

MATHEUS FERREIRA FRANÇA TEIXEIRA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS
COM ATRIBUTOS DISTINTOS E ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

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

T

T266s
2019

Teixeira, Matheus Ferreira França, 1987-

Sorção, dessorção e lixiviação do indaziflam em solos com
atributos distintos e adição de esterco bovino / Matheus Ferreira
França Teixeira. – Viçosa, MG, 2019.

ix, 89 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Francisco Cláudio Lopes de Freitas.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Indaziflam (Herbicida). 2. Absorção. 3. Adsorção.
4. Solos - Lixiviação. 5. Ervas daninhas. 6. Impacto ambiental.
7. Herbicidas - Toxicologia. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Fitotecnia. Programa de Pós-Graduação em
Fitotecnia. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

MATHEUS FERREIRA FRANÇA TEIXEIRA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS
COM ATRIBUTOS DISTINTOS E ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO**

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

APROVADA: 27 de fevereiro de 2019.



Renata Pereira Lopes Moreira



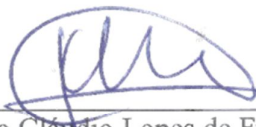
Marco Antônio Moreira de Freitas



Lino Roberto Ferreira
(Coorientador)



Kassio Ferreira Mendes



Francisco Cláudio Lopes de Freitas
(Orientador)

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ofereço e dedico.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por guiar meus caminhos e ser presença constante na minha vida.

Aos meus pais, Mário e Cristina, e meus irmãos Thiago e Isabella pelo amor, carinho, por sempre acreditarem em mim e por quem tenho muito orgulho e admiração.

Ao professor e orientador Francisco Cláudio Lopes de Freitas, pela orientação, oportunidade e ensinamentos, contribuindo de forma valiosa para a minha formação profissional.

Ao coorientador Lino Roberto Ferreira, pelos ensinamentos, confiança e pelos ótimos anos de convivência e amizade.

À Thaís, pela paciência, conselhos, ensinamentos e por sempre estar ao meu lado.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Programa de Fitotecnia, pela oportunidade de realização do curso e crescimento profissional.

Aos amigos Valdinei, Gé, Wendel, Rafael “marreta”, Christiano e Maria Carolina pela amizade e bons momentos vividos durante a execução dos experimentos.

Aos colegas do grupo de Manejo Integrado de Plantas Daninhas e demais colegas da universidade, pelo constante apoio e pela consideração.

Ao técnico agrícola Luís Henrique pelos ensinamentos e ajuda incondicional.

À Bayer CropScience por ter fornecido o herbicida, os solos e apoio financeiro para a condução dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de Bolsa de Estudo.

Enfim, agradeço a todos que torceram por mim. MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS.....	4
CAPÍTULO I:SORÇÃO E DESSORÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS BRASILEIROS COM DIFERENTES ATRIBUTOS.....	7
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
INTRODUÇÃO.....	9
MATERIAL E MÉTODOS.....	10
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
CONCLUSÕES.....	21
REFERÊNCIAS.....	22
CAPÍTULO II:LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS BRASILEIROS COM DIFERENTES ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	28
RESUMO:.....	28
ABSTRACT.....	29
INTRODUÇÃO.....	31
MATERIAL E MÉTODOS.....	31
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
CONCLUSÕES.....	42
REFERÊNCIAS.....	43
CAPÍTULO III:SORÇÃO E DESSORÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO APÓS ELEVAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO PELA ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO.....	49
RESUMO.....	49

ABSTRACT.....	50
INTRODUÇÃO	51
MATERIAL E MÉTODOS.....	52
DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO PELO BIOENSAIO.....	53
DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO E DESSORÇÃO PELO MÉTODO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	55
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
ENSAIO BIOLÓGICO.....	57
ENSAIO UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	61
CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	67
CAPÍTULO IV:LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO- AMARELO APÓS ELEVAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO PELA ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO	72
RESUMO.....	72
ABSTRACT.....	73
INTRODUÇÃO	74
MATERIAL E MÉTODOS.....	75
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	85
CONSIDERAÇÕES FINAIS	89

RESUMO

TEIXEIRA, Matheus Ferreira França, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Sorção, dessorção e lixiviação do indaziflam em solos com atributos distintos e adição de esterco bovino.** Orientador: Francisco Cláudio Lopes de Freitas. Coorientador: Lino Roberto Ferreira.

A viabilidade econômica do cultivo de grandes áreas depende da utilização de herbicidas para o manejo de plantas daninhas. Esta técnica tem a preferência dos produtores por ser eficiente, possuir alto rendimento e ser de baixo custo em comparação com os demais métodos de controle. Entretanto, o conhecimento prévio do comportamento dos herbicidas nos diferentes solos é a condição necessária para se garantir a eficiência agrônômica e prevenir os efeitos indesejáveis desses compostos no ambiente. O conhecimento da sorção, dessorção e o potencial de lixiviação de um herbicida são parâmetros essenciais para se entender o comportamento de herbicidas no ambiente, visto que, ao atingir o solo, uma parte das moléculas ficará sorvida em seus colóides e a outra parte disponível na solução. O indaziflam é um herbicida recentemente lançado no Brasil e pouco se sabe ainda sobre sua dinâmica nos solos brasileiros, de modo que nesta pesquisa foram realizados quatro capítulos determinando a sorção, dessorção e potencial de lixiviação do indaziflam em solos brasileiros com atributos distintos e adição de esterco bovino, utilizando bioensaios e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No primeiro capítulo foi determinada a sorção e dessorção do indaziflam em solos de diferentes localidades, utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência, onde se buscou avaliar quais características dos solos estão associados a esses processos. No segundo capítulo avaliou-se o potencial de lixiviação do indaziflam em solos coletados nas profundidades de 0-5, 5-20 e 20-40 cm, utilizando os métodos cromatográfico e biológico. Também utilizando estes métodos, no terceiro e quarto experimentos avaliou-se a sorção, dessorção e potencial de lixiviação do indaziflam em Latossolo Vermelho-Amarelo submetido à variação no teor de carbono orgânico, mediante adição de esterco bovino. Foi observado que o indaziflam possui baixo índice de sorção nos solos avaliados, embora maiores coeficientes tenham sido verificados em solos com maior teor de carbono orgânico e menor valor de pH, enquanto que outros atributos como CTC e características ligadas à textura (teor de argila, silte e areia) não influenciaram na sorção deste herbicida. Além do baixo potencial de sorção, o indaziflam tem facilidade de ser dessorvido, retornando à solução do solo. Embora a textura do solo não teve influência na sorção do indaziflam, solos com textura arenosa são mais propícios

à lixiviação desse herbicida, a qual é também favorecida pelas características químicas como baixo teor de carbono orgânico e pH elevado, devido à menor capacidade sorbiva.

ABSTRACT

TEIXEIRA, Matheus Ferreira França, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Sorption, desorption and leaching of indaziflam in soils with different attributes and addition of bovine manure.** Advisor: Francisco Cláudio Lopes de Freitas. Co-advisor: Lino Roberto Ferreira.

The economic feasibility of large areas cropping depends on the use of herbicides for weed management. This technique is preferred by farmers due to its efficiency, besides presenting high yield and low cost when compared to other methods of control. A prior knowledge about the herbicide dynamics in different soils is a crucial condition to ensure its agronomic efficiency and also prevent undesirable effects of these compounds in the environment. The sorption, desorption and herbicide leaching potential are essential parameters to understand the herbicides behavior in the environment once, when in contact with the soil, part of its molecules will be sorbed to colloids and the other part will remain in the soil solution. Indaziflam is an herbicide recently introduced in Brazil and little is known about its dynamics in the Brazilian soils. In this regard, the current research presents four chapters describing the determination of the sorption desorption and leaching potential of indaziflam in Brazilian soils with distinct attributes and addition of bovine manure. The study was carried out through bioassays and the evaluations were based on high performance liquid chromatography (HPLC). In the first chapter, sorption and desorption of indaziflam were determined in soils from different locations using HPLC, aiming to identify which soil characteristics are associated to these processes. In the second chapter, the indaziflam leaching potential was evaluated for soils collected at depths of 0-5, 5-20 and 20-40 cm, using chromatographic and biological methods. Through the same methodology, a third and fourth experiments were conduct to evaluate the sorption, desorption and leaching potential of indaziflam in Red-Yellow Latosol subjected to variation in the organic carbon content, through the addition of bovine manure. It was observed that indaziflam has a low sorption index on the tested soils, although the highest coefficients have been verified in soils with higher organic carbon content and lower pH values, while other attributes such as CTC and texture related characteristics (clay content, silt and sand) did not influence the sorption of this herbicide. In addition to the low sorption potential, indaziflam is easily desorbed, returning to the soil solution. Despite the soil texture does not affect the indaziflam sorption; soils with sandy texture are more likely

to leach this herbicide, what is also favored by chemical characteristics such as low organic carbon and high pH, due to the lower sorption capacity.

INTRODUÇÃO GERAL

O uso de herbicidas para o controle químico de plantas daninhas é prática indispensável para a agricultura tecnificada. Estes compostos têm importante participação na agricultura, sendo a classe de pesticida mais comercializada no mundo (FAOSTAT, 2018).

Os herbicidas podem ser aplicados diretamente no solo, antes da emergência das plantas daninhas e das culturas, ou após a emergência das plantas, alcançando de forma direta ou mesmo indireta o solo (Silva, 2007). Sendo assim, é importante destacar que esses produtos devem ser utilizados de forma segura e consciente, para preservar os fatores ambientais que sustentam a produção, como solo e água.

O conhecimento do comportamento de herbicidas no solo é de fundamental importância, pois o solo é o principal receptor e acumulador desses compostos (Ouyang et al., 2017). Após a aplicação, o herbicida pode seguir diferentes destinos, governados por processos como sorção, lixiviação e escoamento superficial, degradação química e/ou biológica e a absorção pelas plantas, podendo também, ocorrer interação entre os respectivos processos (Mancuso et al., 2011, Cara et al., 2017). A ocorrência de cada um desses processos é influenciada por atributos do solo (capacidade de troca catiônica, pH, carbono orgânico, textura), condições ambientais (temperatura, umidade e luminosidade) e, principalmente, pelas características intrínsecas dos produtos em interação com o solo tais como, solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de sorção - K_d , coeficiente de sorção normalizado para carbono orgânico do solo - K_{oc} , constante de ionização ácido - pK_a , ou básica - pK_b , tempo de meia vida ($t_{1/2}$), volatilidade e fotodegradação (Comino et al., 2017).

Compreender as interações que ocorrem entre herbicida e solo é de extrema importância, sobretudo, quando esses produtos são aplicados diretamente no solo, ou seja, em pré-emergência. Ao se realizar esse tipo de aplicação é fundamental que o herbicida possua efeito residual prolongado, para que se tenha eficiência sobre o controle das plantas daninhas durante maior período de tempo, principalmente em culturas com longo período crítico de competição (Cornelius & Bradley, 2017), como a cana-de-açúcar e espécies arbóreas, como eucalipto e frutíferas.

Para o manejo sustentável do solo, a manutenção do carbono orgânico é de fundamental importância à sua capacidade produtiva em longo prazo (Santos et al., 2008). Entre as fontes de material orgânico aplicável na agricultura, o uso do esterco bovino tem

sido visto como uma alternativa de grande sustentabilidade, pois é um material rico em nutrientes utilizáveis pelas plantas, podendo ainda ser utilizado como corretivo e condicionador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Além do benefício como fonte de nutrientes, o uso de esterco bovino curtido aumenta os teores de carbono orgânico do solo, entretanto o esterco pode interagir com herbicidas alterando a sua dinâmica e consequente eficiência no controle de plantas daninhas (Guareschi et al, 2013; Trevisan et al, 2016).

Quando se avalia o comportamento de herbicidas no solo, normalmente se utiliza análises cromatográficas, que demandam menor tempo, boa resolução, resultados quantitativos e alta sensibilidade aos compostos (Teju et al., 2017). Contudo, diversas pesquisas têm evidenciado a possibilidade de estimar a sorção e potencial de lixiviação de herbicidas utilizando-se ensaios com plantas indicadoras (Celis et al., 2002; Freitas et al., 2014; Mehdizadeh et al., 2017).

Nos ensaios biológicos é realizada a biomonitoração ativa, pois neles são utilizadas plantas-teste, altamente sensíveis ao herbicida e normalmente são realizados em ambiente protegido que permite ótimo crescimento da planta indicadora (Raya-Rodriguez, 2000). Sua utilização fundamenta-se na exposição de espécies indicadoras a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um período de tempo suficiente para ocorrer à resposta biológica (Gherardi-Goldstein et al., 1990). Diversos autores têm relatado maior sensibilidade do ensaio biológico para detecção de herbicidas no solo em relação ao método cromatográfico, como por exemplo, o sulfentrazone (Braga et al., 2016), atrazine (Freitas et al., 2012; Silva et al., 2016) e indaziflam (Souza, 2018; Gonçalves; 2018).

