por cada componente, e também a variância acumulada pelas mesmas para a segunda análise de componentes principais.

Como se pode observar, os três primeiros autovalores representam cerca de 76,5% das variações das medidas originais. Portanto, os dados foram resumidos pelas três primeiras componentes principais (Fator 1, Fator 2 e Fator 3), sendo a

primeira componente responsável pela explicação de 41% da variância dos dados, a segunda por 19,9% e a terceira por 15,7%.

Tabela 1.5. Autovalores e percentual da variância explicada de cada componente.

Número de componentes	Autovalores			
	Extração dos componentes principais			
	Autovalores	% da variância explicada	Autovalores acumulados	% da variância explicada acumulada
1	4,1	41,0	4,1	41,0
2	2,0	19,9	6,1	60,8
3	1,6	15,7	7,6	76,5
4	1,2	11,6	8,8	88,1
5	0,8	8,5	9,7	96,6
6	0,2	2,5	9,9	99,1
7	0,1	0,8	10,0	99,9

Para a segunda análise de componentes principais foi obtido gráficos diferentes em relação à primeira análise (Figura 1.10 e 1.11). Observa-se que a exclusão da amostra S6 permitiu uma melhor distribuição das variáveis nas componentes (Figura 1.10).

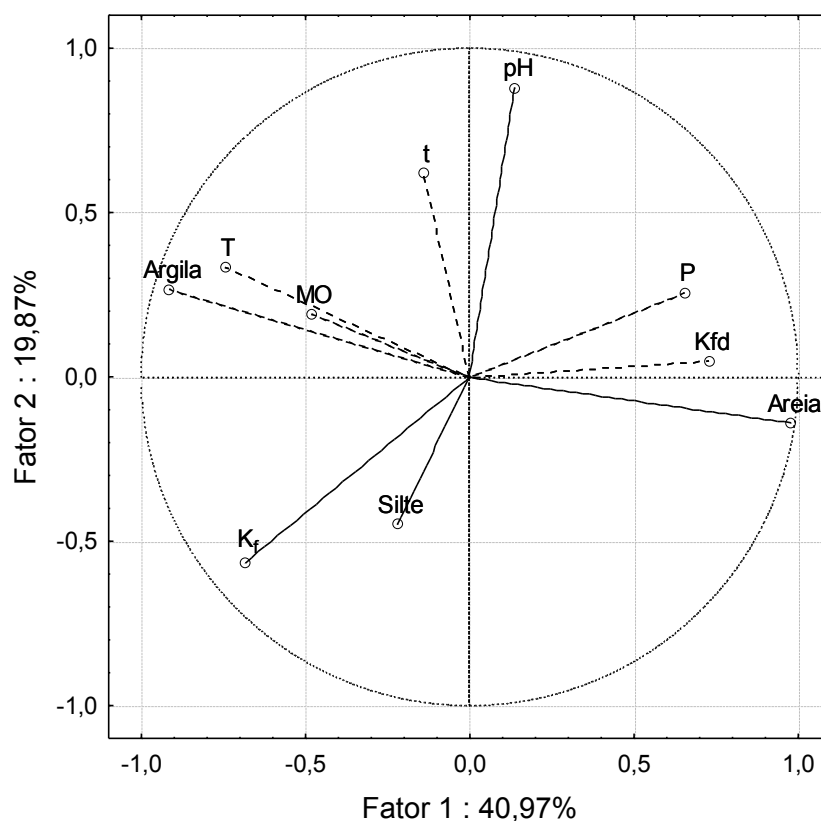


Figura 1.10. Gráfico de distribuição das variáveis (*loadings*) na análise de componentes principais (Fator 1 x fator 2).

De acordo com a Figura 1.10 observa-se que para a primeira componente principal (Fator 1) as variáveis P, K_{fd} e areia contribuíram de maneira positiva à essa componente, enquanto K_f, argila, T e com menor importância, MO contribuíram de maneira negativa. Essa componente parece explicar a capacidade de sorção dos solos por ter agrupado no mesmo hemisfério (negativo) as variáveis que estão diretamente correlacionadas com a sorção. Quanto mais negativa essa componente, maior a sorção do fomesafen. Paradoxalmente menor a histerese, explicada pelo menor K_{fd}.

Em relação à segunda componente principal (Fator 2), as variáveis pH e t tiveram contribuição positiva à essa componente, e as variáveis K_f e silte em menor importância, contribuição negativa. Por estarem situadas em hemisférios opostos, as variáveis K_f e pH se correlacionaram de maneira negativa (maiores valores de K_f, menores valores de pH). Essa correlação negativa entre essas variáveis é de se esperar. Pelo fato do fomesafen se apresentar na sua forma aniônica (pK_a cerca de 2,8) na faixa de pH (4,2 a 6,3) dos solos avaliados, esse resultado sugere que o aumento do pH altere as cargas na superfície dos colóides do solo (tais como

desprotonação de grupos carboxílicos, ou da superfície de argilas do tipo 1:1 dependendo do valor do ponto de carga zero (PCZ) das mesmas), aumentando a repulsão eletrostática em relação ao fomesafen.

Analisando o gráfico dos scores (Figura 1.11), observa-se que o conjunto de solos S5, S7, S9 e S10, contribuiu de maneira positiva em relação à primeira componente principal (Fator 1), enquanto o conjunto S2, S3 e S4 contribuiu de maneira negativa. Os solos S1 e S8 tiveram pouca representatividade por estarem próximos de zero.

Em relação à segunda componente principal (Fator 2), os solos S3 e S5 contribuíram positivamente e os solos S4 e S10 negativamente. Os demais solos não tiveram representatividade nesta componente por estarem próximos de zero.

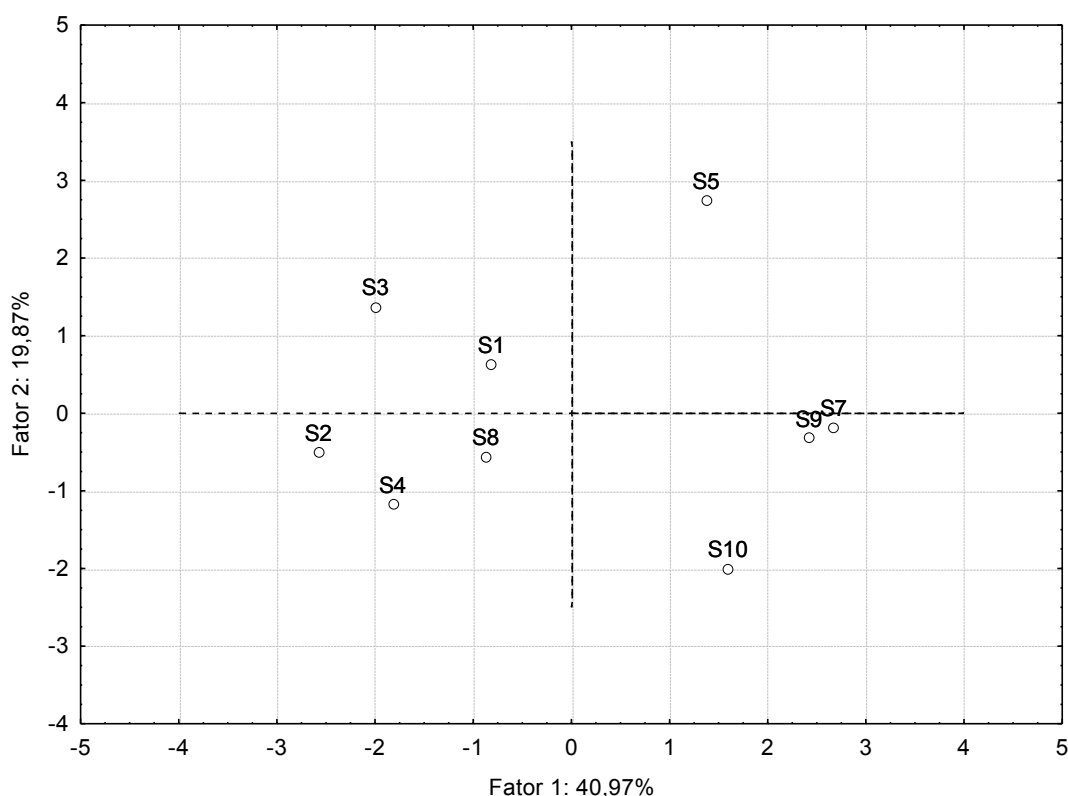


Figura 1.11. Gráfico de distribuição das amostras (scores) na análise de componentes principais.

Esses agrupamentos, portanto, permitiram classificar os solos, de acordo com a primeira componente, em solos com maior capacidade de sorção (S2, S3 e S4), por situarem no hemisfério negativo juntamente com as variáveis correlacionadas com a sorção; e em solos com menor capacidade de sorção (S5, S7, S9 e S10), por

situarem no hemisfério oposto (positivo).

Em relação à segunda componente principal, os solos foram agrupados de forma que solos com valores de K_f maiores (S4 e S10) localizaram-se em hemisfério oposto em relação aos solos com valores de pH maiores, mostrando a correlação negativa entre K_f e pH.

Na Figura 1.12 é apresentado o gráfico de distribuição das variáveis do Fator 1 x Fator 3. Observa-se que as variáveis K_f e K_{fd} não tiveram representatividade em relação ao Fator 3. Dessa forma, pode-se dizer que o Fator 3 não explica a influência de nenhuma variável sob a sorção e a dessorção do fomesafen nas amostras de solos avaliadas.

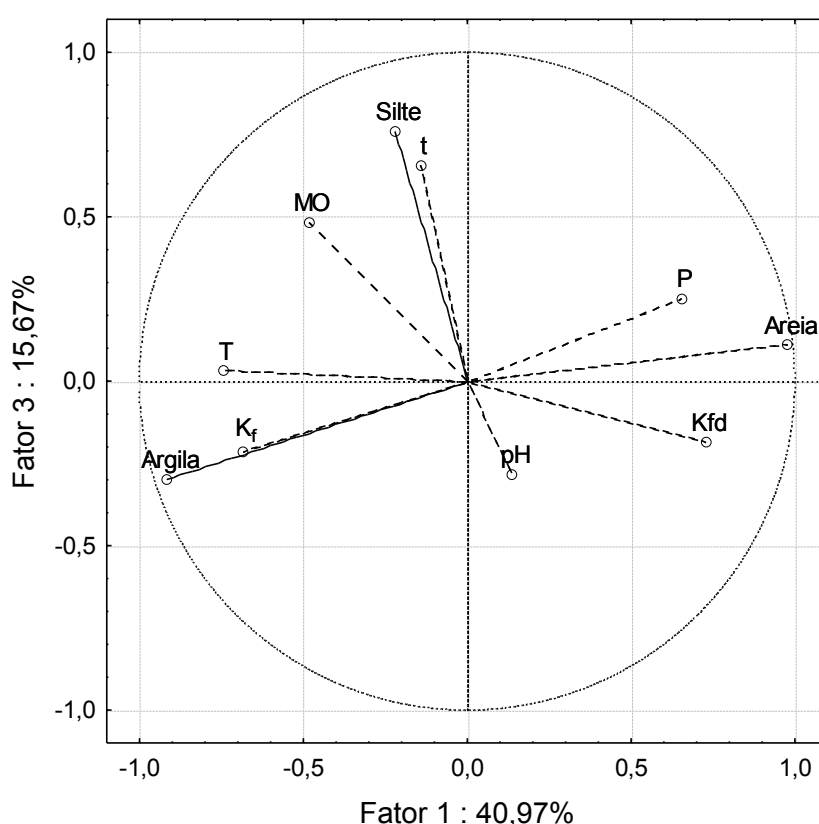


Figura 1.12. Gráfico de distribuição das variáveis (*loadings*) na análise de componentes principais (Fator 1 x Fator 3).