O indaziflam, (*N*-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1*H*-inden-1-yl]-6-[(1*R*)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Figura 1), é um novo ingrediente ativo que vem sendo utilizado em aplicação em pré-emergência isoladamente ou em mistura com outras moléculas de herbicidas, para o controle de plantas daninhas. É um herbicida que possui baixa solubilidade em água (0,0028 kg m⁻³ a 20°C), o K_{oc} < 1.000 mL g⁻¹ de carbono orgânico, o pK_a = 3,5 e o log K_{ow} em pH 4; 7 ou 9 = 2,8 e meia-vida no solo (t_{1/2}) superior a 150 dias (Tompkins, 2010).

Pertencente à nova classe química alkylazine (fluoroalquiltriazinas), tem como mecanismo de ação a inibição da biossíntese de celulose, atuando no complexo celulose sintase, que possui diversas enzimas de celulose sintase (CESA).

Este herbicida apresenta efeito satisfatório para o controle de monocotiledôneas e eudicotiledôneas, porém é mais eficiente no controle de monocotiledôneas (Sebastian et al., 2017). De acordo com Guerra et al. (2013) a inibição da biossíntese de celulose supostamente acontece na etapa da reticulação das microfibrilas de celulose. Além disso, o indaziflam também inibe a disposição dos cristais na parede celular, prejudicando a sua formação, o alongamento e a divisão celular. Com isso, dificilmente o indaziflam irá afetar plantas com folhas completamente desenvolvidas, visto que não ocorre a síntese de celulose e a parede celular já se encontra totalmente formada (Guerra et al., 2013).

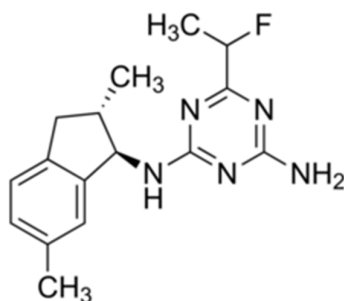


Figura 1: Estrutura química do herbicida indaziflam.

No Brasil esse herbicida encontra-se recentemente registrado para uso em banana, café, caju, cana-de-açúcar, citros, coco, dendê, eucalipto, goiaba, maçã, manga e uva, visando o manejo em pré-emergência das plantas daninhas (Mapa, 2018).

Diante da realidade de uso atual e das possibilidades vislumbradas para uso futuro do indaziflam no Brasil, é importante que se conheça o seu comportamento no solo, para que a utilização dessa nova molécula ocorra de maneira correta e segura minimizando os possíveis impactos da sua utilização no ambiente.

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a sorção, dessorção e potencial de lixiviação do herbicida indaziflam em solos com atributos distintos e adição de esterco bovino.

REFERÊNCIAS

- BRAGA, D. F., FREITAS, F. C. L., ROCHA, P. R. R., ARAUJO, A. G. D., & MELO, V. C. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, v. 34, n. 1, p. 161-169, 2016.
- CARA, I. G., RUSU, B. G., RAUS, L., & JITAREANU, G. Sorption potential of alkaline treated straw and a soil for sulfonylurea herbicide removal from aqueous solutions: An environmental management strategy. **Chemosphere**, 186, p. 360-366, 2017.
- CELIS, R., HERMOSÍN, M. C., CARRIZOSA, M. J., & CORNEJO, J. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2324-2330, 2002.
- COMINO, J. R., BOGUNOVIĆ, I., MOHAJERANI, H., PEREIRA, P., CERDÀ, A., SINOGA, J. R., & RIESS, J. The impact of vineyard' s abandonment on soil properties and hydrological processes. A study case in Ruwer-Mosel valley, Germany. **Vadose Zone Journal**, 2017.
- CORNELIUS, C. D., & BRADLEY, K. W. Carryover of common corn and soybean herbicides to various cover crop species. *Weed Technology*, v. 31 n. 1, p. 21-31, 2017.
- FAOSTAT, 2018 – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pesticides Use**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 01 de janeiro de 2019.
- FREITAS, F. C. L., SILVA, A. A., SILVA, L. O. C., ROCHA, P. R. R., GUIMARÃES, F. C. N., FREITAS, M. A. M., & FELIPE, R. S. Mobilidade do ametryn em solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **Planta Daninha**, v. 30, n. 3, p. 641-648, 2012.
- FREITAS, M. A. M.; PASSOS, A. B. R. J.; TORRES, L. G.; MORAES, H. M. F.; FAUSTINO, L. A.; ROCHA, P. R. R.; SILVA, A. A. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E., BERTOLETTI, E., ZAGATTO, P. A., ARAÚJO, R. P. D. A., RAMOS, M. D. L. L. D., & DE SANEAMENTO AMBIENTAL, C. D. T. Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. In **CETESB série manuais**. CETESB, 1990.

GONÇALVES, V. A. **Dinâmica do indaziflam em solos do Brasil avaliada pelas técnicas da planta indicadora e cromatografia**. 2018. 66f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018.

GUARESCHI, R. F., PERIN, A., DE ANDRADE, D. N., & ROCHA, A. C. Adubação com cama de frango e esterco bovino na produtividade de feijão azuki (*Vigna angularis*). **Agrarian**, v. 6, n. 19, p. 29-35, 2013.

GUERRA, N., DE OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., DE OLIVEIRA NETO, A. M., & BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

MANCUSO, M.A.C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151-164, 2011.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em:<agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=10267&p_tipo_janela=NEW> Acesso em 05 de dezembro de 2018

MEHDIZADEH, M., ALEBRAHIM, M. T., & ROUSHANI, M. Determination of Two Sulfonylurea Herbicides Residues in Soil Environment Using HPLC and Phytotoxicity of These Herbicides by Lentil Bioassay. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 1-7, 2017.

OUYANG, Y., ZHANG, J. E., CUI, L. H., & NKEDI-KIZZA, P. Simulating the transport and fate of trifluralin in soil. **Journal of Sustainable Watershed Science and Management**. v. 1, n. 2, p. 53-60, 2017.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T. **O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do arem Porto Alegre.** In: Zurita M. L. L. & Tolfo, A. M. (Org.) A Qualidade do Arem Porto Alegre. Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Porto Alegre, 2000.

SANTOS, J. D. **Fertilização orgânica de batata-doce com esterco bovino e biofertilizante.** 2008. 109f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB, 2008.

SEBASTIAN, D. J., FLEMING, M. B., PATTERSON, E. L., SEBASTIAN, J. R., & NISSEN, S. J. Indaziflam: A New Cellulose Biosynthesis Inhibiting Herbicide Provides Long-Term Control of Invasive Winter Annual Grasses. **Pest Management Science**, 2017.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas.** Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa. p. 189-248, 2007.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais.** 2018. 76f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018.

TEJU, ENDALE; TADESSE, BEZUAYEHU; MEGERSA, NEGUSSIE. Salting-out-assisted liquid–liquid extraction for the preconcentration and quantitative determination of eight herbicide residues simultaneously in different water samples with high-performance liquid chromatography. **Separation Science and Technology**, p. 1-11, 2017.

TOMPKINS, J. **Pesticide fact sheet: indaziflam.** United States, Environmental Protection Agency.2010. Disponível em: <http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-10.pdf>. Acesso em: 25 julho. 2016.

TREVISAN, E., BELO, A. F., PIRES, F. R., BONOMO, R., VIANA, D. G., & EGREJA FILHO, F. B. Influência da matéria orgânica na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 15, n. 4, p. 371-379, 2016.

CAPÍTULO I:

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS BRASILEIROS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

Resumo - O conhecimento dos processos que afetam a dinâmica de herbicidas no solo permite desenvolver práticas que melhorem a eficiência no controle de plantas daninhas e reduzam os impactos negativos dos seus usos em sistemas agrícolas. Esse conhecimento torna-se imprescindível quando se utiliza os herbicidas que possuem alta persistência no ambiente, como o indaziflam, que foi registrado recentemente no Brasil para uso em pré-emergência das plantas daninhas nas culturas de banana, café, caju, cana-de-açúcar, citros, coco, dendê, eucalipto, goiaba, maçã, manga e uva. Dentre os atributos dos solos que interferem na sorção e dessorção dos herbicidas destacam-se o pH e o teor de carbono orgânico. Nesta pesquisa, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, foram estimadas a sorção e a dessorção do indaziflam em amostras de solos com distintos atributos físicos e químicos, coletados na camada de 0-20 cm em diferentes localidades do Brasil [Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) de Uberlândia-MG, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) de Viçosa-MG, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) de Santa Bárbara do Oeste-SP, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) de Oratórios-MG, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) de Taquaritinga-SP e Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef) de Paulínia-SP]. O coeficiente de sorção (K_f) obtido em todos os solos avaliados foi considerado baixo, com índice máximo no LVd de Uberlândia (16,19) e mínimo no LVef de Paulínia (4,84), com relação inversa para pH e direta para teores de carbono orgânico. Além disso, solos com menores coeficientes de sorção (K_f), resultaram em maior potencial de dessorção do herbicida, devido à menor quantidade de cargas capaz de reter o herbicida sorvido. Conclui-se que a dose do indaziflam a ser recomendada deverá ser diferenciada levando em consideração os atributos dos solos, sendo que os mais importantes para estes solos foram o pH e o teor de carbono orgânico.

Palavras-chaves: Herbicida no solo, retenção, carbono orgânico, cromatografia.

INDAZIFLAM SORPTION AND DESORPTION IN BRAZILIAN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

Abstract - Knowing the processes that affect the herbicide dynamics in the soil allows the development of practices that improve the efficiency of weed control and reduce the negative impacts of herbicide uses on agricultural systems. This information is essential for herbicides that have high persistence in the environment, such as indaziflam, which was recently registered in Brazil for weed pre-emergence control in banana, coffee, cashew, sugar, citrus, coconut, palm, eucalyptus, guava, apple, mango and grape. Between the soils' attributes that affect the sorption and desorption of the herbicides, the pH and the organic carbon content stand out. In the present research, indaziflam sorption and desorption were estimated in soil samples with different physical and chemical attributes, using the high performance liquid chromatography. The samples were collected in the 0-20 cm layer in different regions of Brazil [Red-dystrophic Latosol LVd) of Uberlândia-MG, Red-Yellow Argissolo (PVA) of Viçosa-MG, Red-Yellow Latosol (LVA) of Santa Bárbara do Oeste-SP, Red-Yellow Argisol (PVA) of Oratórios-MG, Red-Yellow Argisol (PVA) of Taquaritinga-SP and Red-Eutrophic Latosol (LVef) of Paulínia-SP]. The sorption coefficient (K_f) obtained for all evaluated soils was considered low, where the maximum index was observed for the LVd of Uberlândia (16,19) and the minimum one was observed for the LVef de Paulínia (4,84). It was noticed an inverse relation for pH and a direct relation for contents of organic carbon. In addition, soils with lower sorption coefficients (K_f) resulted in higher desorption potential of the herbicide due to the lower amount of electric charges to retain the sorbed herbicide. It is concluded that the recommended dose of indaziflam should be adapted to each soil, considering its attributes and, more specifically, the pH and organic carbon content.

Keywords: Herbicide in soil, environmental impact, organic carbon, chromatography.

INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas é prática comum nos campos agrícolas, objetivando a proteção das plantas cultivadas e evitando redução na produtividade das culturas. Atualmente, são utilizados mundialmente na agricultura mais de 600 formulações de defensivos, sendo os herbicidas, os mais empregados em larga escala (FAOSTAT, 2018).

Os herbicidas são uma ferramenta eficiente no controle de plantas daninhas, além de reduzirem a dependência de mão-de-obra e possuírem baixo custo em relação a outros métodos de controle. Estes possuem distintos mecanismos de ação nas plantas alvo e características físico-químicas variáveis que podem influenciar nas interações com o solo (Alonso et al., 2011), que é o principal destino dos herbicidas, independentemente de serem aplicados em pré ou pós-emergência das plantas daninhas (Law, 2001).

Quando aplicados, os herbicidas estão sujeitos a serem absorvidos pelas plantas, volatilizados, sorvidos aos colóides do solo e/ou lixiviados para camadas subsuperficiais (Mancuso et al., 2011), sendo necessário o conhecimento das interações das moléculas do herbicida com o solo, para que o seu uso seja feito de forma correta, aumentando a eficiência agrônômica e minimizando os riscos de contaminação de recursos naturais como água e solo (Calderon et al., 2016).

A dinâmica de herbicidas em solos depende principalmente dos processos de retenção, regulados pela sorção e a dessorção, que controlam o movimento de herbicidas no perfil dos solos, tendo influência direta no potencial de lixiviação (Khan & Brown, 2017). A sorção refere-se ao conjunto dos processos de adsorção, absorção e precipitação (El-Nahhal & Hamdona, 2017) e é um dos processos mais importantes que afeta o destino dos herbicidas que determina a sua distribuição e a sua disponibilidade na solução do solo e na água (Bajeer et al., 2012), ocorre de forma rápida, influenciando direta e indiretamente a extensão dos efeitos dos outros processos, como a absorção dos herbicidas pelas plantas e degradação das moléculas pelos microorganismos (Bresnahan et al., 2000; Mercurio et al., 2016). As principais propriedades do solo que influenciam a sorção dos herbicidas são o pH, teor de carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e características físicas do solo (mineralogia) (Alonso et al., 2011).

A reversibilidade do processo sortivo está relacionada com a intensidade da dessorção. Para compostos orgânicos, como os herbicidas, tem sido verificado que a energia de ligação na dessorção é maior que a energia de ligação na sorção, fenômeno conhecido como histerese (Zhu & Selim, 2000; Oliveira Jr. & Regitano, 2009). O processo

de dessorção dos herbicidas, em muitos casos, não corresponde à ordem decrescente de sua sorção, e as razões para esse fato ainda não são totalmente compreendidas, podendo ser de natureza termodinâmica ou cinética (Chefetz et al., 2004). Os mecanismos atuantes nos processos sortivos e dessortivos são distintos nos solos e sua compreensão não depende somente dos coeficientes de sorção, mas também da forma como cada herbicida interage na superfície adsorvente (Vivian et al., 2007).

Entre as moléculas herbicidas registradas para uso no Brasil destaca-se o indaziflam (*N*-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1*H*-inden-1-yl]-6-[(1*R*)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine 2,4-diamine). Este herbicida pertence à nova classe química “alkylazine” e possui ótima eficiência para o controle de diversas espécies de plantas daninhas gramíneas e algumas eudicotiledôneas (Tompkins, 2010). O mecanismo de ação está relacionado com a inibição da biossíntese de celulose, fazendo com que novas células da parede celular não sejam formadas, ocorrendo paralisação do desenvolvimento da planta (Guerra et al., 2013, Brabham, 2016).

O indaziflam possui baixa solubilidade em água ($0,0028 \text{ kg m}^{-3}$ a 20°C), o $K_{oc} < 1.000 \text{ mL g}^{-1}$ de carbono orgânico, o $pK_a = 3,5$ e o $\log K_{ow}$ em pH 4; 7 ou 9 = 2,8 e meia-vida no solo ($t_{1/2}$) superior a 150 dias (Tompkins, 2010).

Considerando que a intensidade da sorção e dessorção de um herbicida no solo dependem das características físicas e químicas do herbicida e do solo, é difícil a recomendação de uma dose única para todos os solos, levando-se em conta os aspectos agronômicos e ambientais (Kraemer et al., 2009; Carles et al., 2017), tornando-se necessário estudos sobre as interações desse herbicida com os solos em diferentes localidades do Brasil para que se possa realizar recomendações seguras no ponto de vista agrônomo e ambiental.

Em face ao exposto, esta pesquisa teve como objetivo determinar a sorção e dessorção do indaziflam em amostras de solos com diferentes características físicas e químicas, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Herbicida no Solo, da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Foram utilizadas amostras de seis solos sem histórico de aplicação de herbicidas coletadas em diferentes localidades do Brasil, onde as culturas para

qual o indaziflam foi registrado são comumente cultivadas: Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), do município de Uberlândia-MG; Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), do município de Viçosa-MG; Latossolo Vermelho-Amarelo (PVA), do município de Santa Bárbara do Oeste-SP; Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), do município de Oratórios-MG; Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), do município de Taquaritinga-SP e Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef), do município de Paulínia-SP. As amostras dos solos foram coletados na profundidade de 0 a 20 cm, destorroadas, secas à sombra e peneiradas em malha de 4 mm. Posteriormente foram caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1), conforme metodologia proposta pela Embrapa (1997).

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas das amostras (solos).

Solos	pH	Ca	Mg ²⁺	Al ³⁺	T	CO	P-Rem
	(H ₂ O)	----- (Cmol _c dm ⁻³) -----				(%)	(mg L ⁻¹)
Uberlândia (LVd)	4,85	3,48	0,95	0,00	7,60	2,23	25,30
Viçosa (PVA)	5,02	12,37	1,53	0,00	17,60	1,41	29,10
Sta. B.Oeste (LVA)	5,10	0,60	0,20	0,50	3,30	0,76	35,10
Oratórios (PVA)	5,33	1,66	0,62	0,10	5,50	0,74	41,10
Taquaritinga (PVA)	5,33	2,68	1,12	0,00	6,50	0,90	38,80
Paulínia (LVef)	5,82	1,91	0,79	0,29	9,20	1,33	23,90

Solos	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	(dag kg ⁻¹)			
Uberlândia (LVd)	48,30	0,10	51,60	Argila arenosa
Viçosa (PVA)	26,70	15,30	58,00	Argilosa
Sta. B. Oeste(LVA)	70,00	21,00	9,00	Areia franca
Oratórios (PVA)	68,10	9,90	22,00	Franco argilo-arenoso
Taquaritinga (PVA)	77,50	4,40	18,10	Franco arenoso
Paulínia (LVef)	36,50	11,30	52,20	Argilosa

* Análises realizadas no “Laboratório de Análises de Solo Viçosa” Ltda. (Minas Gerais, Brasil), segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (pH): Potencial Hidrogeniônico; (T): Capacidade de Troca Catiônica Total; (CO): Carbono Orgânico; (P-Rem): Fósforo Remanescente.

A determinação do tempo de equilíbrio para o indaziflam nas diferentes amostras de solos foi realizada empregando-se o método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Utilizou-se solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 1,0 mg L⁻¹ do padrão analítico do indaziflam (99,9% pureza) e para cada amostra de solo, foram adicionados em tubos de polietileno tipo Falcon com capacidade de 50 mL, em triplicata, 2,0 gramas de solo mais 10,0 mL da solução de CaCl₂. Os tubos foram colocados sob agitação vertical por 2; 4; 8; 12; 24 e 32 horas à temperatura de 25,0 ± 2,0°C. Após agitação, as amostras foram

centrifugadas a 2.260 xg (3.500 rpm), durante sete minutos. Parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm , diretamente para “vials” de 1,5 mL. Em seguida, foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O tempo no qual a concentração da solução analisada permaneceu constante, para cada solo, foi definido como o tempo de equilíbrio.

Posteriormente, para avaliar a sorção do indaziflam foram preparadas soluções de trabalho a partir da solução-estoque, mencionada anteriormente, para determinação do tempo de equilíbrio, nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 $mg\ L^{-1}$ do herbicida em $CaCl_2$ 0,01 $mol\ L^{-1}$. Em triplicata foram adicionados 10,0 mL das respectivas soluções de trabalho em tubos Falcon com volume de 50,0 mL, contendo 2,0 g de solo, os quais foram submetidos à agitação vertical no tempo de equilíbrio estimado anteriormente (12 horas) para cada amostra de solo. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 xg (3.500 rpm) por sete minutos. Parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm , e adicionado em “vials” de 1,5 mL. Estes foram analisados utilizando a CLAE.

O estudo da dessorção foi realizado logo após a sorção. Neste ensaio foi retirado todo o sobrenadante dos tubos utilizados no ensaio de sorção, deixando os mesmos vertidos e em repouso por 24 horas. Logo após, foi adicionado em cada tubo 10 mL de $CaCl_2$ 0,01 $mol\ L^{-1}$ isento do herbicida. Após a adição dessa solução, os tubos foram fechados e agitados em um agitador vortex por 60 segundos e, em seguida, agitados verticalmente durante o tempo de equilíbrio determinado para cada solo que foi de 12 horas. As suspensões foram centrifugadas durante sete minutos a 2.260 xg (3.500 rpm). Em seguida parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore em membrana PTFE de 0,45 μm para posterior análise por CLAE. A concentração de indaziflam foi mensurada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas de cada teste pelo método de calibração externo.

Da mesma forma para os processos de sorção e dessorção, a quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s) em $mg\ kg^{-1}$ foi calculada por diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em $mg\ L^{-1}$ e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em $mg\ L^{-1}$. De posse dos valores de C_e e de C_s , foi ajustada a equação da isoterma de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente. Posteriormente, também foram calculados os

coeficientes de sorção e de dessorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Kfoc) utilizando a fórmula: $Kfoc = (Kf/CO)*100$

O índice de histerese (H) $\frac{1}{nS} / \frac{1}{nD}$ foi calculado dividindo-se o 1/n de sorção por 1/n de dessorção segundo metodologia utilizada por Konisken et al. (1979) e Peruchi et al. (2015).

Com base nos valores obtidos pela equação da isoterma de Freundlich, calculou-se os índices de correlação de Pearson para medir o grau da relação entre o Kf e os atributos dos solos: pH, teor de carbono orgânico, CTC, teores de argila, silte e areia e P-rem.

Na execução deste experimento, a concentração de cada herbicida em solução foi determinada por CLAE em equipamento modelo Shimadzu LC 20AT, com detector 43 DAD (Shimadzu SPD 20AT) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i. x 5 µm diâmetro de partículas). As condições cromatográficas foram compostas de fase móvel de acetonitrila (grau HPLC): água tipo 1 ultrapura (obtida pelo sistema Milli-Q), acidificada com 0,01% v/v de ácido acético a uma proporção de 60:40, volume de injeção de 20 µL, a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, comprimento de onda de 212 nm e temperatura de 30°C. Nestas condições cromatográficas, o tempo de retenção para o indaziflam foi de aproximadamente 4,6 minutos.

Para as análises estatísticas de correlação entre os valores de kf e os atributos de cada solo foi utilizado o software Minitab® 16.2.1

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo de equilíbrio no qual a concentração da solução analisada permaneceu constante foi de 12 horas para todas as amostras de solos (Figura 1). A cinética de sorção no tempo de equilíbrio foi semelhante para os solos avaliados, com duas fases distintas: uma sorção rápida na fase inicial, seguida por uma fase lenta. A sorção rápida na fase inicial do tempo de equilíbrio pode ser explicada pelo grande número de sítios de sorção disponíveis nos solos nas primeiras horas, porém à medida que os sítios foram sendo saturados, estes se tornam difíceis de serem ocupados, devido às forças de repulsão entre as moléculas em solução e as moléculas do soluto na fase sólida, caracterizando-se a fase lenta da cinética de sorção (Khenifi et al., 2010; Liu et al., 2010; Rojas et al., 2015).

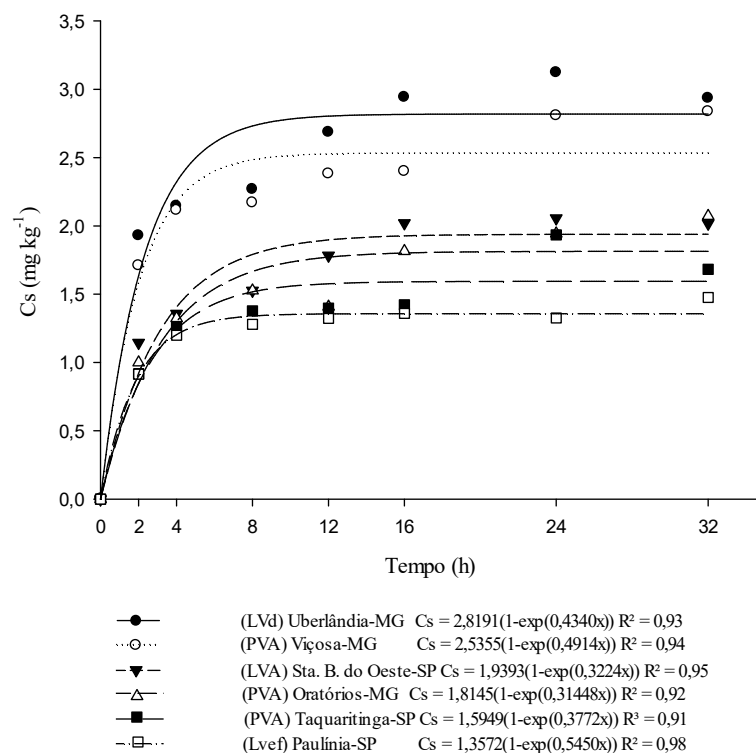


Figura 1: Tempo de equilíbrio para o indaziflam em solos brasileiros com diferentes atributos.

*Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef).

O tempo de equilíbrio para o indaziflam obtido em doze solos brasileiros por Souza (2018) foi alcançado após um período de 8 horas, entretanto este autor optou por definir o tempo de equilíbrio para o indaziflam em 12 horas, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do indaziflam, conforme indicado pelos coeficientes de determinação das equações (R^2) para todos os solos (Figura 2 e Tabela 2). As isotermas ajustadas foram do tipo L ($1/n < 1$) para o Argissolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, Latossolo Vermelho-Amarelo de Santa Bárbara do Oeste-SP, Argissolo Vermelho-Amarelo de Taquaritinga-SP e Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP. Essa isoterma possui inclinação não linear e côncava

em relação à abscissa, indicando diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção quando a concentração do indaziflam na solução aumenta (Falone & Vieira, 2004).

Para o Latossolo Vermelho-Distrófico de Uberlândia-MG e Argissolo Vermelho-Amarelo de Oratórios-MG, as isothermas ajustadas foram do tipo S ($1/n > 1$) (Figura 3), caracterizadas por uma curva não linear e convexa em relação à abscissa. Para estes solos, inicialmente a sorção é baixa, mas com o aumento da concentração do sorvato na superfície sorvida, ocorre aumento na adsorção pela associação entre as moléculas. Neste caso, a água é um forte competidor na sorção na superfície coloidal; com o aumento da concentração do soluto, essa competição tende a reduzir (Silva et al., 2007).