1.4. Conclusão

A sorção e a dessorção do fomesafen foi avaliada nos dez solos brasileiros a partir da determinação dos coeficientes de sorção (K_f) e de dessorção (K_{fd}) de Freundlich. Os valores de K_{fd} desse herbicida foram maiores que os observados

para a sua sorção em todos os solos avaliados, indicando menor capacidade de dessorção, o que pode contribuir para maior persistência e menor mobilidade desse herbicida nos solos analisados.

A análise de componentes principais mostrou que a seleção do conjunto de amostras interfere de maneira acentuada no tipo de resultado que é obtido. As correlações entre as características físicas e químicas dos solos com a sorção e a dessorção do fomesafen variaram com o tipo de solo, podendo ser diferentes dependendo do conjunto de dados utilizados.

1.5. Referências Bibliográficas

Alexander, M. **Biodegradation and Bioremediation**. San Diego: Academic. 1999

ANVISA. **Portaria nº. 238, de 31 de março de 2003**. 2003.

Barriuso, E.; Laird, D. A.; Koskinen, W. C. e Dowdy, R. H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v.58, p.1632-1638. 1994.

Brasil. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que regulamenta a Lei Federal nº 7082 de 11 de julho de 1989**. 2002.

De, A.; Bose, R.; Kumar, A. e Mozumdar, S. Worldwide Pesticide Use. In: A. De, R. Bose, *et al* (Ed.). **Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles**: Springer Briefs in Molecular Science, 2014.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de Solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 1997. 212 p.

Falone, S. Z. e Vieira, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em Turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Química Nova**, v.27, n.6, p.849-854. 2004.

Gerstl, Z. An update on the Koc concept in regard to regional scale management. **Crop Protection**, v.19, n.643-648. 2000.

Guo, J.; Zhu, G.; Shi, J. e Sun, J. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in chinese soils. **Water, Air, Soil Pollution**, v.148, p.77-85. 2003.

Holler, F. J.; Skoog, D. A. e Crouch, S. R. **Princípios de análise instrumental**: BOOKMAN COMPANHIA ED. 2009

IBAMA. **Vendas de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2013**. 2014a.

IBAMA. **Os 10 ingredientes ativos mais vendidos - 2013**. 2014c.

IBAMA. **Vendas de agrotóxicos e afins por classe de periculosidade ambiental - 2013**. 2014d.

IUPAC. **The PPDB: Pesticide Properties Database**. 2014.
<<http://www.sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/355.htm>>. 16 outubro 2014.

Júnior, R. S. O. e Regitano, J. B. Dinâmica de pesticida no solo. In: V. F. Melo e L. R. F. Alleoni (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG, 2009.

Liu, Y.; Xu, Z.; Wu, X.; Gui, W. e Zhu, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.462–468. 2010.

OECD. **Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method**. p.106. 2000

Oliveira, V. D. S. D. **Dinâmica do fomesafen no solo e impacto de tiametoxam e fomesafen sobre três espécies de macrófitas aquáticas**. (Tese). Doutorado em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011. 102 p.

Peruchi, L. M.; Fostier, A. H. e Rath, S. Sorption of norfloxacin in soils: analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**, v.119, p.310–317. 2015.

Rodrigues, B. N. e Almeida, F. S. **Guia de Herbicidas**. Londrina, PR: Ed. dos autores. 2011. 697 p.

Shi, B.; Zhuang, X.; Yan, X.; Lu, J. e Tang, H. Adsorption of atrazine by natural organic matter and surfactant dispersed carbon nanotubes. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.8, p.1195–1202. 2010.

Silva, A. A.; Vivian, R. e Oliveira Jr., R. S. O. Herbicidas: Comportamento no solo. In: A. A. Silva e J. F. Silva (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: UFV, 2007.

Silva, G. R.; D'Antonino, L.; Faustino, L. A.; Silva, A. A.; Ferreira, F. A. e Texeira, C. C. Sorption of fomesafen in Brazilian soils. **Planta Daninha**, v.31, p.971-977. 2013.

SINDAG. **Investimento em tecnologia produziu safra recorde, afirmam Andef e Sindag**. 2013.

SINDIVEG. **Vendas de defensivos agrícolas por classes - 2010/2014**. 2015.

Sukul, P.; Lamshöft, M.; Zühlke, S. e Spiteller, M. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. **Chemosphere**, v.73, p.1344–1350. 2008.

Vryzas, Z.; Papadopoulou-Mourkidou, E.; Soulios, G. e Prodromou, K. Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. **European Journal of Soil Science**, v.58, p.1186–1199. 2007.

Weber, J. B. Ionization and sorption of Fomesafen and Atrazine by soils and soil Constituents. **Pest Management Science**, v.39, p.31-38. 1993.

Wu, C.; Zhang, S.; Nie, G.; Zhang, Z. e Wang, J. Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. **Journal of Environmental Sciences**, v.23, n.9, p.1524–1532. 2011.

Yong, A. G. e Pearce, S. A beginner's guide to factor analysis: focusing on exploratory factor analysis. **Tutorials in Quantitative Methods for Psychology** v.9, n.2, p.79-94. 2013.

CAPÍTULO 2

PERSISTÊNCIA E MOBILIDADE DO HERBICIDA FOMESAFEN EM SOLOS CULTIVADOS COM FEIJÃO EMPREGANDO SLE/LTP-HPLC/DAD

2.1. Introdução

O agronegócio é hoje a principal atividade econômica brasileira, respondendo por 22,1% do produto interno bruto (PIB) (CEPEA, 2012). Neste contexto, se destaca a produção brasileira de grãos que na safra de 2013/2014 foi estimada em 196,5 milhões de toneladas. Com uma produção de 3,2 milhões de toneladas, a cultura do feijão ocupa o 5º lugar em importância no país (CONAB, 2013).

Um dos componentes importantes nos custos da produção de todas as culturas refere-se aos gastos com o controle e manejo das plantas daninhas. Além dessas plantas reduzirem a produtividade da cultura, podem ainda dificultar ou inviabilizar a colheita. Por esse motivo, a redução na produtividade devido à interferência das plantas daninhas no caso específico da cultura do feijão, por exemplo, pode ser de até 75,0% (Kozłowski *et al.*, 2002; Jakelaitis *et al.*, 2006).

O manejo das plantas daninhas inclui medidas preventivas e controle mecânico ou químico. O controle químico é o mais recomendado atualmente, utilizando agrotóxicos da classe dos herbicidas. De modo geral, é o mais barato e tem maior flexibilidade (EMBRAPA, 2005).

Os herbicidas são recordistas nas vendas mundiais de agrotóxicos com 47,5% do total, seguidos pelos inseticidas com 29,5%, fungicidas 17,5% e outros com apenas 5,5% (De *et al.*, 2014). No Brasil não é diferente, os herbicidas também são os recordistas de venda com 52,9% do total, atingindo US\$ 3,903 bilhões; seguidos pelos inseticidas com 26%, atingindo US\$ 4,892 bilhões; e fungicidas com 11,4%, atingindo US\$2,907 bilhões (SINDIVEG, 2015).

A importância destes compostos para o sistema agrícola é indiscutível. Mas é fundamental a utilização adequada destes para que seja preservada a qualidade não só do produto colhido, mas também dos próprios recursos naturais que sustentam a produção, especialmente o solo e a água. Após a aplicação, os herbicidas acabam chegando ao solo, direta ou indiretamente. Dessa forma, o solo atua como “depósito final” dos agrotóxicos (Júnior e Regitano, 2009).

Informações sobre as interações dos herbicidas com o solo é essencial para garantir a eficiência no controle das plantas daninhas e na sustentabilidade ambiental. Desta forma, o estudo do comportamento dos herbicidas no solo e nos demais compartimentos ambientais se faz necessário para prever o potencial contaminante desses compostos. Esta previsão pode se basear em duas

características importantes de um herbicida: persistência e mobilidade.

A mobilidade ou lixiviação refere-se ao movimento descendente dos herbicidas em solução ao longo do perfil do solo, sendo sua intensidade dependente das características físico-químicas do produto e das características do solo e do clima (Inoue *et al.*, 2003). Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácido fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros (Oliveira *et al.*, 2001).

A persistência de um herbicida no solo pode ser definida como o intervalo de tempo em que o produto fica ativo ou simplesmente permanece nesse ambiente (Klingman e Ashton, 1975). Ela é bastante variável, pois muitos herbicidas se degradam em apenas alguns dias, enquanto outros podem persistir por vários meses ou anos. O herbicida ideal deve permanecer no ambiente o tempo suficiente para controlar as plantas daninhas e depois se dissipar completamente, evitando possíveis contaminações do ambiente e injúrias às culturas subsequentes (Cobucci *et al.*, 1997).

O tempo de permanência de um herbicida no ambiente relaciona-se à capacidade de sorção do solo, ao balanço hídrico, ao transporte de solutos e à sua taxa de degradação. Além disso, a persistência é também dependente de outros fatores: solo (teor de carbono orgânico, pH e textura), população de microrganismos, ambiente (temperatura e precipitação) e práticas culturais (sistemas de plantio e doses aplicadas) (Silva *et al.*, 2007).

A persistência de um composto no ambiente é normalmente medida, pela meia-vida, que é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do herbicida aplicado (Silva *et al.*, 2007).

Herbicidas que apresentam meia-vida longa no solo podem impedir o cultivo de culturas que apresentam alta suscetibilidade a esses. Além disso, podem contaminar águas subterrâneas quando apresentam baixa sorção ao solo (Silva *et al.*, 2007).

Contudo, a mobilidade e a persistência de um herbicida são dependentes das características físico-químicas do solo, das interações deste com o herbicida, associadas às condições climáticas. A maioria das informações disponíveis sobre essas características provém de pesquisas realizadas em regiões de clima temperado ou subtropical. Este fato justifica a importância desses estudos em

regiões sob condições de clima tropical. Essas pesquisas podem garantir a eficiência no controle das plantas daninhas e a sustentabilidade dos solos agrícolas e demais compartimentos ambientais (Silva *et al.*, 2007).

Dentre os herbicidas recomendados para o controle de plantas daninhas, destaca-se o fomesafen (Figura 2.1). Herbicida seletivo do grupo difenil éter, é indicado no controle das plantas infestantes de folhas largas tanto nas culturas do feijão, quanto nas de soja, em pós-emergência. Seu mecanismo de ação está relacionado com a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que atua na oxidação do protoporfirinogênio à protoporfirina IX (precursores da clorofila) (Rodrigues e Almeida, 2011). As principais propriedades físico-químicas do fomesafen estão listadas na Tabela 2.1.

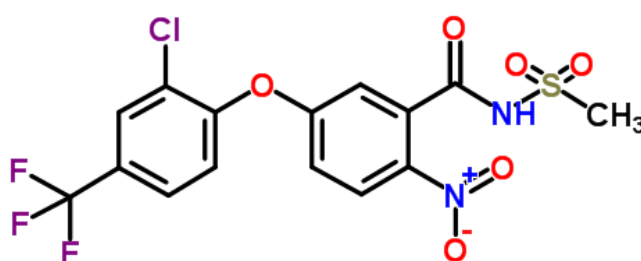


Figura 2.1. Estrutura química do herbicida (5-(2-cloro- α,α,α -trifluoro-*p*-toliloxo)-*N*-metilsulfonil-2-nitrobenzamida) (IUPAC, 2014).

Tabela 2.1. Principais propriedades físicas e químicas do fomesafen (IUPAC, 2014).

Propriedades físicas e químicas	Fomesafen
pK _a (25 °C)	2,8
Massa molar	438,8 g mol ⁻¹
Solubilidade em água (20 °C)	50,0 mg L ⁻¹
Pressão de vapor (25 °C)	4,0 x10 ⁻³ mPa
log K _{ow} ^a (pH 7,0 a 20 °C)	1,2
DT ₅₀ ^b	59-112 dias

^aCoefficiente de partição octanol/água; ^bTempo de dissipação.