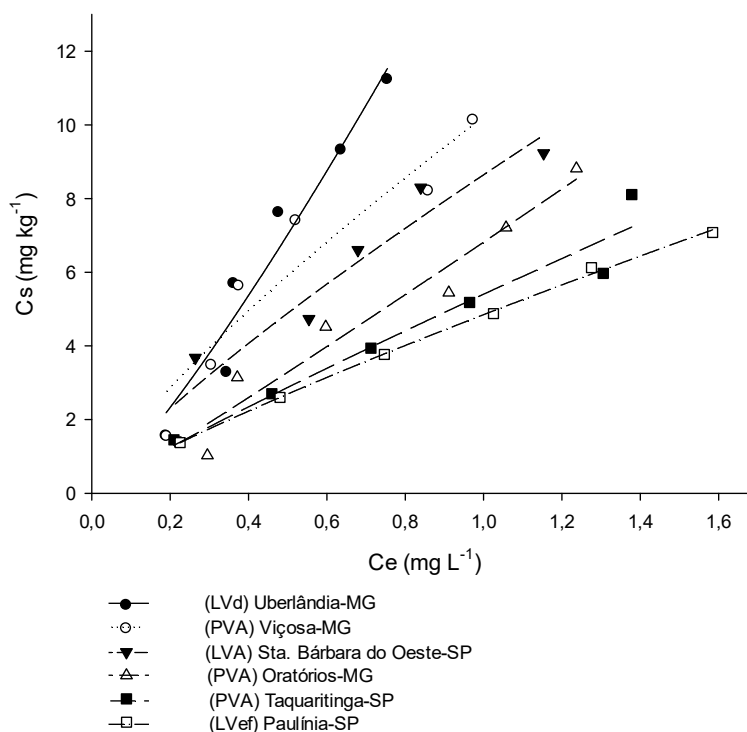


Figura 2: Isothermas de sorção do indaziflam em solos brasileiros com diferentes atributos.

Tabela 2: Coeficientes de sorção (Kf, Kfoc e 1/n) e coeficientes de determinação (R²) das isotermas de sorção do indaziflam em solos com diferentes atributos.

Coeficientes sorção	Solos					
	(LVd) Uberlândia	(PVA) Viçosa	(LVA) S. B do Oeste	(PVA) Oratórios	(PVA) Taquaritinga	(LVef) Paulínia
Kf	16,1960	10,2222	8,6507	6,8221	5,4023	4,8472
Kfoc	726,28	724,98	1138,25	921,91	600,26	364,45
1/n	1,2041	0,7887	0,8231	1,1061	0,9106	0,8467
R ²	0,94	0,90	0,93	0,94	0,94	0,99

* Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef).

A sorção do indaziflam obtida a partir das isotermas de Freundlich apresentou índices de Kf variando entre 4,8472 e 16,1960 sendo estes valores classificados como baixo, indicando uma sorção fraca conforme o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama, 1990). Os índices de Kf podem representar parcialmente a persistência e a capacidade de movimento do herbicida no solo e podem variar de pequena a elevada (Martinez et al., 2011). Já para os índices de Kfoc, os valores variaram entre 364,45 e 1138,25, também considerados baixos. O maior Kfoc encontrado no solo de Santa Bárbara do Oeste pode ser explicado pelo baixo Kf e baixo teor de CO no solo.

Os coeficientes de Kf indicaram que o indaziflam sorve mais fortemente no Latossolo Vermelho-distrófico de Uberlândia-MG, ficando menos disponível na solução do solo para ser absorvido pelas plantas. Este solo possui o maior teor de carbono orgânico e menor valor de pH entre os solos estudados. O solo que apresentou menor coeficiente de sorção foi o Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP, que possui o maior valor de pH. Os índices de Kf estão relacionados ao pH e o teor de CO, conforme se observa na (Figura 3), onde se verificou correlação significativa para estes dois atributos.

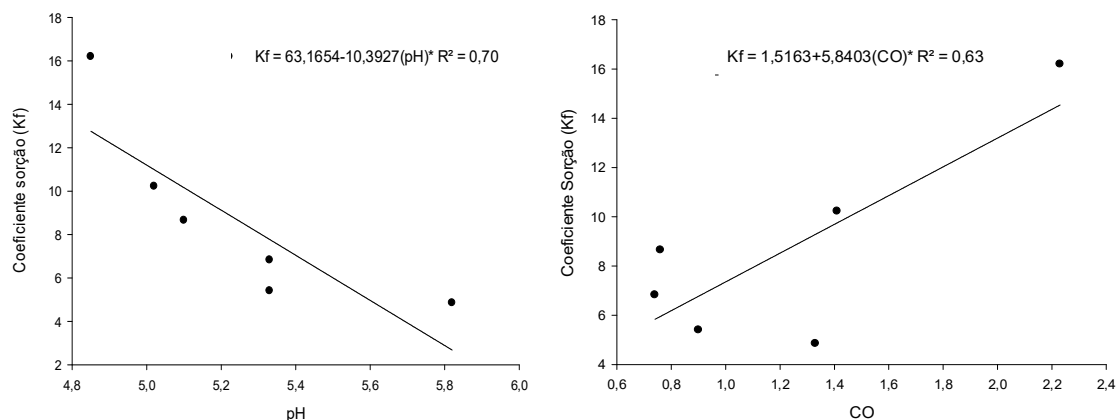


Figura 3 - Correlações entre os coeficientes de sorção (Kf) do indaziflam e as características dos solos pH e CO.

O maior valor de Kf e consequentemente maior potencial de sorção, foi constatado no Latossolo Vermelho-Distrófico de Uberlândia-MG, que é o solo com menor valor de pH (4,85) entre os avaliados, enquanto que no Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP, com maior pH (5,82), se observou menor Kf e portanto, menor sorção. Devido ao caráter de ácido fraco do indaziflam, quando o pH do meio é superior ao pKa do herbicida, este será prontamente dissociado e sua capacidade de retenção no solo será muito menor (Palma et al., 2015), portanto quanto maior o pH, maior será o aumento na quantidade de espécies aniônicas do herbicida, aumentando a repulsão entre as moléculas de indaziflam e os sítios de carga negativa dos coloides do solo, diminuindo a sorção do herbicida e fazendo com que ele fique mais disponível na solução do solo para ser absorvido pelas plantas (Rocha et al., 2000).

No entanto, Trigo et al. (2014) relataram que pequena parte das moléculas de indaziflam podem se dissociar e permanecer no solo, em forma de moléculas catiônicas, característica de uma base fraca (Jeffries et al., 2014; Trigo et al., 2014). Por conseguinte, embora parte das moléculas do herbicida possa se comportar como uma base fraca, em determinadas condições, nas faixas de pH entre 5,4 a 6,5, ele é substancialmente ionizado (Alonso et al., 2011), o que evidencia seu comportamento como um ácido fraco na maioria dos solos cultivados.

O teor de carbono orgânico foi outro atributo que se correlacionou com a sorção do indaziflam, porém, de forma positiva como pode ser observado no Latossolo Vermelho-

distrófico de Uberlândia-MG. A estrutura química do carbono orgânico é formada por sítios tridimensionais, que possuem ligações de hidrogênio promovendo a sorção de compostos aos colóides orgânicos (Benoit et al. 2008). Como o indaziflam possui baixa solubilidade em água, o carbono orgânico torna-se importante sítio de sorção por fornecer superfícies absorventes no solo (Cox et al., 2007).

Estudos com indaziflam em diferentes solos também têm relatado uma ligação direta entre os teores de carbono orgânico e a sua sorção aos colóides do solo (Alonso et al. 2011; Souza, 2018). Segundo estes autores, foram observados correlação positiva entre a sorção do indaziflam e o teor de carbono orgânico dos solos. O aumento do carbono orgânico do solo promoveu redução nas lesões foliares e radiculares de grama-seda (*Cynodon dactylon*) exposta ao indaziflam, indicando que uma menor concentração do herbicida esteve presente na solução do solo para exercer sua ação, em consequência da maior sorção (Jones et al. 2013).

Entretanto, mesmo o Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP, possuindo maior teor de carbono orgânico que o Argissolo Vermelho-Amarelo de Oratórios-MG e o Argissolo Vermelho-Amarelo de Taquaritinga-SP, observou-se menor sorção do indaziflam. Esse resultado indicou que para os solos utilizados nesta pesquisa o pH é o atributo que melhor se relacionou a sorção, mesmo o carbono orgânico apresentando alta correlação. O pH do meio é um fator significativo na avaliação da capacidade de sorção dos herbicidas no solo, de modo que variações de pH podem provocar mudanças conformacionais nas moléculas do carbono orgânico (Traghetta et al. 1997).

Em relação à dessorção do indaziflam, foi observado maior índice de K_f para o Latossolo Vermelho-Distrófico de Uberlândia-MG e menor índice para o Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP (Figura 3 e Tabela 4). Os valores de K_{foc_d} variaram entre 3176,07 e 1477,69 para Latossolo Vermelho-Amarelo de Santa Bárbara do Oeste-SP e o Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP respectivamente.

A dessorção dos herbicidas é processo muito importante, pois determina a taxa de liberação, persistência e potencial de mobilidade desses compostos nos solos. Os herbicidas com baixa taxa de dessorção podem ter maior risco para as culturas sensíveis em sucessão, pois são liberados lentamente, elevando a persistência no solo (Scursoni et al., 2017).

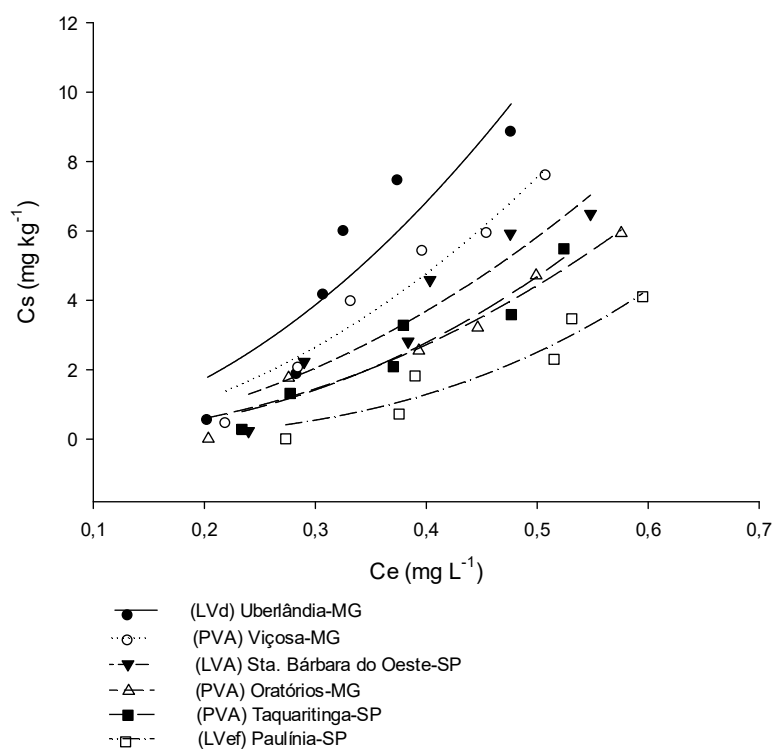


Figura 3: Isotermas de dessorção do indaziflam em solos com diferentes atributos.

Tabela 4: Coeficientes de dessorção (K_{fd} , K_{focd} e $1/n$) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de dessorção do indaziflam em solos com diferentes atributos.

	Solos					
	(LVd) Uberlândia	(PVA) Viçosa	(LVA) S.B.do Oeste	(PVA) Oratórios	(PVA) Taquaritinga	(LVef) Paulínia
Coeficientes dessorção						
K_{fd}	41,8386	31,1894	24,1381	20,1669	23,7560	19,6533
K_{focd}	1876,17	2212,01	3176,07	2725,26	2639,56	1477,69
$1/n$	1,9772	2,0457	2,0485	2,1856	2,3395	2,9172
R^2	0,83	0,94	0,90	0,96	0,92	0,91

* Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef).

Altas taxas de dessorção estão relacionadas aos altos valores de pH e baixos teores de carbono orgânico, pois nessas condições a interação entre herbicida e solo pode ter sido constituída de interações fracas, como forças de Van der Waals, o que favoreceu a maior dessorção do indaziflam.

No processo dessortivo do ametryn em um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH, foi observado que os solos com maiores valores de pH apresentaram menor sorção, evidenciando que o aumento do pH do meio provoca a diminuição da quantidade do herbicida na forma protonada, o que reduz as possibilidades de sorção do herbicida aos colóides do solo (Andrade et al., 2010). Dessa forma, um processo de calagem do solo pode interferir na disponibilidade do herbicida e influenciar no controle das plantas daninhas, na persistência e no potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Baixos valores de pH dos solos e maiores do teores de carbono orgânico também foram associados a força do processo de dessorção do herbicida picloram em solos brasileiros, indicando que em solos com maior nível de carbono orgânico e menor valor de pH a intensidade do processo de dessorção é inferior (Assis et al., 2011), corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

A liberação pelo solo de parte das moléculas anteriormente sorvidas caracteriza o fenômeno denominado histerese indicando que a energia de ligação na sorção é menor que a energia de ligação na dessorção (Zhu & Selim, 2000). Em geral, quanto maior o índice de histerese, maior será a dificuldade de o herbicida sorvido retornar a solução do solo (Barriuso et al., 1994; Koskinen et al., 2006).

Nesta pesquisa, entre os solos estudados maior índice de H foi constatado no LVd de Uberlândia-MG (Figura 4), evidenciando a interação intensa com o teor de carbono orgânico, retendo o herbicida, tornando o processo quase que irreversível. Além do mais, maior índice de H indica a possibilidade de este herbicida ter maior permanência no ambiente, apresentando efeito de *carryover* nas culturas subsequentes (Peruchi, 2015).

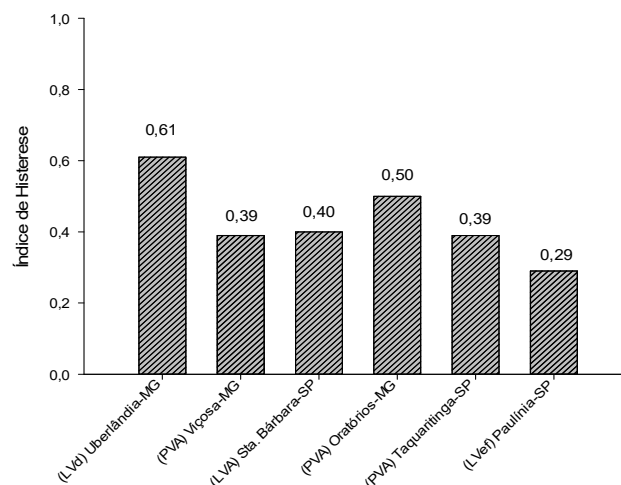


Figura 4: Índices de histerese do indaziflam em solos com diferentes atributos.

As principais causas relacionadas com a histerese são: transformações químicas e biológicas do composto original; frações irreversíveis ou resistentes de compostos sorvidos; impossibilidade de estabelecer equilíbrio químico entre a fase sorvida e em solução (Pignatello, 2000). Para compostos orgânicos hidrofóbicos como o indaziflam, acredita-se que o principal mecanismo envolvido na histerese é a difusão do soluto através da estrutura do carbono orgânico do solo, com taxa de dessorção mais lenta que a cinética de sorção (Huang et al., 2003).

Entretanto, Morillo et al. (2004) evidenciaram que o carbono orgânico não é o único atributo relacionado a ausência de histerese, sugerindo que baixos valores de pH também podem dificultar o retorno de herbicidas para a solução do solo. A meia-vida do indaziflam pode ser maior que 200 dias (USEPA, 2010) e como o mesmo é recomendado no Brasil para uso em culturas perenes, acredita-se que não haja problemas de *carryover* nas culturas subsequentes, entretanto deve ser levada em consideração a possibilidade de mobilidade no perfil do solo seus produtos de degradação (ácido indaziflam-carboxílico, fluoroethyldiaminotriazine e fluoroethyltriazinanedione).

CONCLUSÕES

O indaziflam teve baixa retenção nos coloides dos solos avaliados, com baixo coeficiente de sorção e facilidade de dessorção.

As propriedades do solo que mais influenciaram na sorção do indaziflam são teor de carbono orgânico e pH, com relação direta e inversa, respectivamente.

Atributos químicos do solo como CTC e P-rem, e físicos relacionados à textura como teor de argila, silte e areia não influenciam na sorção do indaziflam.

A dose do indaziflam a ser recomendada para controle de plantas daninhas deverá ser diferenciada levando em consideração os atributos dos solos.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA Jr, R.S.; CONSTANTIN, J.; MISLANHA, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 3096-3101, 2011.
- ANDRADE, S. R. B., SILVA, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., LIMA, C. F., & D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.
- ASSIS, E. C., SILVA, A. A., BARBOSA, L. C., QUEIROZ, M. E. L. R., D'ANTONINO, L., & CRUZ, L. S. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, v. 29, n. 4, p. 893-899, 2011.
- BAJEER, M. A.; NIZAMANI, S. M.; SHERAZI, S. T. H.; BHANGER, M. I. Adsorption and Leaching Potential of Imidacloprid Pesticide through Alluvial Soil. **American Journal of Analytical Chemistry** v. 3, p. 604-611, 2012.
- 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.
- BENOIT, P., MADRIGAL, I., PRESTON, C. M., CHENU, C., & BARRIUSO, E. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 2, 178-189, p. 2008.
- BRABHAM, CHAD B. Probing the plant cell wall with herbicides: a chemical genetics approach. 2016.
- BRESNAHAN, G. A.; KOSKINEN, W. C.; DEXTER, A. G.; LUESCHEN, W. E. Influence of soil pH-sorption interactions on imazethapyr carryover. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v .48, p. 1929-1934, 2000.

CALDERON, M. J., DE LUNA, E., GOMEZ, J. A., & HERMOSIN, M. C. Herbicide monitoring in soil, runoff waters and sediments in an olive orchard. **Science of The Total Environment**, 569, p. 416-422, 2016.

CARLES, L., JOLY, M., & JOLY, P. Mesotrione herbicide: efficiency, effects and fate in the environment after 15 years of agricultural use. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 2017.

CHEFETZ, BENNY; BILKIS, YITZHAK I.; POLUBESOVA, Tamara. Sorption–desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. **Water Research**, v. 38, n. 20, p. 4383-4394, 2004.

COX, L., VELARDE, P., CABRERA, A., HERMOSÍN, M. C., & CORNEJO, J. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. **European journal of soil science**, v. 58, n. 3, p. 714-721, 2007.

EL-NAHHAL, Y., & HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 22, p. 17-25, 2017.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

FALONE, S. Z.; 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.

FAOSTAT, 2018 – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pesticides Use**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 01 de janeiro de 2019.

GUERRA, N., DE OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., DE OLIVEIRA NETO, A. M., & BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas.**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

HUANG W.; PENG P.; YU, Z. & FU, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. **Appl. Geol.**, v. 18, p. 955-972, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE. **Manual de Testes para avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos**, 2 ed., Brasília, 351p, 1990.

JEFFRIES, M. D.; MAHONEY, D. J.; GANNON, T. W. Effect of simulated indaziflam drift rates on various plant species. **Weed Technology**, v. 28, n. 4, p. 608–616, 2014.

JONES, P. A., BROSNAN, J. T., KOPSELL, D. A., & BREEDEN, G. K. Effect of reed-sedge peat moss on hybrid sedagrass injury with indaziflam and prodiamine in sand based root zones. **Weed Technology**, v. 27, n. 3, p. 547- 551, 2013.

KHAN, M. A., & BROWN, C. D. Influence of commercial formulation on the sorption and leaching behaviour of propyzamide in soil. **Science of the Total Environment**, 578, p. 158-166, 2017.

KHENIFI, A., DERRICHE, Z., MOUSTY, C., PRÉVOT, V., FORANO, C. Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂Al₂(OH)₆ layered double hydroxide. **Applied Clay Science**. v. 47, n. 3, p. 362-371, 2010.

KOSKINEN, W. C.; O'CONNOR, G. A.; CHENG, H. H. Characterization of Hysteresis in the Desorption of 2, 4, 5-T from Soils 1. **Soil Science Society of America Journal**. v. 43, n. 5, p. 871-874, 1979.

KOSKINEN, W. C., CALDERON, M. J., RICE, P., CORNEJO, J. Sorption-desorption of flucarbazone, propoxycarbazone, and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. **Pest Management Science**, v. 62, n. 7, p. 598-602, 2006.

KRAEMER, A.F., MARCHESAN, E., AVILA, L.A., MACHADO, S.L.O., GROHS, M. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas. **Planta Daninha** v. 27, p. 629-639, 2009.

LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant. 2001

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

MANCURSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito Residual no solo ("Carryover"). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151- 164, 2011.

MARTINEZ, L. X.; VALDERRAMA, C.; ROVIRA, M.; MARTI, V.; GIMENEZ, J.; PABLO, J. Sorption and mobility of Sb(V) in calcareous soils of Catalonia (NE Spain): Batch and column experiments. **Geoderma**. v. 160, p. 468-476, 2011.

MERCURIO, P., MUELLER, J. F., EAGLESHAM, G., O'BRIEN, J., FLORES, F., & NEGRI, A. P. Degradation of herbicides in the tropical marine environment: Influence of light and sediment. **PloS one**, 11, e0165890, 2016.

MORILLO, E., UNDABEYTIA, T., CABRERA, A., VILLAVARDE, J., & MAQUEDA, C. Effect of soil type on adsorption-desorption, mobility and activity of the herbicide norflurazon. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**., v. 52, p. 884-890, 2004

OECD - Organization for economic co-operation and development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method**. 1 ed. Paris: OECD, 2000.

OLIVEIRA JR. R.S., REGITANO J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo V.F., Alleoni L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Minas Gerais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. p. 187-248, 2009.

PALMA, G., DEMANET, R., JORQUERA, M., MORA, M. L., BRICEÑO, G., & VIOLANTE, A. Effect of pH on sorption kinetic process of acidic herbicides in a volcanic soil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 15, n. 3, 549-560, 2015.

PERUCHI, L. M., FOSTIER, A. H., & RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**. 119, p.310–17, 2015.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy.**, 69, p. 1-73, 2000.

ROCHA, W. S. D., ALLEONI, L. R. F., REGITANO, J. B., CASAGRANDE, J. C., & TORNISIELLO, V. L. Influência do pH na sorção de imazaquin em um Latossolo Vermelho acriférrico. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 24, n. 3, 2000.

ROJAS, R., MORILLO, J., USERO, J., VANDERLINDEN, E., & EL BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, 520, p. 461-472, 2015.

SCURSONI, J. A., MONTOYA, J. C., VIGNA, M. R., GIGÓN, R., ISTILART, C., PUGNI, J. P. R., & PORFIRI, C. Impact of Imazamox and Imazapyr Carryover on Wheat, Barley, and Oat. **Weed Technology**, v. 31, n. 6, p. 838-846, 2017.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa. p. 189-248, 2007.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais**. 2018. 76f. Tese (mestrado em fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018

TOMPKINS, J. **Pesticide fact sheet: indaziflam**. United States, Environmental Protection Agency.2010. Disponível em: <http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-10.pdf>. Acesso em: 25 julho. 2016.

TRANGUETTA, D.G. et al. Mecanismos de reação e degradação de atrazina em solo e água: estudos espectroscópicos e polarográficos. In: 2º Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas, São Paulo, SP, 1997. **Anais...** São Carlos: Embrapa-CNPDIA, 1997, 149p.

TRIGO, C.; SPOKAS, K. A.; COX, L.; KOSKINEN, W. C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and

Fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 45, p. 10855-10860, 2014.

USEPA. **Pesticide fact sheet**. Conditional registration, 2010; 108 pp.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; REIS, M. R.; SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007.

ZHU, HONGXIA; SELIM, H. M. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. **Soil science**, v. 165, n. 8, p. 632-645, 2000.

CAPÍTULO II:

LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM SOLOS BRASILEIROS COM DIFERENTES ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Resumo - O indaziflam é um herbicida registrado recentemente no Brasil para uso em pré-emergência das plantas daninhas nas culturas de banana, café, caju, cana-de-açúcar, citros, coco, dendê, eucalipto, goiaba, maçã, manga e uva. Entretanto, pouco se conhece sobre as interações desse herbicida com os atributos dos solos brasileiros. Conhecimento este, importante no sentido de evitar ou minimizar os efeitos negativos do herbicida no ambiente, em especial, aos recursos hídricos. Neste trabalho foi estimado o potencial de lixiviação do indaziflam, por meio de bioensaios e cromatografia, em quatro solos: [Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) de Uberlândia-MG, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) de Santa Bárbara do Oeste-SP, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) de Taquaritinga-SP e Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef) de Paulínia-SP]. Para isso, foram preparadas colunas com 40 cm de profundidade preenchidas com os respectivos solos, coletados nas profundidades 0-5, 5-20 e 20-40cm, os quais foram dispostos nas colunas conforme se encontram no campo. No topo dessas colunas foi aplicado o indaziflam e, 12 horas após, foi simulada uma chuva de 60 mm. Após a drenagem da água (72 horas após a simulação da chuva), as colunas foram seccionadas a cada 5 cm de profundidade para retirada das amostras dos solos nelas contidos. Numa parte dessas amostras fez-se a quantificação do indaziflam por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e na outra, ensaios biológicos utilizando sorgo como planta indicadora da presença do herbicida. Maior lixiviação do indaziflam foi detectada até 25 e 15 cm no Latossolo Vermelho-Amarelo de Santa Bárbara do Oeste-SP e menor, no Latossolo Vermelho-Distrófico de Uberlândia-MG, com detecção até 15 e 10 cm de profundidade, pelos métodos do bioensaio e cromatográfico, respectivamente. A mobilidade do indaziflam foi intensificada nos solos com baixo teor de carbono orgânico e/ou com textura arenosa. Apesar de o método cromatográfico permitir a quantificação do herbicida, o bioensaio foi mais sensível na detecção do indaziflam em condições de baixa concentração, independente do solo estudado.