Comparado com outros herbicidas do grupo químico éter difenílico, o fomesafen é o que possui maior tempo de persistência no solo, com tempo de meia-vida em torno de 100 dias, enquanto o oxyfluorfen, lactofen e acifluorfen apresentam

tempos de meia vida de 30 a 40, 3 e 14 a 60 dias, respectivamente (Vencill, 2002). No entanto, em condições anaeróbias, o fomesafen é rapidamente degradado, apresentando tempo de meia-vida menor que três semanas (Vencill, 2002).

Devido a sua baixa mobilidade e moderada persistência em solos o fomesafen permanece ativo no solo mesmo após o ciclo da cultura no qual foi utilizado, apresentando efeito residual para as culturas subsequentes (Jakelaitis *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2007). Todavia, o grau de intoxicação da cultura subsequente pelo fomesafen irá depender da dose aplicada, do intervalo tomado entre a aplicação e o posterior plantio da cultura de rotação, das propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos, além da cultura e variedade selecionada para o plantio.

O uso da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) nos estudos de mobilidade e persistência de herbicidas em solos vem se firmando como método confiável na quantificação de resíduos de agrotóxicos no ambiente (Landry *et al.*, 2004; Caraccioloa *et al.*, 2005; Walker *et al.*, 2005; Larsbo *et al.*, 2009; Singh e Tandon, 2014).

Algumas técnicas de extração e análise de herbicidas em solos e na água são encontrados na literatura (Cowell *et al.*, 1986; Bernal *et al.*, 1997; Cobucci *et al.*, 1997; Font *et al.*, 1998; Køppen e Spliid, 1998; Bossia *et al.*, 1999; Araújo *et al.*, 2003; Zanella, 2003; Vivian *et al.*, 2007; Vryzas *et al.*, 2007; Lourencetti *et al.*, 2008; Singh *et al.*, 2009; Assis *et al.*, 2011; Fenoll *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2013; Tandon, 2014). Contudo, trabalhos específicos com o herbicida fomesafen são escassos (Cobucci *et al.*, 1997; Leung, 1997; Guo *et al.*, 2000; Laganà *et al.*, 2000). Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos analíticos que podem ser empregados como ferramenta na determinação de herbicidas, na grande diversidade de solos agrícolas que o país apresenta.

Atualmente os métodos para análise de resíduos de agrotóxicos em matrizes ambientais, vegetais e frutas têm evoluído significativamente em termos de simplificação e melhoria de extração e purificação das amostras. Neste cenário, a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP) tem mostrado bons resultados na extração de agrotóxicos em matrizes sólidas e líquidas como água (Vieira *et al.*, 2007; Goulart *et al.*, 2010), leite (Goulart *et al.*, 2008), batata (Dardengo *et al.*, 2011), tomate (Pinho *et al.*, 2010), manteiga (Marthe *et al.*, 2010), alface (Costa *et al.*, 2015), morango (Helena *et al.*, 2014) devido à

possibilidade de se realizar simultaneamente a extração de agrotóxicos e o *clean-up* dos extratos.

Considerando que existem poucas informações das interações do fomesafen com o solo nas condições de clima tropical, o objetivo desta parte do trabalho foi adaptar, otimizar e validar o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD) para a determinação do fomesafen em solos. O método foi utilizado para avaliar a persistência e a mobilidade do fomesafen em diferentes solos e sob diferentes sistemas de cultivo para determinar recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental.

2.2. Material e métodos

2.2.1. Equipamentos e reagentes

O analito de interesse foi identificado e quantificado utilizando um cromatógrafo a líquido da Agilent Technologies modelo 1260 Infinity, com detector de arranjo de diodos (1260 DAD), equipado com auto injetor (1260 ALS), uma coluna de fase reversa ZORBAX Eclipse Plus C18 de 250 mm x 4,6 mm (d.i.) com partículas de 5 µm e uma coluna guarda de mesmo recheio (12,5 mm x 4,6 (d.i)).

Uma balança analítica (Sartorius BP 2215, Goettingen, Alemanha), mesa agitadora (Tecnal TE 420, São Paulo, Brasil), vórtex, freezer (Consul 280 litros, Santa Catarina, Brasil), evaporador rotativo a vácuo (Fisatom modelo 802, São Paulo, Brasil), banho termostatizado (Tecnal TE – 184, São Paulo, Brasil), pHmetro (Digimed modelo DM 21, São Paulo, Brasil) e sistema de filtração a vácuo para solventes (Supelco) foram utilizados no preparo das amostras e da fase móvel.

Os reagentes utilizados foram acetato de etila (99,5% v/v), acetonitrila grau HPLC, hidróxido de sódio (97,0% m/m) e ácido acético (99,7% v/v) adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil); ácido fosfórico (85,0% m/m) adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha); sulfato de sódio anidro (99% m/m) adquirido da Sigma – Aldrich (Seelze, Alemanha), água ultrapura e calcário dolomítico (PRNT = 96,0%).

Solução padrão estoque do princípio ativo estudado, na concentração de 1000,0 mg L⁻¹, foi preparada pela solubilização do padrão de fomesafen (98,7% m/m) adquirido da Sigma – Aldrich em acetonitrila. A solução de trabalho contendo o

padrão fomesafen na concentração de 10,0 mg L⁻¹ foi preparada a partir da diluição da solução padrão estoque, com o mesmo solvente. Estas soluções foram armazenadas em freezer à temperatura de -20 °C.

2.2.2. Condições cromatográficas

As condições cromatográficas otimizadas que permitiram a separação adequada do herbicida fomesafen e os compostos coextraídos da matriz em um tempo relativamente curto (5,1 min) foram fase móvel: solução ácido acético 0,01 mol L⁻¹ (pH = 3,88 – ajustado com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹): acetonitrila (50:50, v/v); vazão da fase móvel: 1,0 mL min⁻¹ até 6,5 minutos e 1,4 mL min⁻¹ até o final da corrida; temperatura da coluna: 25°C e volume de injeção 20,0 µL. As determinações foram realizadas no comprimento de onda (λ) de 290 nm.

O fomesafen foi identificado por comparação do tempo de retenção do pico presente nos extratos das amostras com o tempo de retenção do padrão. A quantificação foi feita empregando o método de superposição de matriz que consiste na adição do padrão da substância em diversas concentrações conhecidas (25,0 – 270,0 µg kg⁻¹) em uma matriz similar à da amostra, isenta da substância, e construção do gráfico de calibração relacionando as áreas obtidas com as concentrações dos padrões (Ribani *et al.*, 2004).

2.2.3. Coleta e tratamento das amostras de solos

Foram utilizados para a realização deste trabalho um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo. Estes solos foram coletados no município de Viçosa – MG, Brasil a uma profundidade de 0 – 20 cm. Após as coletas das amostras, estas foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm. A amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo foi dividida em duas subamostras. Uma das subamostras foi incubada com 3,9 t ha⁻¹ de calcário dolomítico, por 32 dias. A umidade do solo durante a incubação foi mantida próxima à capacidade de campo, visando facilitar as reações do calcário. Logo depois, foi realizada a caracterização física e química das amostras de todos os solos (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Propriedades dos solos.

Solos	Matéria Orgânica (dag kg ⁻¹)	pH	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
1	3,3	5,2	54,0	14,0	32,0
2	2,9	5,1	40,0	10,0	50,0
3	1,6	5,0	75,0	3,0	22,0
4	1,7	5,8	75,0	3,0	22,0

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo (Viçosa – MG), segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (EMBRAPA, 1997).

¹Argissolo Vermelho-Amarelo (Vale da Agronomia – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG); ²Argissolo Vermelho-Amarelo (Aeroporto – Viçosa, MG); ³Latossolo Vermelho-Amarelo (Centro da cidade – Viçosa, MG); ⁴Latossolo Vermelho-Amarelo (Centro da cidade – Viçosa, MG, incubado com calcário).

2.2.4. Preparo de amostras fortificadas

Para a otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP) foram utilizadas amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo coletadas no Campo Experimental Professor Diogo Alves de Melo, Vale da Agronomia, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Essas amostras eram isentas do agrotóxico de interesse. Em frascos de vidro transparente com capacidade de 22,0 mL, foram adicionados 4,0 g de amostra de solo, sendo esta fortificada com 80,0 µL de uma solução de trabalho contendo o agrotóxico a 250,0 mg L⁻¹.

As amostras de solo fortificadas (fomesafen a 5,0 mg kg⁻¹) foram deixadas em repouso por aproximadamente 2 horas em recipiente aberto, para que houvesse maior interação do agrotóxico com a amostra e para a evaporação do solvente. Posteriormente, as amostras fortificadas foram submetidas à técnica de SLE/LTP no processo de otimização.

2.2.5. Princípio da técnica de extração

O princípio da técnica de extração consiste em acrescentar à amostra uma quantidade conhecida de água e de solução extratora que pode ser acetonitrila ou uma mistura acetonitrila/acetato de etila em diferentes proporções. A mistura é agitada e deixada resfriar a -20 °C até a separação das fases aquosa/orgânica ou o congelamento da fase aquosa. O sobrenadante (fase orgânica) é filtrado e

evaporado até a secura. Os resíduos são recuperados em acetonitrila e analisados por HPLC/DAD.

2.2.6. Otimização da técnica de SLE/LTP

Os parâmetros avaliados para otimizar a técnica de extração do fomesafen em amostras de solo, foram: solvente extrator, razão solvente/água, volume de solvente extrator, tempo de congelamento, modo e tempo de agitação, massa de amostra e efeito do pH.

Dois planejamentos fatoriais de triagem foram utilizados para otimizar os parâmetros tipo de solvente extrator, volume e razão solvente/água; tempo e velocidade de agitação e tempo de congelamento. Os demais parâmetros foram otimizados de forma univariada.

2.2.6.1. Planejamentos fatoriais

Foi empregado um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, para avaliação do comportamento simultâneo dos fatores: solvente extrator, razão solvente/água e volume de solvente extrator em dois níveis. Os solventes extratores testados foram acetonitrila (ACN) e a mistura acetonitrila:acetato de etila (ACN:ACE); as razões solvente/água variaram de 1:1 a 2:1 (v/v) e os volumes de solvente extrator de 4,0 a 8,0 mL. Os dados do planejamento são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central realizado para estabelecer as melhores condições para extração do agrotóxico fomesafen em amostras de solo.

Ensaio	Fatores (Valores Codificados)			Fatores (Valores Reais)		
	S E	R S:A	V S (mL)	S E	R S:A	V S (mL)
1	-	-	-	ACN	1:1	4,0
2	+	-	-	ACN:ACE*	1:1	4,0
3	-	+	-	ACN	2:1	4,0
4	+	+	-	ACN:ACE*	2:1	4,0
5	-	-	+	ACN	1:1	8,0
6	+	-	+	ACN:ACE**	1:1	8,0
7	-	+	+	ACN	2:1	8,0
8	+	+	+	ACN:ACE**	2:1	8,0
9 (a)	0	0	0	ACN:(ACN:ACE***)	1,5:1	6,0
10 (b)	0	0	0	ACN:(ACN:ACE***)	1,5:1	6,0
11 (c)	0	0	0	ACN:(ACN:ACE***)	1,5:1	6,0

Obs: Tempo de Congelamento utilizado – 3 horas.

S E – Solvente Extrator; R S:A – Razão Solvente:Água; V S – Volume de Solvente.

*ACN:ACE – 3,2:0,8; **ACN:ACE – 6,5:1,5; ***ACN:ACE – 2,5:0,5.

Um segundo planejamento fatorial, composto central 2^3 , foi empregado para avaliação do comportamento simultâneo dos fatores: tempo e velocidade de agitação (mesa agitadora) e tempo de congelamento (tempo em que as amostras de solo permaneceram no freezer).

O planejamento composto central é um planejamento fatorial de primeira ordem aumentado de pontos adicionais que permitem a estimativa de parâmetros de segunda ordem. O planejamento empregado foi o fatorial 2^3 com cinco pontos centrais e extensão axial, totalizando 19 ensaios. Avaliaram-se os tempos de 15 a 45 minutos de agitação, as velocidades de 200 a 250 rpm e os tempos de congelamento de 4 a 12 horas. Os dados do planejamento são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Planejamento fatorial composto central 2^3 realizado para estabelecer as melhores condições para extração do agrotóxico fomesafen em amostras de solo.