Palavras-chave: Herbicida, cromatografia líquida, bioensaio, mobilidade.

INDAZIFLAM LEACHING IN BRAZILIAN SOILS WITH DIFFERENT PHYSICO-CHEMICAL ATTRIBUTES

Abstract - Indaziflam is a recently registered herbicide in Brazil for use in pre-emergence of weeds in banana, coffee, cashew, sugarcane, citrus, coconut, palm, eucalyptus, guava, apple, mango and grape. However, little is known about the interactions of this herbicide with the Brazilian' soils attributes. These information are important in order to avoid or minimize the negative effects of the herbicide on the environment, especially on water courses. In the present study, the indaziflam leaching potential was estimated through bioassays and chromatography evaluation in four soils: [Red-dystrophic Latosol (LVd) of Uberlândia-MG, Red-Yellow Latosol (LVA) of Santa Bárbara do Oeste-SP, Red-Yellow Argissolo (PVA) from Taquaritinga-SP and Red-Eutrophic Latosol (LVef) from Paulínia-SP]. Columns with 40 cm depth were filled with the respective soils, collected at the depths 0-5, 5-20 and 20-40 cm, which were placed into the columns respecting their original position as found in the field. At the top of these columns indaziflam was applied and, 12 hours later, a 60 mm rainfall was simulated. After the water drainage (72 hours after the rain simulation), the columns were sectioned at every 5 cm of depth to remove the soil samples placed inside. For some samples, indaziflam was quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) and, for the other ones, indaziflam was quantified through biological assays, using sorghum as a bio-indicator for the herbicide presence. The highest indaziflam leaching was noticed untill 25 and 15 cm in the Red-Yellow Latosol of Santa Bárbara do Oeste-SP and the lowest leaching was observed in the Red-Dystrophic Latosol of Uberlândia-MG, with detection up to 15 and 10 cm depth, based on bioassay and chromatographic methods, respectively. The mobility of indaziflam was enhanced in soils with low organic carbon content and / or sandy texture. Although the chromatographic method allowed the quantification of the herbicide, the bioassay was more sensitive for the indaziflam detection in conditions of low concentration, independent of the studied soil.

Keywords: Herbicide, liquid chromatography, bioassay, mobility.

INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda mundial por fibras e alimentos, o uso de pesticidas tem se difundido nos campos agrícolas assegurando elevados rendimentos por área cultivada (Homem et al., 2016). No entanto, a utilização em larga escala de herbicidas em solos com diferentes atributos sem o conhecimento do comportamento desses compostos no ambiente, pode provocar toxicidade em culturas sucessoras, baixa eficiência no controle das plantas daninhas e contaminação de recursos naturais, principalmente as águas subterrâneas em áreas agrícolas e não agrícolas (Chidambaram et al., 2016; López-Cabeza et al., 2017).

O risco dos herbicidas atingirem águas subterrâneas pode ser determinado pelo processo denominado lixiviação, que consiste no transporte descendente dos herbicidas no perfil do solo, junto com o fluxo de água, sendo este o principal modo de transporte de moléculas, especialmente, aquelas com alta solubilidade em água (Scheel & Tarley, 2017). De acordo com Jursik et al. (2015), quando os herbicidas são aplicados em pré-emergência das plantas daninhas, o movimento descendente no perfil do solo é essencial para que este atinja a região onde se encontra o banco de sementes dessas plantas, no entanto, quando excessivo pode provocar contaminação de recursos naturais.

A lixiviação ao longo do perfil do solo é influenciada pelos atributos do solo, pelas características da molécula herbicida e pelas condições climáticas (Paraíba et al. 2003; Tatum et al. 2017). A composição, tamanho e distribuição das partículas do solo, densidade, teor e tipo de carbono orgânico (CO), pH, solubilidade em água das moléculas dos herbicidas e o índice de precipitação pluvial podem provocar interferências na lixiviação dos herbicidas (Peña et al., 2016).

Entre as novas moléculas herbicidas registradas para uso no Brasil está o indaziflam (*N*-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1*H*-inden-1-yl]-6-[(1*R*)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine). Este herbicida pertence à nova classe química “alkylazine” e possui ótima eficiência para o controle de diversas espécies de plantas daninhas gramíneas e algumas eudicotiledôneas (Tompkins, 2010). O mecanismo de ação está relacionado com a inibição da biossíntese de celulose, fazendo com que novas células da parede celular não sejam formadas, ocorrendo paralisação do desenvolvimento da planta (Guerra et al., 2013, Brabham, 2016). O indaziflam possui baixa solubilidade em água (0,0028 kg m⁻³ a 20°C), o $K_{oc} < 1.000 \text{ mL g}^{-1}$ de carbono orgânico, o pKa = 3,5 e o log Kow em pH 4; 7 ou 9 = 2,8 e meia-vida no solo (t_{1/2}) superior a 150 dias (Tompkins, 2010).

Quanto à mobilidade no perfil do solo de regiões de clima temperado, Tompkins (2010) relatou que o indaziflam é moderadamente móvel a pouco móvel, enquanto que Jhala & Singh (2012) observaram que esse produto é pouco móvel no solo. Todavia, estudos associados ao movimento descendente do indaziflam no solo de regiões tropicais são escassos, tornando-se necessários estudos da lixiviação desse composto em solos de diferentes localidades do Brasil.

Estudos para verificar o potencial de lixiviação de herbicidas no solo, estão sendo realizados utilizando diferentes técnicas, como por exemplo, a cromatografia líquida ou gasosa (Braga et al., 2016; Deng et al., 2017; Flores-Céspedes et al., 2017, Souza, 2018). Entretanto, essas técnicas de avaliação são consideradas de alto custo. Uma técnica alternativa é a utilização do método do bioensaio que possui as vantagens de ser rápido e com custos relativamente baixos (Belz et al., 2014; Bakar et al., 2016). Este método associado com a semeadura de plantas sensíveis ao herbicida avaliado permite evidenciar os resíduos desses compostos ao longo do perfil do solo. No entanto, a técnica do bioensaio é capaz somente de detectar o herbicida, ao passo que na cromatografia é possível quantificá-lo no solo.

Avaliando diversas espécies para condução de ensaios biológicos com indaziflam, Braga et al., (2017) constataram que o sorgo, trigo e aveia são altamente sensíveis a presença desse herbicida, sendo assim espécies eficientes para uso como plantas indicadoras da presença do indaziflam em solos.

Em face do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estimar o potencial de lixiviação do herbicida indaziflam em amostras de solos brasileiros com diferentes características físicas e químicas por meio do método biológico e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi constituído de quatro experimentos, conduzidos em solos coletados em áreas sem histórico de aplicação de herbicida, de diferentes localidades do Brasil: Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), do município de Uberlândia-MG; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), do município de Santa Bárbara do Oeste-SP; Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), do município de Taquaritinga-SP e Latossolo Vermelho-Eutrófico (LVef), do município de Paulínia-SP, em que, cada solo representa um experimento.

Para cada solo, foram coletadas amostras nas profundidades de 0-05; 5-20 e 20-40 cm, as quais foram dispostas em coluna de policloreto de vinil (PVC) de 10 cm de diâmetro por 40 cm de profundidade, de modo a reproduzir o perfil original do campo, conforme ilustração na Figura 1. As colunas foram parafinadas em seu interior, a fim de evitar o escoamento da água nas bordas e, na base das mesmas, foram colocados tampões perfurados, separado dos solos por uma membrana de microfibras para evitar a perda de solo.

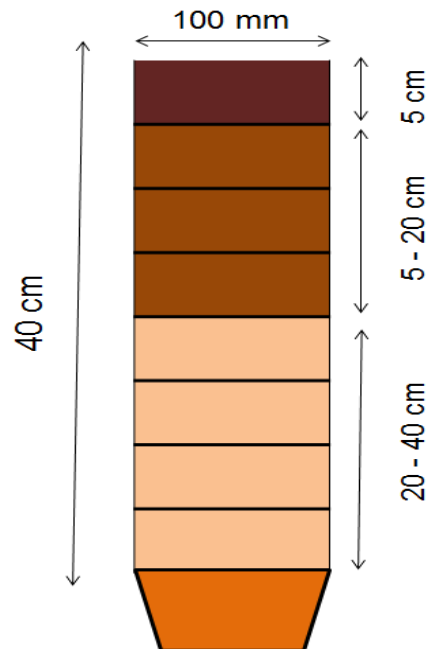


Figura 1: Esquema da coluna de PVC utilizada no experimento, preenchida com os solos coletados nas camadas de 0 – 5 cm, 5 – 20 e 20– 40 cm de profundidade.

Antes de serem colocados nas colunas, os solos foram secos ao ar, destorroados e passados em peneiras com malha de 4 mm. Posteriormente foram caracterizados quanto à classificação textural, composição física e química (Tabela 1) conforme metodologia proposta pela Embrapa (1997).

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas dos solos utilizados na condução dos experimentos.

Análise granulométrica														
Solo	Areia		Silte		Argila		Classe textural							
	(Dag kg ⁻¹)													
LVd – Prof. (1)	47		13		40		Franco-arenosa							
LVd – Prof. (2)	45		13		42		Franco-arenosa							
LVd – Prof. (3)	42		12		46		Argilosa							
LVA – Prof. (1)	70		22		8		Areia-franca							
LVA – Prof. (2)	70		23		7		Areia-franca							
LVA – Prof. (3)	61		24		15		Franco-arenosa							
PVA – Prof. (1)	72		14		14		Franco-arenosa							
PVA – Prof. (2)	73		17		10		Franco-arenosa							
PVA – Prof. (3)	70		18		12		Franco-arenosa							
LVef – Prof. (1)	45		17		38		Franco-arenosa							
LVef – Prof. (2)	41		18		41		Argilosa							
LVef – Prof. (3)	37		18		45		Argilosa							
Análise química														
Solo	pH	P	K	Ca	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	CO	P-Rem
	(H ₂ O)	(mg dm ³)		(Cmol _c dm ³)							(%)		(%)	(mg L ⁻¹)
LVd - Prof. (1)	5,0	5,1	150	2,3	1,0	0,0	3,0	3,7	3,7	6,7	55	0	1,80	26,9
LVd – Prof. (2)	5,2	11,2	61	1,7	0,5	0,0	4,6	2,4	2,4	7,0	34	0	1,74	21,9
LVd – Prof. (3)	4,9	1,0	44	0,6	0,1	0,3	4,1	0,8	1,1	4,9	16	27	1,22	15,3
LVA - Prof. (1)	6,0	6,6	17	0,5	0,2	0,5	2,8	0,7	1,2	3,5	21	40	0,81	36,5
LVA - Prof. (2)	5,6	3,1	11	0,6	0,2	0,5	2,5	0,8	1,3	3,3	25	38	0,76	35,1
LVA - Prof. (3)	5,2	1,9	5	0,6	0,2	0,7	3,1	0,8	1,5	3,9	21	46	0,70	28,6
PVA - Prof. (1)	6,2	3,3	125	2,4	1,0	0,0	2,1	3,7	3,7	5,8	64	0	1,16	33,9
PVA - Prof. (2)	6,3	3,5	130	2,4	1,0	0,0	1,8	3,7	3,7	5,5	67	0	1,16	31,5
PVA - Prof. (3)	5,9	3,0	98	2,0	1,0	0,0	1,3	3,1	3,1	4,5	60	0	1,05	29,6
LVef - Prof. (1)	6,2	9,3	54	1,9	0,4	0,5	6,4	2,4	2,9	8,8	28	17	0,76	20,7
LVef - Prof. (2)	6,1	6,6	45	1,9	0,5	0,5	5,6	2,5	3,0	8,1	31	17	0,70	19,0
LVef - Prof. (3)	6,3	0,8	7	2,7	0,7	0,1	4,0	3,4	3,5	7,4	46	3	0,70	19,0

* Análises realizadas no “Laboratório de Análises de Solo Viçosa” Ltda (Minas Gerais, Brasil), segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (pH): Potencial Hidrogeniônico; (SB): Soma de Bases; (t): Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; (T): Capacidade de Troca Catiônica Total; (V) Saturação por bases; (m): Saturação por Al³⁺ (MO): Teor de Matéria Orgânica; (P-Rem): Fósforo Remanescente. PVA - Argissolo Vermelho-Amarelo de Taquaritinga-SP; LVA - Latossolo Vermelho-Amarelo de Santa Bárbara do Oeste-SP; LVef - Latossolo Vermelho-Eutrófico de Paulínia-SP; LVd - Latossolo Vermelho-distrófico de Uberlândia-MG. /1 – profundidade 0 a 05 cm; /2 profundidade – 5 a 20 cm e /3 – profundidade 20 a 40 cm.

As colunas contendo os solos foram acondicionadas em recipientes com água, até o nível de aproximadamente 80 % da altura, por 48 horas, para saturação do solo, com umedecimento no sentido ascendente, expulsando as bolhas de ar, conforme metodologia utilizada por Andrade et al. (2010). Em seguida foi realizada aplicação do indaziflam na parte superior das colunas, na dose recomendada para o controle de plantas daninhas (0,1

kg ha⁻¹ do i.a. de indaziflam) utilizando-se de um pulverizador de precisão, equipado com duas pontas XR 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidas a pressão de 2,5 bar, aplicando-se o equivalente a 150 L ha⁻¹ de calda. A distância entre o alvo (topo das colunas) e as pontas de pulverização foi de 0,5m.

Doze horas após a aplicação do herbicida, com as colunas ainda na posição vertical, procedeu-se a simulação de precipitação pluviométrica com a aplicação de lâmina única de 60 mm, no intervalo de 3 horas.

Após a da precipitação pluviométrica, as colunas foram mantidas por 72 horas na posição vertical, de modo a permitir a percolação da água no perfil dos solos. Posteriormente, estas foram colocadas na posição horizontal, quando foi realizada o seccionamento a cada 5 cm de profundidade (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35 e 35-40 cm), para coleta das amostras dos solos. O solo de cada secção foi colocado em bandejas de polietileno e homogeneizado, para posterior coleta de uma subamostra de 20 gramas, que foi seca ao ar, destorroada e armazenada em freezer à temperatura de aproximadamente -20,00°C, para posterior extração e quantificação do herbicida por análise cromatográfica (CLAE).

O restante do solo obtido em cada segmento foi acondicionado em vasos com fundo, vedado com capacidade de 300 cm³, onde foram semeadas cinco sementes de sorgo (*Sorghum bicolor*) cultivar BM 515, utilizado como indicadora da presença do indaziflam (Braga et al., 2017). A umidade do solo nos vasos durante a realização do ensaio foi mantida por meio de irrigações diárias e a condição nutricional das plantas mantida por meio da aplicação de solução balanceada e completa de macro e micronutrientes, com as seguintes concentrações (mg L⁻¹): macronutrientes: 182 de N(NO₃); 42 de N(NH₄); 31 de P; 195 de K; 120 de Ca; 48 de Mg; 64 de S(SO₄); e micronutrientes: 0,5 de B; 0,02 de Cu; 5,0 de Fe; 0,5 de Mn; 0,05 de Zn e 0,01 de Mo (Salvador et al., 1999).

Aos 21 dias após a semeadura (DAS) da espécie bioindicadora foi realizada a avaliação do índice de intoxicação e o acúmulo de matéria seca da das plantas. Na avaliação do índice de intoxicação das plantas indicadoras foram atribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100% (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada por Alan (1974). Para determinação da matéria seca, todas as plantas foram cortadas rentes à superfície do solo, colocadas em estufa de circulação forçada de ar (70,0 ± 2,0°C) até atingir massa seca constante.

Para quantificação da concentração do indaziflam nas diferentes profundidades das colunas foi feita extração desse herbicida das amostras de solo utilizando a técnica de

extração sólido-líquido (ESL-PBT), com partição em baixa temperatura proposta por Romero et al., (2017), onde 2 g, do solo anteriormente congelado, foi transferido para tubos Falcon de tampa rosqueável com capacidade para 50,0 mL. Logo após, foram adicionados 14,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água (pH 7,0); 8,10 mL de acetonitrila e 1,90 mL de acetato de etila. Em seguida, os tubos contendo solo + solução extratora foram submetidos à agitação, utilizando um equipamento vortex, durante 1 minuto e, então, foram mantidos por 4 horas em freezer à temperatura de aproximadamente $-20,00^{\circ}\text{C}$.

Após o período de repouso no freezer, realizou-se a filtragem da fração não congelada (herbicida + solventes) em filtro milipore, para erlenmeyers de 50,0 mL. O filtrado obtido, após atingir a temperatura ambiente, foi transferido para um balão de fundo redondo com capacidade para 50,0 mL, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de $60,00 \pm 1,00^{\circ}\text{C}$, por $\pm 4,00$ minutos. Após a evaporação dos solventes, os resíduos do herbicida contido no balão foram lavados com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e filtrado em membrana de $0,45\ \mu\text{m}$, para ser armazenado em “vials” de 1,5 mL de capacidade, para análise no cromatógrafo.

Utilizou-se um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, com detector 43 DAD (Shimadzu SPD 20AT) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i. x $5\ \mu\text{m}$ diâmetro de partículas). Como fase móvel aplicou-se acetonitrila e água (acidificada com 0,01% de ácido acético) na proporção de 60:40 (V:V), com volume de injeção de $20\ \mu\text{L}$, a um fluxo de $1,00\ \text{mL min}^{-1}$ e comprimento de onda de 212 nm, a temperatura de $30,00^{\circ}\text{C}$; condições que resultaram no tempo de retenção do indaziflam igual a 4,60 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas após realização dos ensaios, e a identificação, pelo tempo de retenção, foi feita mediante comparação com o padrão analítico do indaziflam.

Para interpretação dos resultados referentes ao ensaio biológico (intoxicação e matéria seca da planta indicadora) e ao de cromatografia líquida de alta eficiência, as médias dos valores obtidos em cada profundidade, com seus respectivos desvios padrões, foram plotados em gráficos de barras pelo programa SigmaPlot® 12.0 e analisados de forma descritiva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As plantas de sorgo morreram quando semeadas no Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) de Uberlândia-MG na profundidade de 0-05 cm e sintomas de intoxicação foram observados até 15 cm (Figura 2A), resultando em menor crescimento e menor acúmulo de matéria seca (Figura 2B). Nas plantas cultivadas nas demais profundidades não foi detectada intoxicação e danos ao acúmulo de matéria seca (Figura 2B).

Neste solo, o indaziflam foi detectado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) até 10 cm de profundidade, porém, com maior concentração na profundidade de 0-05 cm, indicando, que os 60 mm de precipitação aplicada não foram suficientes para lixiviar o herbicida ao longo do perfil do solo, minimizando o risco de contaminação de águas subterrâneas sem, no entanto, comprometer a eficácia no controle de plantas daninhas.

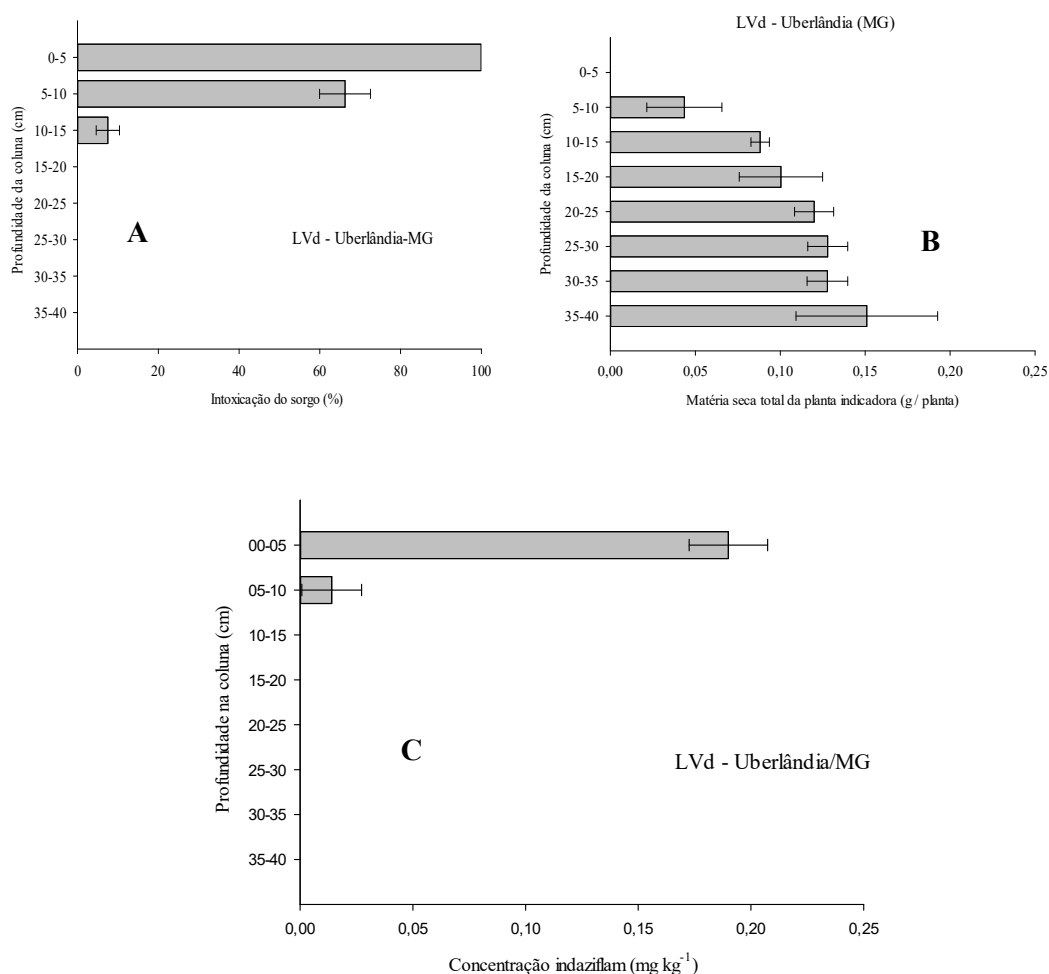


Figura 2- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e concentração do indaziflam obtido por meio de cromatografia (C) no Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do indaziflam e simulação de 60 mm de chuva.

A baixa mobilidade do indaziflam provavelmente está relacionada aos teores de carbono orgânico (Tabela 1) na profundidade de 0-05 (1,80%) e 05-20 (1,74%) deste solo, favorecendo a retenção do herbicida em função da maior superfície específica associada à presença de sítios de adsorção do herbicida (Pila et al., 2015; Conde-Cid et al., 2017).

Avaliando o indaziflam em três solos americanos, Rittenhouse (2015) verificou que o herbicida fica moderadamente sorvido aos solos estudados, todavia foram observados maiores índices de sorção nas profundidades superficiais. Segundo essa autora, incrementos no teor de carbono orgânico favorecem o processo de sorção do indaziflam e diminuem o risco de lixiviação, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa.

O indaziflam é pouco a moderadamente móvel no solo e sua sorção foi correlacionada positivamente com o teor de carbono orgânico em seis oxissóis brasileiros e três mollissóis americanos (Alonso et al., 2011). Avaliando o efeito do teor de carbono orgânico em lesões de grama-seda (*Cynodon dactylon*) após a aplicação de indaziflam, Jones et al. (2013) observaram que as lesões diminuíram com o aumento do teor de carbono orgânico, indicando que os efeitos de fitotoxicidade do indaziflam são maiores em solos com baixo teor de carbono orgânico.

Souza (2018) relatou que em solos com maiores teores de carbono orgânico há maior retenção do herbicida indaziflam, o que diminui a sua concentração na solução do solo, tornando-o menos disponível a absorção pelas plantas e a lixiviação consequentemente.

No Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) de Santa Bárbara do Oeste-SP, a intoxicação do indaziflam resultou em morte das plantas até 05 cm de profundidade na coluna (Figura 3B), com sintomas de intoxicação até 25 cm de profundidade (Figura 3A), enquanto que a concentração do herbicida por CLAE foi detectada somente até 15 cm (Figura 3C). Provavelmente, a alta mobilidade do herbicida esteja relacionada à textura arenosa nas primeiras profundidades deste solo e ao pH mais elevado, com valor de 6,0 na camada de 0-05 cm (Tabela 1).