Ensaio	Fatores (Valores Codificados)			Fatores (Valores Reais)		
	V A (rpm)	T A (min)	T C (h)	V A (rpm)	T A (min)	T C (h)
1	-	-	-	200	15	4
2	-	-	+	200	15	12
3	-	+	-	200	45	4
4	-	+	+	200	45	12
5	+	-	-	250	15	4
6	+	-	+	250	15	12
7	+	+	-	250	45	4
8	+	+	+	250	45	12
9	- α	0	0	183	30	8
10	+ α	0	0	267	30	8
11	0	- α	0	225	5	8
12	0	+ α	0	225	55	8
13	0	0	- α	225	30	1
14	0	0	+ α	225	30	15
15 (a)	0	0	0	225	30	8
16 (b)	0	0	0	225	30	8
17 (c)	0	0	0	225	30	8
18 (d)	0	0	0	225	30	8
19 (e)	0	0	0	225	30	8

V A – Velocidade de Agitação; T A – Tempo de Agitação; T C – Tempo de Congelamento.

Para a realização dos experimentos dos dois planejamentos fatoriais utilizou-se 2,0 g de amostra de solo.

As melhores condições dos planejamentos foram avaliadas em função das respostas cromatográficas (áreas) obtidas em cada ensaio.

2.2.6.2. Otimização univariada

Um dos obstáculos encontrados no desenvolvimento e aplicação de métodos

para a determinação de agrotóxicos no solo é a concentração dessas substâncias após sua aplicação que pode ser baixa. Logo, visando favorecer ainda mais a extração do agrotóxico, utilizou-se um maior volume de solvente extrator (12,0 mL – 9,8 (ACN):2,2 (ACE)) e o tempo de congelamento otimizado no item 2.2.6.1 para a realização dos seguintes experimentos (em duplicata) apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Condições experimentais para a otimização univariada.

Experimento	Massa de Amostra(g)	Tipo de Agitação	Tempo de Agitação (min)
1	2,0	Mesa*	30
2	2,0	Vórtex	0,5
3	2,0	Vórtex	1
4	4,0	Mesa*	30
5	4,0	Vórtex	0,5
6	4,0	Vórtex	1

*Condição otimizada no item 2.2.6.1.

Volume de solvente extrator 12,0 mL – ACN:ACE (respeitando a proporção 6,5:1,5 - 9,8:2,2).

Utilizando as condições otimizadas no item 2.2.6.1 e na Tabela 2.5, o efeito do pH na extração também foi avaliado. Para este estudo, o volume de água (4,0 mL) adicionado à amostra, foi substituído por 4,0 mL de uma solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) 0,1 % (m/v). Os experimentos foram realizados em duplicata.

As melhores condições dos experimentos foram avaliadas em função das respostas cromatográficas (áreas) obtidas em cada ensaio.

2.2.7. Validação do método analítico

Na etapa de validação do método de SLE/LTP e análise por HPLC/DAD, foram avaliados os seguintes parâmetros analíticos: seletividade; linearidade de resposta do método; limite de detecção e limite de quantificação; exatidão (ensaios de recuperação) e precisão (repetitividade e precisão intermediária). Os procedimentos realizados para a validação do método proposto e otimizado, foram baseados em recomendações brasileiras e internacionais (ANVISA, 2003; Ribani *et al.*, 2004; ICH, 2005; Ribeiro *et al.*, 2008 ; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

A seletividade do método foi avaliada pela comparação do cromatograma do extrato obtido após a extração de uma matriz (solo) isenta do agrotóxico em estudo com o cromatograma do extrato obtido da matriz fortificada. As amostras foram submetidas ao procedimento de extração otimizado.

A linearidade foi avaliada pela curva analítica obtida pela análise dos extratos de amostras fortificadas com concentrações de fomesafen que variaram de 25,0 – 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n = 48$, oito pontos em triplicata e uma reinjeção). A relação matemática entre o sinal (resposta) e a concentração do analito de interesse foi expressa pela equação da curva analítica e o seu coeficiente de correlação (r).

Os limites de detecção e quantificação foram calculados pela razão entre a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e a inclinação da curva analítica. O valor resultante foi multiplicado por 3,3 para obter o LD e por 10 para obter o LQ (Holler *et al.*, 2009).

A precisão foi expressa em termos de repetitividade e precisão intermediária. Para determinar a repetitividade, as amostras foram fortificadas em três concentrações com seis repetições cada (25,0; 130,0 e 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Para determinar a precisão intermediária, as amostras foram fortificadas em três concentrações com seis repetições cada (25,0; 130,0 e 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e em três dias não consecutivos. Os resultados foram expressos pelo coeficiente de variação.

A exatidão foi determinada a partir de ensaios de recuperação em que quantidades conhecidas de analito foram adicionadas à amostra em três concentrações diferentes com seis repetições cada (25,0; 130,0 e 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Os resultados foram expressos em porcentagem de recuperação.

O método foi aplicado em quatro amostras de solo descritas no item 2.2.3. As amostras de solo foram fortificadas (250,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) em triplicata e submetidas à técnica de extração (SLE/LTP) e análise por HPLC/DAD. As eficiências de extração obtidas para cada solo foram comparadas através da ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey.

2.2.8. Experimentos de persistência

Esse experimento foi conduzido no Campo Experimental Professor Diogo Alves de Melo, Vale da Agronomia. No Argissolo Vermelho-Amarelo, foi realizado o plantio de feijão, cultivar Ouro Vermelho, em dois sistemas: plantio convencional

(SPC) e plantio direto na palha (SPD), caracterizando dois experimentos distintos, conduzidos simultaneamente. Nas operações do plantio convencional, foram realizadas uma aração e duas gradagens. No plantio direto, realizou-se a dessecação da vegetação da área com glifosato ($5,0 \text{ L ha}^{-1}$) e 2,4-D ($1,0 \text{ L ha}^{-1}$). A semeadura foi realizada em sulco, distribuindo 14 sementes por metro linear.

O delineamento utilizado nos experimentos de campo foi o de blocos casualizados com quatro repetições, arranjados em parcelas subdivididas. Aos 45 dias após a semeadura do feijão fez-se a aplicação em pós-emergência do fomesafen em três doses, sendo uma o controle ($0,0 \text{ g ha}^{-1}$ ou $0,0 \mu\text{g/kg}$), uma de acordo com a recomendação do fabricante ($250,0 \text{ g ha}^{-1}$ ou $125,0 \mu\text{g/kg}$) e a outra o dobro dessa recomendação ($500,0 \text{ g ha}^{-1}$ ou $250,0 \mu\text{g/kg}$). Estas doses constituíram os tratamentos e foram aplicadas em parcelas de $5 \times 3 \text{ m}$. Cada parcela continha seis linhas de feijão com 5 m de comprimento, espaçadas de 50 cm entre linhas.

Para a avaliação da persistência do herbicida no solo, foram coletadas amostras em cada parcela experimental em três pontos (9 coletas/tipo de plantio). Estas amostras foram homogeneizadas constituindo uma amostra composta para cada tratamento e plantio. As coletas foram feitas 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 150 dias após a aplicação do herbicida.

As amostras foram coletadas e tratadas conforme descrito no item 2.2.3. Em seguida, foram armazenadas em freezer a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento das análises.

2.2.9. Experimentos de mobilidade

Esses experimentos, foram realizados com o Argissolo Vermelho-Amarelo (2) e o Latossolo Vermelho-Amarelo (3 e 4) (Tabela 2.2).

Amostras de cada solo foram acondicionadas em colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, contendo tampa lateral removível (Figura 2.2). Para cada coluna foram necessários cerca de $4,0 \text{ kg}$ de solo. Todas as colunas foram previamente marcadas, seccionadas a cada 5 cm de distância e parafinadas no seu interior, para evitar escorrimento lateral ou fluxo preferencial da água a ser utilizada na mobilidade do herbicida. A fim de evitar perda de solo colocou-se na extremidade inferior de cada coluna papel de filtro e gaze hidrofílica. Após o preenchimento das colunas com as amostras de solo, estas foram saturadas com água. As colunas foram deixadas em repouso na posição vertical por 72 horas,

visando drenar o excesso de água e manter a capacidade de campo.

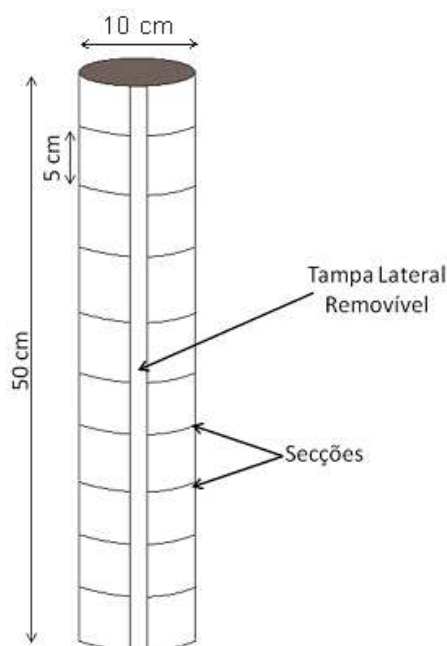


Figura 2.2. Esquema de uma coluna utilizada no experimento.

Posteriormente, aplicou-se o fomesafen no topo das colunas, na dose de $500,0 \text{ g ha}^{-1}$ ($250,0 \text{ } \mu\text{g/kg}$). Doze horas após a aplicação do herbicida, procedeu-se a simulação da chuva equivalente a uma precipitação de 80 mm ($80,0 \text{ L m}^{-2}$) no topo das colunas num intervalo de tempo de 12 horas. Com o propósito de aferir a precipitação, foram instalados quatro pluviômetros, previamente calibrados e aferidos, acoplados às paredes laterais das colunas. Após a simulação de chuva, as colunas permaneceram por 72 horas na posição vertical. Em seguida as colunas foram colocadas na posição horizontal, retirando-se a capa lateral, e seccionando-se a cada 5 cm para coleta das amostras de solo. De cada secção foi coletada uma amostra simples. Essas amostras foram homogeneizadas (quatro repetições para cada solo), constituindo a amostra final para cada solo a cada 5 cm. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e armazenadas em freezer a $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ até o momento das análises.

Nesse experimento foram avaliados 30 tratamentos (três solos e dez profundidades: 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm). O esquema de parcelas subdivididas foi utilizado no delineamento inteiramente

casualizado com quatro repetições. Os solos foram alocados nas parcelas e as profundidades nas subparcelas.

2.2.10. *Dados e análises estatísticas*

A persistência do fomesafen nas amostras de solos foi avaliada através do ajuste dos dados à equação de cinética de primeira ordem na forma linearizada:

$$\ln C = Kt + \ln C_0$$

onde C e C_0 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) são as quantidades de fomesafen no solo no tempo t e $t = 0$ (quantidade inicial), respectivamente, e K (dia^{-1}) é a constante de velocidade de primeira ordem. A meia-vida do fomesafen no solo ($t_{1/2}$, dia) foi calculada como:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Os dados cromatográficos foram adquiridos e gerenciados pelo *software EZchrom* (Agilent Technologies).

O *software Statistica* (versão 8, StatSoft Corp., Tulsa, EUA) foi utilizado para gerar e analisar os planejamentos fatoriais; na realização da análise de variância (ANOVA) com *post-hoc* teste de Tukey ao nível de 95% de confiança para determinar as diferenças entre os experimentos; e na realização do teste de Cochran aplicado aos dados da linearidade do método analítico.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. *Otimização das condições de extração (SLE/LTP)*

Um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central foi utilizado na avaliação do comportamento simultâneo dos fatores: solvente extrator, razão solvente/água e volume de solvente extrator em dois níveis. Na Figura 2.3 é apresentado o diagrama de Pareto para os efeitos desses fatores sobre a extração do fomesafen.

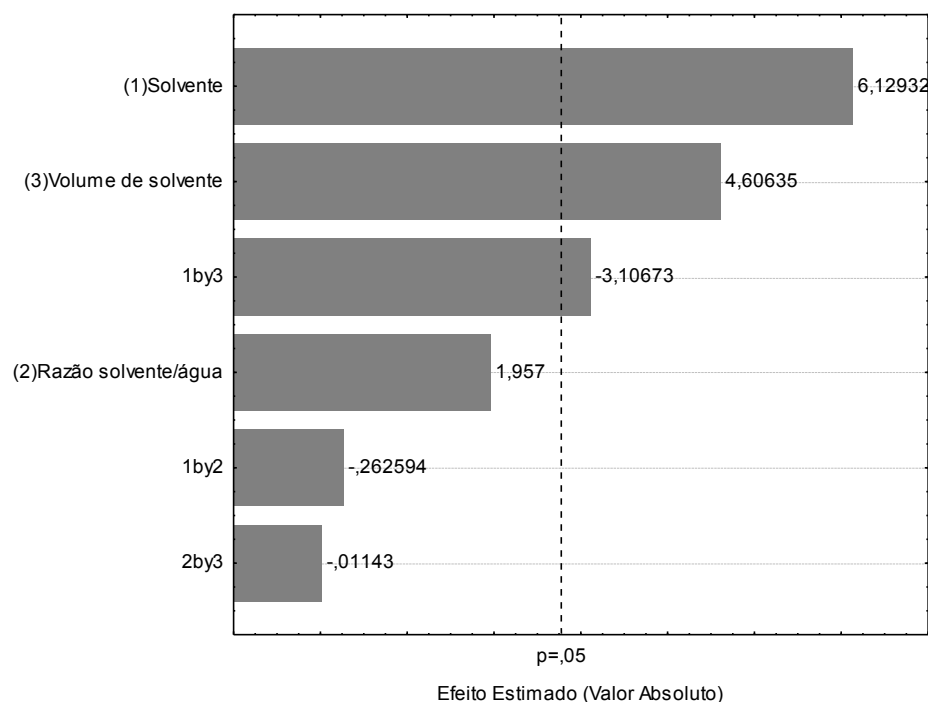


Figura 2.3. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores solvente extrator (1), razão solvente/água (2) e volume de solvente extrator (3) sobre a extração do fomesafen em amostras de solo.

Pela análise dos efeitos dos fatores sobre a resposta cromatográfica (área) do fomesafen, verificou-se que o fator razão solvente/água não apresentou efeito principal significativo. Isto é, a proporção solvente extrator e água não afetaram significativamente a extração do fomesafen. Resultados semelhantes foram observados por (Vieira *et al.*, 2007) na extração de λ -cicalotrina e cipermetrina em água. Já o tipo de solvente e o volume de solvente extrator, ambos em seu nível (+), apresentaram efeito principal significativo, indicando melhora na resposta cromatográfica (área) do fomesafen. A diminuição da polaridade do solvente extrator com a adição de acetato de etila à solução extratora favoreceu a extração do composto pelo fato deste, ser mais solúvel em solventes orgânicos com constante dielétrica em torno de 20,7 (solubilidade do fomesafen em acetona é de 300000,0 mg L⁻¹) a qual deve estar próxima à da mistura extratora (IUPAC, 2014).

As interações entre os fatores 1 e 2, e, 2 e 3 não apresentaram efeitos significativos na resposta cromatográfica. Entretanto o efeito da interação entre os fatores 1 e 3 foi significativo no seu nível (-). Em função disso, o ideal seria escolher

esses fatores em níveis opostos, porém como os efeitos principais desses fatores foram significativos no nível (+), estes prevalecem sobre os efeitos das interações entre os fatores.

Deste modo, optou-se pelo uso da razão solvente/água de 2:1 e da mistura extratora acetonitrila (6,5 mL): acetato de etila (1,5 mL) totalizando um volume de solvente de 8,0 mL.

Um segundo planejamento fatorial, composto central 2^3 com cinco pontos centrais e extensão axial, totalizando 19 ensaios, foi empregado para avaliação do comportamento simultâneo dos fatores: tempo e velocidade de agitação (mesa agitadora) e tempo de congelamento (tempo em que as amostras de solo permanecem no freezer). Na Figura 2.4 é apresentado o gráfico de Pareto para os efeitos desses fatores sobre a extração do fomesafen.

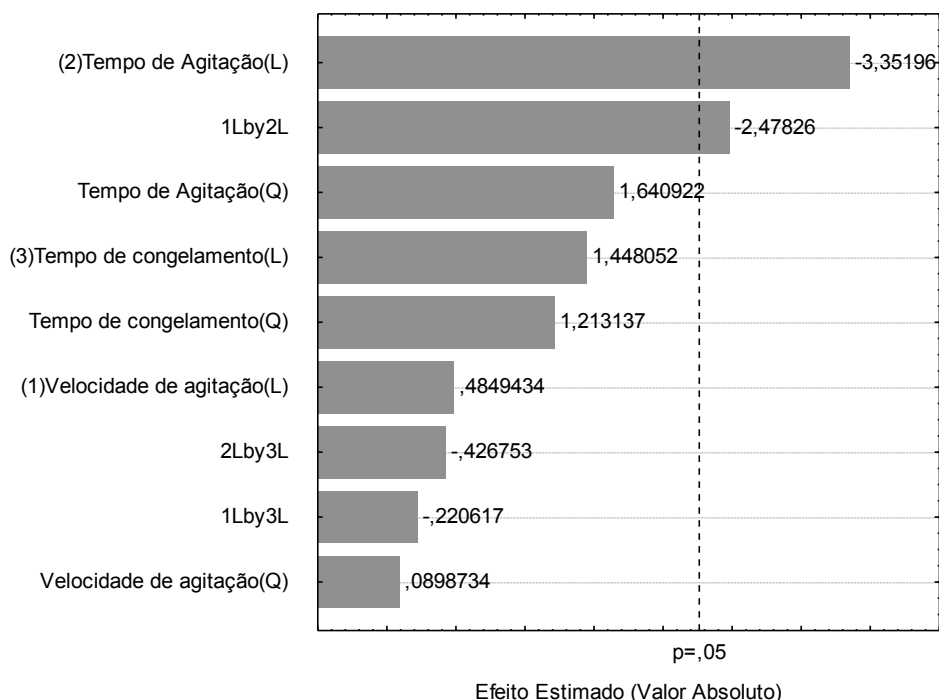


Figura 2.4. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores tempo (2) e velocidade de agitação (1) e tempo de congelamento (3) sobre a extração do fomesafen em amostras solo.

Pela análise dos efeitos principais dos fatores sobre a resposta do fomesafen verificou-se que o fator tempo de agitação e a interação entre este fator e a velocidade de agitação, nos níveis (-) (modelo linear), apresentaram efeitos

significativos. Os demais fatores e interações não apresentaram efeitos significativos sob a resposta cromatográfica. Neste tipo de planejamento fatorial são gerados valores críticos para os fatores. Dessa forma, as melhores condições experimentais geradas foram: 30 min de agitação e 200 rpm para a velocidade de agitação. Como o tempo de congelamento não foi significativo optou-se em adotar o tempo de 3 h utilizado nos experimentos do primeiro planejamento.

2.3.2. Otimização univariada

Devido à possibilidade de se ter o agrotóxico em uma concentração baixa no solo após a aplicação na cultura de interesse, uma otimização univariada (com adição de 12,0 mL de solvente extrator) foi utilizada baseada na alteração da massa de amostra, tipo e tempo de agitação (devido ao aumento da massa de amostra) e efeito do pH.

Os resultados obtidos para as condições experimentais mostradas na Tabela 2.5 (item 2.2.6.2) estão apresentados na Figura 2.5.

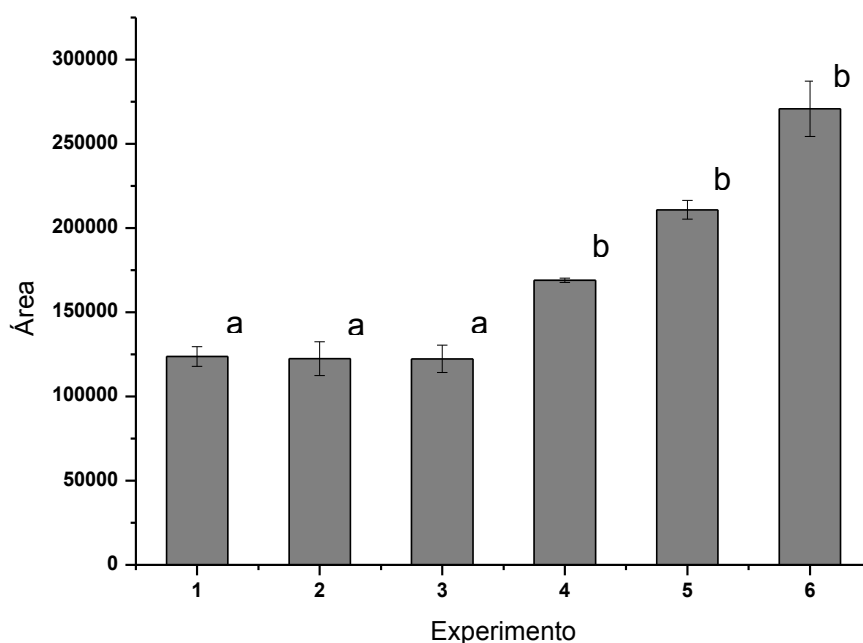


Figura 2.5. Resposta cromatográfica (área) em relação à otimização dos parâmetros massa de amostra, tipo e tempo de agitação. Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey.

Como esperado, a utilização de 4,0 g de solo, influenciou de maneira positiva na resposta cromatográfica. Maiores áreas são obtidas quando se aumenta a quantidade de amostra de 2,0 para 4,0 g. O tipo e o tempo de agitação também influenciaram de maneira positiva na resposta cromatográfica, obtendo no experimento 6 a resposta ótima. Dessa forma, optou-se em trabalhar com 4,0 g de solo e agitação com vórtex por 1 min.

Considerando que o fomesafen tem comportamento ácido-base ($pK_a = 2,8$), a sua extração é influenciada pelo pH. Para este estudo, o volume de água (4,0 mL) adicionado à amostra, foi substituído por 4,0 mL de uma solução aquosa de H_3PO_4 0,1% (m/v). Os experimentos foram realizados em duplicata e os resultados são apresentados na Figura 2.6.

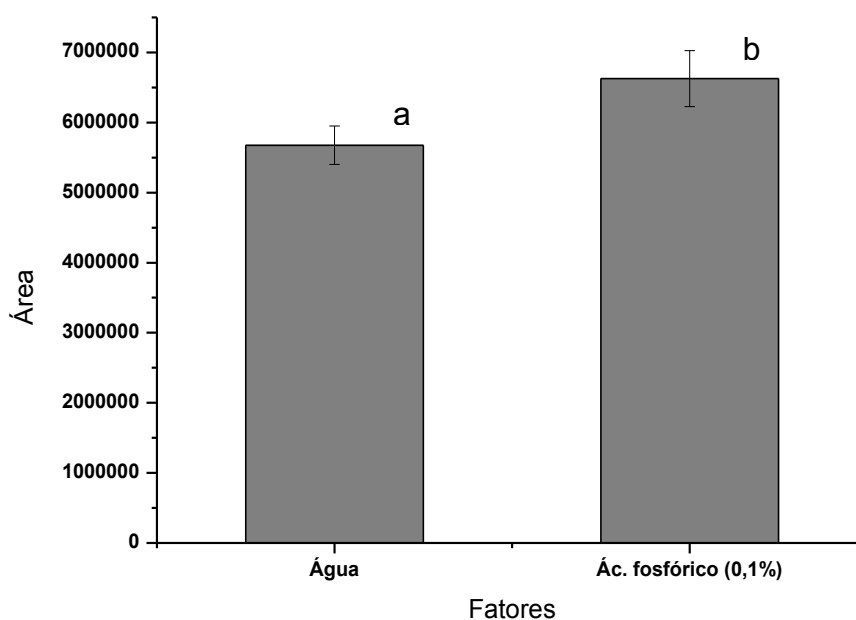


Figura 2.6. Resposta cromatográfica (área) em relação à adição de água e de solução de ácido fosfórico 0,1 % (m/v). Letras diferentes diferem entre si no teste ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey.

De acordo com os resultados obtidos, o uso da solução ácida influenciou de forma positiva na extração do agrotóxico. Com a diminuição do pH do meio, o composto se encontra na forma protonada favorecendo a sua transferência para a fase orgânica. Desta forma, recomenda-se a adição da solução ácida na solução extratora para melhorar a eficiência da extração.

2.3.3. Validação do método analítico

Depois de estabelecidas as condições ótimas do método, parâmetros importantes tais como seletividade, linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), precisão (em termos de repetitividade e precisão intermediária) e exatidão foram determinados para avaliar o desempenho do método.

Conforme apresentado na Figura 2.7, o método se mostrou seletivo, não sendo observado nenhum interferente com resposta no tempo de retenção do analito de interesse.

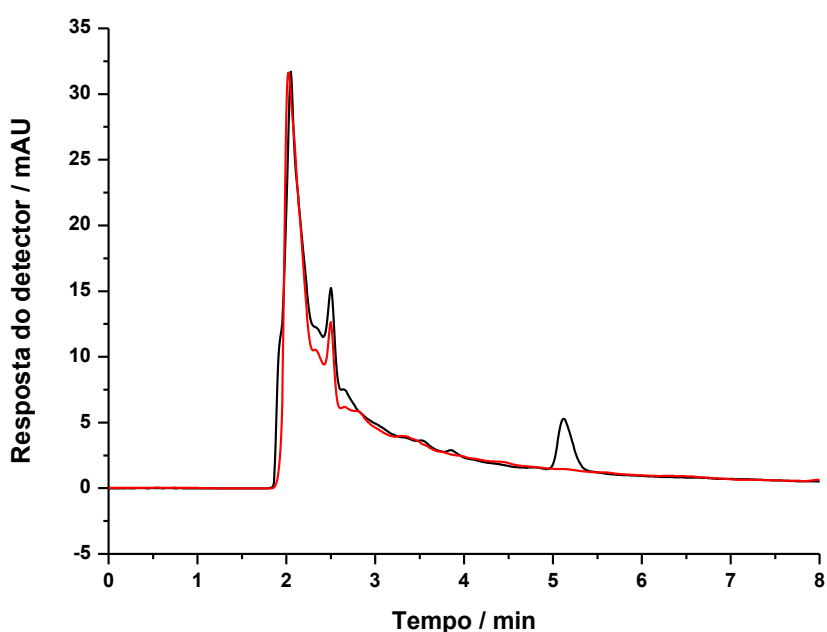


Figura 2.7. Cromatogramas dos extratos obtidos após o emprego do método de SLE/LTP-HPLC/DAD de uma amostra de solo isenta de agrotóxico (*) e de uma amostra de solo fortificada com fomesafen a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, $t_R = 5,12 \text{ min}$ (*).

A linearidade do método foi avaliada a partir da equação da curva analítica (Figura 2.8) por meio de regressão linear ($y = 7552,5x + 47646$) no intervalo entre $25,0\text{-}270,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ na matriz. Foram empregados oito níveis de concentração ($n = 48$) e o coeficiente de correlação (r) obtido foi de 0,99. Esse valor indica a boa linearidade de resposta do método para o fomesafen na faixa de concentração avaliada.

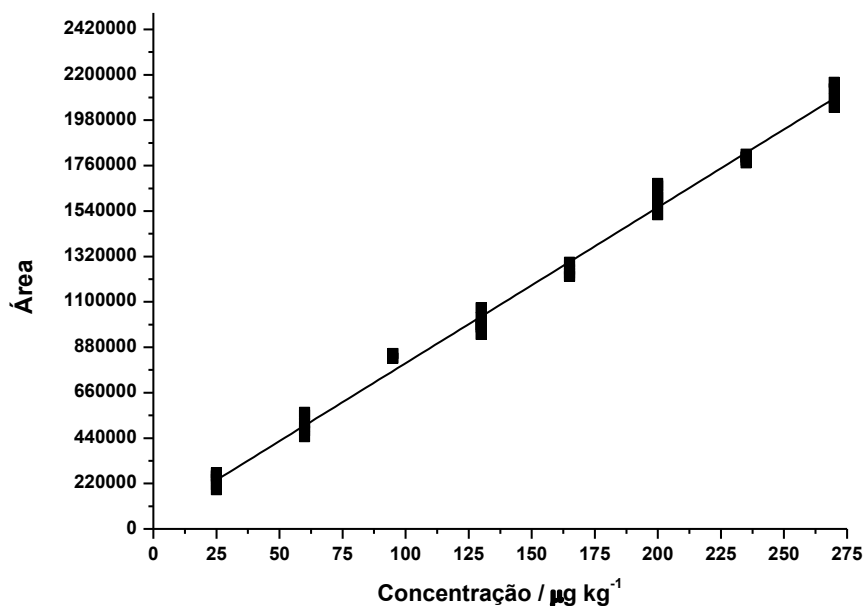


Figura 2.8. Curva analítica pelo método de superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de amostras de solo fortificadas com fomesafen na faixa de 25,0 a 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n = 48).

Para verificar se o ajuste linear foi adequado à curva analítica, plotou-se o gráfico de resíduos (Figura 2.9).

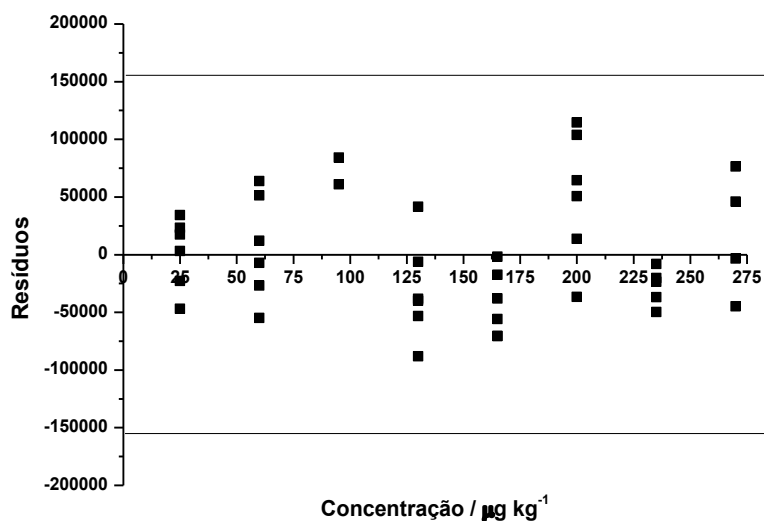


Figura 2.9. Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de fomesafen na faixa de 25,0 a 270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

A análise do gráfico dos resíduos permite detectar problemas no ajuste da

curva como, por exemplo, desvios da linearidade, presença de amostras atípicas, heterocedasticidade e dependência entre os erros (Ribeiro *et al.*, 2008). Como pode ser observado na Figura 2.9, os resíduos se distribuíram bem ao longo dos valores das concentrações sem seguir nenhuma tendência. De acordo com Ribeiro *et al.*, 2008, esse comportamento se refere a resíduos que são adequados podendo apresentar homocedasticidade e estarem normalmente distribuídos.

Para confirmar esse resultado aplicou-se o teste de Cochran aos dados. O teste de Cochran pode ser utilizado se a suposição de normalidade dos dados for atendida. Como pode ser observado na Figura 2.10, os valores aproximam-se da reta normal indicando normalidade. Os valores de Cochran calculados foram inferiores ao valor de Cochran tabelado, mostrando variâncias homogêneas conforme o aumento da concentração. A variância dos erros foi constante para as concentrações estudadas, sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente em torno do zero. Este resultado indica que ao longo da faixa de concentração estudada o modelo tem um comportamento homocedástico.

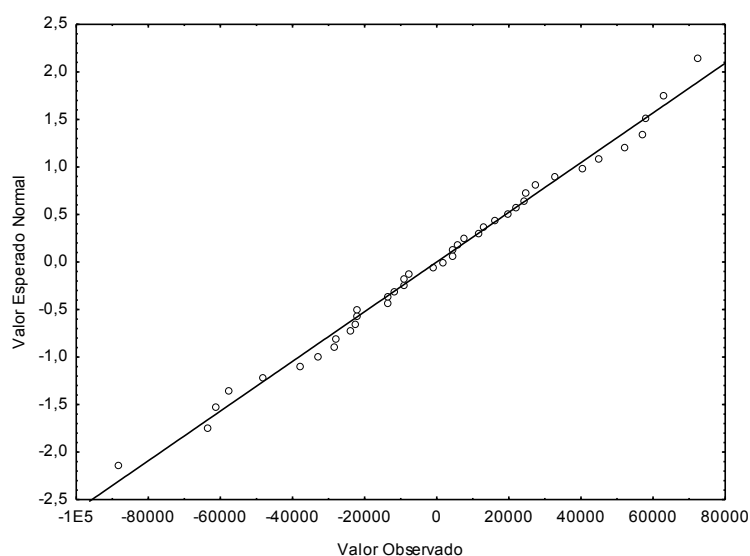


Figura 2.10. Gráfico normal de probabilidade dos resíduos.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método estimados pelos parâmetros da curva analítica foram de 7,3 e 22,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados de repetitividade, precisão intermediária e recuperação são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Repetitividade, precisão intermediária e recuperação do método proposto.

Concentração de Fortificação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Coeficiente de Variação (%)		Recuperação (%)
	Repetitividade	Precisão	
		Intermediária*	
25,0	2,9	4,0	100,6 \pm 2,9
130,0	5,0	7,3	99,5 \pm 5,0
270,0	2,8	7,3	98,9 \pm 2,8

*Três dias não consecutivos.

Para a repetitividade os valores obtidos de coeficiente de variação (CV) variaram de 2,8 a 5,0%. Em condições de repetitividade, o coeficiente de variação deve tipicamente situar-se abaixo de dois terços de 20% para concentrações de trabalho que variam de 10 a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e de 15% para uma faixa de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 1 mg kg^{-1} (MAPA, 2011). Em relação à precisão intermediária os valores de CV obtidos variaram de 4,0 a 7,3%, mostrando que o método foi preciso.

As recuperações médias foram de 100,6 \pm 2,9% (25,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), 99,5 \pm 5,0% (130,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e 98,9 \pm 2,8% (270,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (n = 6). Para a análise de resíduos de agrotóxicos o procedimento analítico deve ser capaz de recuperar, em cada nível de fortificação, de 80 a 110% em média (MAPA, 2011). Uma vez que os valores obtidos estão dentro deste intervalo, pode-se concluir que a recuperação para o fomesafen foi adequada.

O método otimizado e validado foi aplicado nos quatro solos utilizados neste trabalho (item 2.2.3). As eficiências de extração obtidas para cada tipo de solo (Figura 2.11) foram iguais ao nível de 95% de confiança. Esses resultados mostraram que o método SLE/LTP-HPLC/DAD pode ser aplicado para a determinação e quantificação do herbicida fomesafen em diferentes solos.

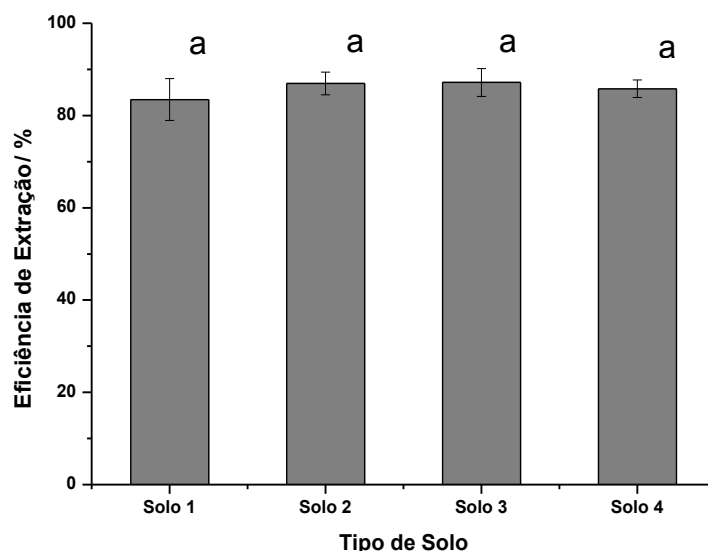


Figura 2.11. Eficiência de extração em relação ao tipo de solo (concentração de fortificação – $250,0 \mu\text{g kg}^{-1}$). Letras iguais não diferem entre si no teste ANOVA com *post-hoc* teste de Tukey.

2.3.4. Persistência do fomesafen

A persistência do fomesafen foi avaliada em função da dose aplicada (0,0; 125,0 e 250,0 $\mu\text{g/kg}$) no solo e do tipo de sistema de plantio convencional ou direto na palha utilizado no cultivo do feijão. As amostras coletadas foram submetidas à técnica SLE/LTP e análise por HPLC/DAD.

A persistência foi medida pela meia-vida ($t_{1/2}$) do fomesafen. A meia-vida do herbicida nas diferentes doses e sistemas de plantio foi calculada através do ajuste dos dados à equação de cinética de primeira ordem na forma linearizada (item 2.10). As equações de regressão, os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e os valores de meia-vida estão apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2) e meia-vida para as diferentes doses e sistemas de plantio.

Plantio	Dose ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Equação de regressão	R^2	$t_{1/2}$ (dias)
Convencional	125,0	$\ln C = -0,007t + 3,98$	0,95	99
	250,0	$\ln C = -0,006t + 5,15$	0,95	114
Direto	125,0	$\ln C = -0,0097t + 4,52$	0,95	71
	250,0	$\ln C = -0,0115t + 5,27$	0,97	60

A classificação de um herbicida como persistente ou não persistente varia de acordo com a legislação de cada país. Pelos valores obtidos para a meia-vida do fomesafen, considera-se este herbicida muito persistente de acordo com a classificação adotada pela Inglaterra (> 60 dias) nas diferentes condições avaliadas. Já em relação à classificação adotada no Brasil pelo IBAMA, o fomesafen é classificado como medianamente persistente (entre 30 e 180 dias) (Júnior e Regitano, 2009).

Os valores de meia-vida para o fomesafen no solo, encontrados neste estudo, em geral, apresentaram-se semelhante aos relatados por Vencill, 2002 (100 dias) e superiores aos reportados por Rauch *et al.*, 2007 (50 dias) e Cobucci *et al.*, 1998 (em média, 38 dias). Esse resultado está associado às diferentes condições experimentais e tipos de solos utilizados nos estudos. Rauch *et al.*, 2007 avaliaram a dissipação do herbicida em solo do estado de Nova York (EUA) com teor de matéria orgânica (6,2 %) e pH (6,2) bem diferentes do solo do presente estudo. Cobucci *et al.*, 1998 avaliaram a dissipação do herbicida em dois solos do estado de Goiás (BRA) predominantemente de clima tropical.

Comparando o tempo de meia-vida do fomesafen em relação às doses aplicadas e sistema de plantio, verifica-se que o sistema de cultivo afeta a persistência do herbicida. Maior persistência foi observada em sistema de plantio convencional em relação ao direto. Isto se deve ao fato de que em sistema de plantio direto, o solo é recoberto por resíduos vegetais da cultura antecessora. Em decorrência do não revolvimento do solo e da manutenção da cobertura deste com palha, ocorre redução das variações de amplitude de temperatura e umidade, o que favorece a diversidade, a atividade e a biomassa microbiana, acentuando a

degradação do herbicida (Weber *et al.*, 1993; Weed *et al.*, 1995). Além disso, o teor de umidade do solo é maior e mais constante devido à menor evaporação potencial da água do solo. Observações práticas indicaram que em solos com maior teor de umidade a persistência do fomesafen é menor.

A biodegradação do fomesafen foi observada pela ação de bactérias *Lysinibacillus* sp. bactéria ZB-1 na degradação de 81,3% do fomesafen presente no meio de cultura (Liang *et al.*, 2009). Além disso, Feng *et al.*, 2012 fizeram estudos com as bactérias *Pseudomonas* zeshuii BY-1 e observaram que estas, degradaram 88,7% do fomesafen contido no meio (Feng *et al.*, 2012). Em ambos os trabalhos, as bactérias utilizaram o herbicida como única fonte de carbono para o crescimento.

2.3.5. Mobilidade do fomesafen

A avaliação da mobilidade do herbicida fomesafen em Argissolo Vermelho-Amarelo (2) e Latossolo Vermelho-Amarelo (3 e 4) foi feita a partir da extração e quantificação do herbicida ao longo da coluna de solo, o que evidenciou o dSLEocamento do fomesafen através da coluna. Amostras de cada segmento foram preparadas em triplicata. As concentrações de fomesafen encontradas nos diferentes solos e nas diferentes profundidades das colunas submetidas a 80 mm de chuva estão apresentadas na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Concentração do fomesafen em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades das colunas depois da simulação da chuva.

Solo	ProfundiDADe (cm)					
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-50
Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$)						
2	270,2±10,0	224,9±1,9	52,9±6,8	<LQ	<LQ	<LQ
3	191,1±2,1	188,0±15,8	97,1±5,3	28,5±4,7	<LQ	<LQ
4	145,4±3,4	182,6±8,1	152,2±4,3	74,2±4,5	<LQ	<LQ

LQ – Limite de Quantificação do método ($22,1 \mu\text{g kg}^{-1}$).

²Argissolo Vermelho-Amarelo; ³Latossolo Vermelho-Amarelo (pH = 5); ⁴Latossolo Vermelho-Amarelo (pH = 5,8).

A lixiviação do fomesafen através das colunas de solo foi influenciada pelos diferentes tipos de solo, principalmente em relação ao teor de matéria orgânica e pH.

O fomesafen apresentou moderada mobilidade nos três solos avaliados, apresentando maior concentração do herbicida nas camadas iniciais em todos os solos (0-5 e 5-10 cm), o que mostra elevada sorção do composto. Resultados semelhantes foram observados por Silva *et al.*, 2013 utilizando bioensaios realizados com os mesmos solos. Neste trabalho, a presença do fomesafen nos solos coletados nas profundidades de 0 a 10 cm causou severa intoxicação nas plantas de sorgo (bioindicadoras). Fontes *et al.*, 2004 também obteve resultados semelhantes estudando a lixiviação do fomesafen no solo aplicado com água de irrigação onde o herbicida foi lixiviado até 10 cm de profundidade.

No Argissolo Vermelho-Amarelo (2) a lixiviação do herbicida foi menos acentuada. Comparando os teores de matéria orgânica deste ($2,9 \text{ dag kg}^{-1}$) em relação ao Latossolo Vermelho-Amarelo (3 e 4) ($1,6 \text{ dag kg}^{-1}$), percebe-se maior quantidade de matéria orgânica no Argissolo, o que pode ter contribuído para maior sorção do herbicida e, portanto menor mobilidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Inoue *et al.*, 2010, trabalhando com oxyfluorfen em solos com diferentes teores de matéria orgânica.

Entre os Latossolos Vermelho-Amarelo, o solo 4 (pH = 5,8) foi o que apresentou maior lixiviação do herbicida em relação ao solo 3 (pH = 5). Fato observado pela maior concentração de fomesafen na profundidade de 15-20 cm ($74,2 \pm 4,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) no solo 4 em relação ao solo 3 ($28,5 \pm 4,7 \mu\text{g kg}^{-1}$). A diferença no potencial de lixiviação entres esses solos pode estar relacionada à diferença de valores de pH entre eles. Estudos realizados por (Ohmes e Mueller, 2007), mostraram que o aumento no pH dos solos para valores acima do pKa do herbicida pode acarretar maior lixiviação se este apresentar comportamento ácido-base. Como o fomesafen é um herbicida derivado de um ácido fraco (pka = 2,8), apresenta-se ionizado em solos onde o pH é maior que seu pka, sendo mais suscetíveis à lixiviação nessa condição. Resultados semelhantes são apresentados por Guo *et al.*, 2003 que reportaram que o fomesafen aplicado em solos com pH mais elevado pode ser suscetível a maior distribuição no perfil do solo.

2.4. Conclusão

O método de SLE/LTP-HPLC/DAD otimizado e validado foi seletivo, eficiente, preciso e exato, podendo ser aplicado para a determinação de fomesafen

em amostras de solo. Os resultados de persistência mostraram que o fomesafen pode ser considerado como muito persistente de acordo com a legislação adotada na Inglaterra e medianamente persistente pelos critérios brasileiros. A meia-vida foi dependente do tipo de sistema de plantio utilizado, sendo menor em sistema de plantio direto e maior em sistema de plantio convencional. A lixiviação do fomesafen nos três solos avaliados foi influenciada pelos diferentes tipos de solo, principalmente em relação ao teor de matéria orgânica e pH.

2.5. Referências Bibliográficas

ANVISA. **Portaria nº. 238, de 31 de março de 2003**. 2003.

Araújo, A. S. F. D.; Monteiro, R. T. R.; Abakerli, R. B. e Souza, L. S. D. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.157-164. 2003.

Assis, E. C.; Silva, A. A.; Barbosa, L. C.; Queiroz, M. E. L. R.; D'Antonino, L. e Gonçalves, V. A. Optimization and validation of the solid-liquid extraction technique for determination of picloram in soils by high performance liquid chromatography. **Planta Daninha**, v.29, p.683-696. 2011.

Bernal, J. L.; Jiménez, J. J.; Herguedas, A. e Atienza, J. Determination of chlorsulfuron and tribenuron-methyl residues in agricultural soils. **Journal of Chromatography A**, v.778, p.119-125. 1997.

Bossia, R.; Vejrupa, K. e Jacobsenb, C. S. Determination of sulfonylurea degradation products in soil by liquid chromatography–ultraviolet detection followed by confirmatory liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.855, p.575-582. 1999.

Caraccioloa, A. B.; Giulianoa, G.; Grennia, P.; Guzzellab, L.; Pozzonib, F.; Bottonic, P.; Favac, L.; Crobec, A.; Orrù, M. e Funari, E. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, v.134, p.525-534. 2005.

CEPEA. **PIB do Agronegócio, 2012**. 2012.
<<http://www.cepea.esalq.usp.br/pib/?page=505>>. 05 junho 2012.

Cobucci, T.; Prates, H. T.; Falcão, C. L. M. e Rezende, M. M. V. Effect of imazamox, fomesafen, and acifluorfen soil residue on rotational crops. **Weed Science**, v.46, p.258-263. 1998.

Cobucci, T.; Silva, J. B. e Prates, H. T. Carryover effect of fomesafen, applied on edible bean, on sucessional maize. **Planta Daninha**, v.15, n.2, p.180-189. 1997.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos, oitavo levantamento, maio 2013**. Companhia Nacional de Abastecimento. 2013.

Costa, A. I. G.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Sousa, F. A. d. e Zambolim, L. Determination of pesticides in lettuce using solid–liquid extraction with low temperature partitioning. **Food Chemistry**, v.181, p.64–71. 2015.

Cowell, J. E.; Kunstman, J. L.; Nord, P. J.; Steinmetz, J. R. e Wilson, G. R. Validation of an analytical residue method for analysis of glyphosphate and metabolite: an interlaboratory study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.34, n.6, p.955-960. 1986.

Dardengo, R. P.; Goulart, S. M.; Neves, A. A.; Reis, C.; Zambolim, L. e Queiroz, M. E. L. R. Pesticide residues analysis in potatoes by gas chromatography. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v.03, p.136–142. 2011.

De, A.; Bose, R.; Kumar, A. e Mozumdar, S. Worldwide Pesticide Use. In: A. De, R. Bose, *et al* (Ed.). **Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles**: Springer Briefs in Molecular Science, 2014.

Dong, S.; Hu, Q.; Yang, Z.; Liu, R.; Huang, G. e Huang, T. An ionic liquid-based ultrasound assisted dispersive liquid–liquid microextraction procedure followed by HPLC for the determination of low concentration of phytocides in soil. **Microchemical Journal**, v.110, p.221-226. 2013.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de Solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 1997. 212 p.

EMBRAPA. **Cultivo do feijão da primeira e segunda safras na região Sul de Minas Gerais**. Embrapa Arroz e Feijão. 2005.

Feng, Z.-z.; Li, Q.-f.; Zhang, J.; Zhang, J.; Huang, X.; Lu, P. e Li, S.-p. Microbial degradation of fomesafen by a newly isolated strain *Pseudomonas zeshuii* BY-1 and the biochemical degradation pathway. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.60, p.7104–7110. 2012.

Fenoll, J.; Hellína, P.; Martíneza, C. M.; Floresa, P. e Navarrob, S. High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. **Journal of Chromatography A**, v.1257, p.81-88. 2012.

Font, N.; Hernándezza, F.; Hogendoornb, E. A.; Baumannb, R. A. e Zoonenb, P. V. Microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography–UV detection for screening soils for sulfonylurea herbicides. **Journal of Chromatography A**, v.798, p.179-186. 1998.

Fontes, J. R. A.; Silva, A. A.; Vieira, R. F. e Ramos, M. M. Lixiviação de herbicidas no solo aplicados com água de irrigação em plantio direto. **Planta Daninha**, v.22, p.623-631. 2004.

Goulart, S. M.; Alves, R. D.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H. d.; Assis, T. C. d. e Queiroz, M. E. L. R. d. Optimization and validation of liquid–liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water. **Analytica Chimica Acta**, v.671, p.41–47. 2010.

Goulart, S. M.; Queiroz, M. E. L. R. d.; Neves, A. A. e Queiroz, J. H. d. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v.75, p.1320–1323. 2008.

Guo, J.; Lu, Y. e Sun, J. Residue dynamics of fomesafen in peanut and soybean field. **Journal Agro-Ambiental Science**, v.19, n.2, p.82-84. 2000.

Guo, J.; Zhu, G.; Shi, J. e Sun, J. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in chinese soils. **Water, Air, Soil Pollution**, v.148, p.77-85. 2003.

Heleno, F. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A. e Oliveira, A. F. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v.37, n.1, p.153–157. 2014.

Holler, F. J.; Skoog, D. A. e Crouch, S. R. **Princípios de análise instrumental**: BOOKMAN COMPANHIA ED. 2009

ICH. **Validation of analytical procedures: text and methodology, Q2 (R1)**. Inglaterra. 2005

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos, DOQ-CGCRE-008**. Brasil. 2010

Inoue, M. H.; Oliveira Jr., R. S.; Regitano, J. B.; Tormena, C. A.; Tornisielo, V. L. e Constantin, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, p.313-323. 2003.

Inoue, M. H.; Santana, D. C.; Jr, R. S. O.; Clemente, R. A.; Dallacort, R.; Possamai, A. C. S.; Santana, C. T. C. e Pereira, K. M. Potencial de lixiviação dos herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.28, p.825-833. 2010.

IUPAC. **The PPDB: Pesticide Properties Database**. 2014. <<http://www.sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/355.htm>>. 16 outubro 2014.

Jakelaitis, A.; Vivian, R.; Santos, J. B.; Silva, A. A. e Silva, A. F. Atividade residual no solo da mistura comercial dos herbicidas fluazifop-p-butil e fomesafen utilizados no cultivo convencional e direto do feijoeiro. **Planta Daninha**, v.24, n.3, p.533-540. 2006.

Júnior, R. S. O. e Regitano, J. B. Dinâmica de pesticida no solo. In: V. F. Melo e L. R. F. Alleoni (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG, 2009.

Klingman, G. C. e Ashton, F. M. **Weed science, principles and practices**. New York: John Wiley. 1975. 413 p.

Køppen, B. e Spliid, N. H. Determination of acidic herbicides using liquid chromatography with pneumatically assisted electrospray ionization mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.803, p.157-168. 1998.

Kozłowski, L. A.; Júnior, P. R.; Purissimo, C.; Daros, E. e Koehler, H. S. Período crítico de interferência das plantas daninhas na cultura do feijoeiro-comum em sistema de semeadura direta. **Planta Daninha**, v.20, n.2, p.213-220. 2002.

Laganàa, A.; Fagoa, G.; Marinob, A. e Penazzl, V. M. Liquid chromatography mass spectrometry tandem for multiresidue determination of selected post-emergence herbicides after soil column extraction. **Analytica Chimica Acta**, v.415, p.41-56. 2000.

Landry, D.; Dousset, S. e Andreux, F. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. **Chemosphere**, v.54, p.735-742. 2004.

Larsbo, M.; Stenstrom, J.; Etana, A.; Borjesson, E. e Jarvis, N. J. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. **Soil & Tillage Research**, v.105, p.200-208. 2009.

Leung, S. C. **Fomesafen: Determination of fomesafen in soil or water**. Richmond, CA: Zeneca Ag Products. 1997

Liang, B.; Lu, P.; Li, H.; Li, R.; Li, S. e Huang, X. Biodegradation of fomesafen by strain *Lysinibacillus* sp. ZB-1 isolated from soil. **Chemosphere**, v.77, p.1614–1619. 2009.

Lourencetti, C.; Marchi, M. R. R. D. e Ribeiro, M. L. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction

and HPLC-UV. **Talanta**, v.77, p.701-709. 2008.

MAPA. **Manual de garantia da qualidade analítica**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2011.

Marthe, D. D. B.; Bittencourt, L. M.; Queiroz, M. E. L. R. e Neves, A. A. Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretróides em manteiga. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1389–1393. 2010.

Ohmes, G. A. e Mueller, T. C. Sulfentrazone adsorption and mobility in surface soil of the Southern United States. **Weed Technology**, v.21, p.796-800. 2007.

Oliveira, R. S.; Koskinen, W. C. e Ferreira, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Res.**, v.41, n.2, p.97-110. 2001.

Pinho, G. P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R. e Silvério, F. O. Pesticide determination in tomatoes by solid–liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food Chemistry**, v.121, p.251–256. 2010.

Rauch, B. J.; Bellinder, R. R.; Brainard, D. C.; Lane, M. e Thies, J. E. Dissipation of Fomesafen in New York State Soils and Potential to Cause Carryover Injury to Sweet Corn. **Weed Technology**, v.21, n.1, p.206-212. 2007.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. e Melo, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, p.771-780. 2004.

Ribeiro, F. A. D. L.; Ferreira, M. M. C.; Morano, S. C.; Silva, L. R. D. e Schneider, R. P. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v.31, n.1, p.164-171. 2008

Rodrigues, B. N. e Almeida, F. S. **Guia de Herbicidas**. Londrina, PR: Ed. dos autores. 2011. 697 p.

Silva, A. A.; Vivian, R. e Oliveira Jr., R. S. O. Herbicidas: Comportamento no solo. In: A. A. Silva e J. F. Silva (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: UFV, 2007.

Silva, C. M. M. D.; Freitas, S. D. P. e Rosa, R. C. C. Efeito residual da aplicação de fluazifop-p-butyl + fomesafen em solos com plantas-teste. **Ciência Rural**, v.37, n.5, p.1450-1452. 2007.

Silva, G. R.; D'Antonino, L.; Faustino, L. A.; Silva, A. A.; Ferreira, F. A. e Texeira, C. C. Sorption of fomesafen in Brazilian soils. **Planta Daninha**, v.31, p.971-977. 2013.

SINDIVEG. **Vendas de defensivos agrícolas por classes - 2010/2014**. 2015.

Singh, A.; Tandon, S. e Sand, N. K. Determination of clopyralid herbicide in soil and water by High Performance Liquid Chromatography. **Pesticide Research Journal**, v.21, n.2, p.187-190. 2009.

Singh, N. e Tandon, S. Dissipation kinetics and leaching of cyazofamid fungicide in texturally different agricultural soils. **International Journal of Environment Science and Technology**, p.1-10. 2014.

Tandon, S. Degradation kinetics of anilofos in soil and residues in rice crop at harvest. **Pest Management Science**, p.n/a-n/a. 2014.

Vencill, W. K. **Herbicide Handbook**. Lawrence, KS: Weed Science Society of America. 2002. 493 p.

Vieira, H. P.; Neves, A. A. e Queiroz, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-LTP) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v.30, n.03, p.535-540. 2007.

Vivian, R.; Queiroz, M. E. L. R.; Jakelaitis, A.; Guimarães, A. A.; Reis, M. R.; Carneiro, P. M. e Silva, A. A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.111-

124. 2007.

Vryzas, Z.; Tسابoula, A.; Papadopoulou, E. e Mourkidou. Determination of alachlor, metolachlor, and their acidic metabolites in soils by microwave-assisted extraction (MAE) combined with solid phase extraction (SPE) coupled with GC-MS and HPLC-UV analysis. **Journal of Separation Science**, v.30, p.2529-2538. 2007.

Walker, A.; Rodriguez-Cruz, M. S. e Mitchell, M. J. Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. **Environmental Pollution**, v.133, p.43-51. 2005.

Weber, J. B.; Streck, H. J. e Sartori, J. L. Mobility of fomesafen and atrazine in soil columns under saturated- and unsaturated-flow conditions. **Journal of Pesticide Science**, v.39, p.39-46. 1993.

Weed, D. A. J.; Kanwar, R. S.; Stoltenberg, D. E. e Pfeiffer, R. L. Dissipation and distribution oh herbicides en the soil profile. **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.68-79. 1995.

Zanella, R. P., E. G.; Gonçalves, F. F.; Kurz, M. H. S.; Mistura, C. M. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v.26, n.9-10, p.935-938. 2003.

CONSIDERAÇÃO FINAL

Nesta pesquisa foram determinados os coeficientes de sorção e dessorção e o índice de histerese do fomesafen em 10 diferentes solos brasileiros e a relação dessas variáveis com as características físicas e químicas de cada solo. Além disso, o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (SLE/LTP-HPLC/DAD) foi desenvolvido. Este método foi otimizado e validado e após confirmação da confiabilidade do mesmo, garantiu-se que o método pode ser aplicado para a determinação de fomesafen em amostras de solo. Logo, o método foi utilizado na avaliação da persistência e mobilidade do fomesafen em diferentes solos e sob diferentes sistemas de cultivo.

Verificou-se que a sorção e a dessorção do fomesafen são dependentes das características físicas e químicas dos solos, principalmente em relação à argila, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, pH, porém a correlação entre essas variáveis varia de acordo com cada conjunto de solos avaliados.

Constatou-se, ainda, que o fomesafen pode ser considerado um herbicida muito persistente de acordo com a legislação adotada na Inglaterra e medianamente persistente pelos critérios brasileiros, sendo essa persistência dependente do tipo de sistema de plantio utilizado.

O fomesafen apresentou mobilidade moderada nos três solos avaliados. A lixiviação através das colunas de solo foi influenciada pelos diferentes tipos de solo, principalmente em relação ao teor de matéria orgânica e pH.

A realização desse trabalho possibilitou conhecer melhor as interações do herbicida fomesafen com diferentes solos de clima tropical. A divulgação desse conhecimento por meio da apresentação dos resultados em congressos, artigos científicos e capítulos de livro será de grande importância para que o uso desse herbicida seja feito de forma adequada. Isto é condição essencial para obter eficiência agrônômica e redução de riscos ambientais em decorrência do seu uso.