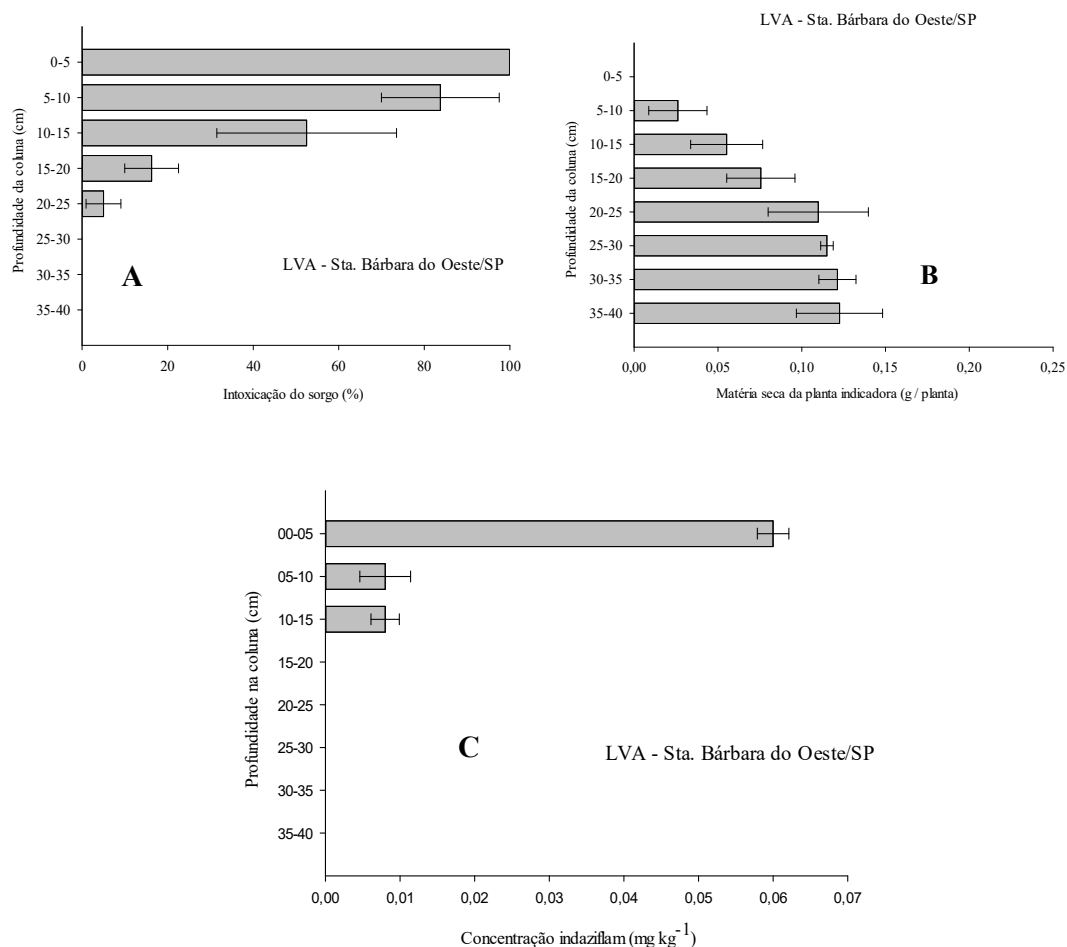


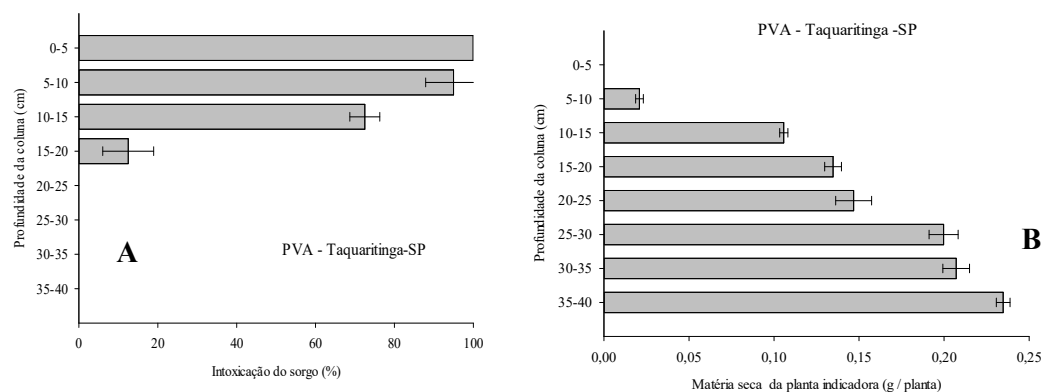
Figura 3- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e concentração do indaziflam obtido por meio de cromatografia (C) no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do indaziflam e simulação de 60 mm de chuva.

Segundo Azcarate et al. (2015), a composição, tamanho e distribuição das partículas do solo e sua respectiva porosidade, influenciam fortemente no movimento descendente dos herbicidas, enquanto que Palma et al. (2015), verificaram que o aumento do pH do solo pode diminuir a capacidade sorbiva dos herbicidas iônicos e resultar em maior lixiviação dessa molécula no perfil do solo, isso porque quando o pH do solo está próximo ou abaixo do pKa do herbicida este pode se protonar e receber carga positiva e ser absorvido pela planta como cátion. Todavia, quando o pH do meio atinge valores bem mais elevados que o pKa do herbicida, que no caso do indaziflam é 3,5, aumenta a quantidade do indaziflam na sua forma molecular, reduzindo a capacidade de sorção (Silva et al., 2012).

Avaliando o potencial de lixiviação do herbicida indaziflam em solos de texturas contrastantes (arenoso e argiloso) com três lâminas de precipitação (0, 30 e 60 mm), Guerra et al. (2016) observaram que as precipitações possuem capacidade de interferir na lixiviação dos indaziflam, aumentando sua mobilidade no perfil dos solos, entretanto, segundo estes autores, não foram observadas diferenças marcantes entre os solos com diferentes texturas. A profundidade de lixiviação da indaziflam está positivamente correlacionada com a taxa de aplicação e a quantidade de precipitação (Jhala et al. 2012). Souza (2018) também verificou que a intensidade da precipitação influencia diretamente no potencial de lixiviação do herbicida indaziflam.

Avaliando a ocorrência e distribuição de indaziflam no perfil do solo em pomares de nozes localizados nos estados americanos do Arizona e Novo México nas profundidades de 0-7, 07-15, 15-30, 30-60, 60-90 e 90-120 cm, González-Delgado et al. (2015) observaram que a frequência de detecção de indaziflam foi maior no solo do Arizona, provavelmente devido à textura mais arenosa, corroborando assim com os resultados encontrados neste trabalho.

Para o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) verificou-se comportamento semelhante entre a porcentagem de intoxicação de plantas (Figura 4A) e a concentração de indaziflam (Figura 4C), constatando-se morte das plantas somente até 5 cm, e sintomas de intoxicação elevados nas camadas de 0-05, 05-10 e 10-20 cm de profundidade, indicando maior concentração do herbicida, conforme constatado na Figura 4C. Observa-se que este solo possui, assim como o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) de Santa Bárbara do Oeste-SP, pH e teor de areia elevados (Tabela 1), entretanto, possui teores intermediários de carbono orgânico (entre 0,70 e 0,81%), associada à CTC moderada, que limitaram a lixiviação do indaziflam nas camadas mais profundas, entretanto ressalta-se que os valores de CTC obtidos são considerados baixos.



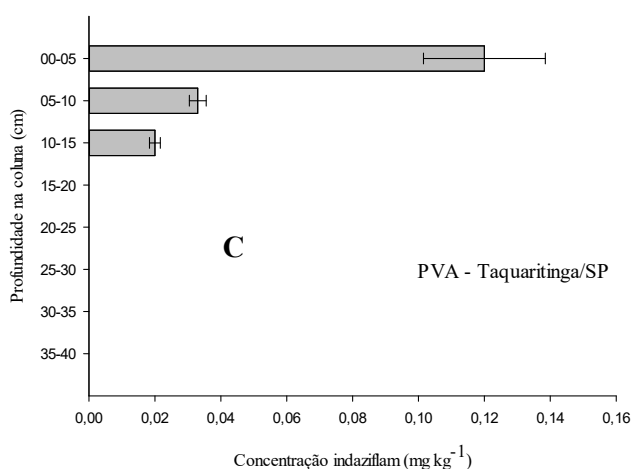


Figura 4- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e concentração do indaziflam obtido por meio de cromatografia (C) no Argissolo Vermelho-Amarelo (LVA) nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do indaziflam e simulação de 60 mm de chuva.

O teor de carbono orgânico associado a maiores valores de CTC do solo favorecem a sorção e consequentemente dificulta a lixiviação de herbicidas no perfil do solo (Silva et al., 2012). A sorção de herbicidas de caráter básicos, como o ametryn, ao solo aumenta com o incremento da CTC (Oliveira JR. et al., 1999), a qual está relacionada está associada à mineralogia do solo e principalmente ao teor de carbono orgânico.

O indaziflam é tratado como herbicida derivado de ácido fraco (Alonso et al., 2011). No entanto, Trigo et al. (2014) relatam que pequena parte das moléculas de indaziflam podem se dissociar e permanecer no solo, em forma de moléculas catiônicas, característica de uma base fraca (Jeffries et al., 2014).

O movimento descendente do indaziflam em solos americanos quando aplicadas lâminas mais altas de irrigação simulando chuva, foi menor em solo arenoso, mas que possuía elevados teores de carbono orgânico, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa (Leon et al., 2016).

O incremento do teor de carbono orgânico do solo favorece o aumento da sorção de herbicidas no solo, pois esse fica menos disponível na solução, dificultando seu movimento ao longo do perfil, mesmo em solos tidos como de textura arenosa (Ben-Hur et al., 2003). O carbono orgânico aumenta o potencial de sorção do indaziflam por ser constituída por

sítios tridimensionais, que formam ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas, que promovem a sorção do composto aos coloides orgânicos (Trigo et al.,2014).

O indaziflam foi detectado até 20 cm de profundidade no Latossolo Vermelho-eutrófico (LVef) de Paulínia-SP, porém com maiores índices de intoxicação e redução no acúmulo de matéria seca nas plantas indicadoras nos 10 cm superficiais (Figuras 5A e 5B). A análise cromatográfica detectou o herbicida até 15 cm de profundidade (Figura 5C), assemelhando-se ensaio biológico.

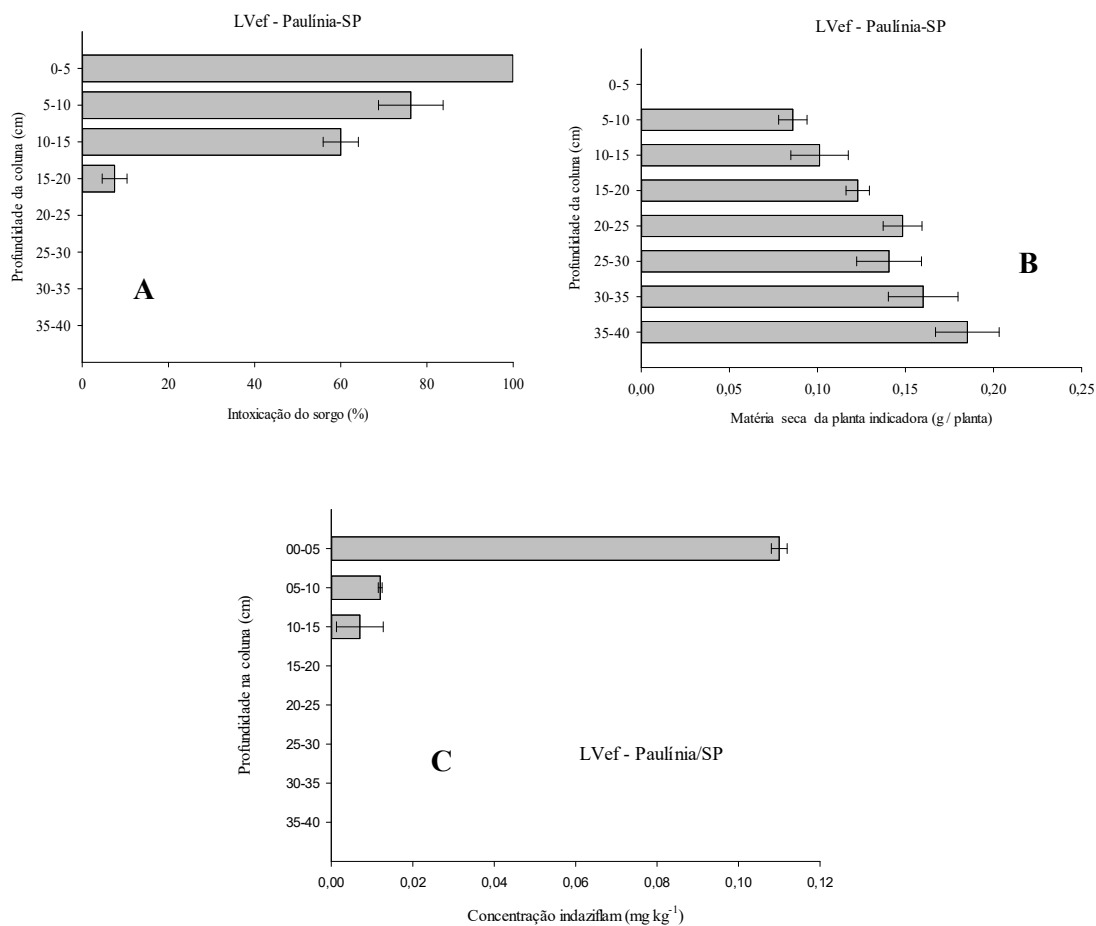


Figura 5- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e concentração do indaziflam obtido por meio de cromatografia (C) no Latossolo Vermelho-eutrófico (LVef) nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do indaziflam e simulação de 60 mm de chuva.

Assim como para o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), a lixiviação moderada do indaziflam no (LVef) provavelmente está associada aos teores intermediários de carbono orgânico e relação areia e argila que é de quase 1:1 nas três profundidades avaliadas (Tabela 1).

Avaliando a presença do indaziflam no desenvolvimento de raiz de grama-seda (*Cynodon dactylon*), em solo arenoso e argiloso com e sem adição de carbono orgânico, Schneider et al. (2015) observaram que pequenos incrementos no teor de argila e carbono orgânico foram suficientes para reduzir as lesões em grama-seda provocadas pelo indaziflam.

Verifica-se neste trabalho que o método do bioensaio, por meio da avaliação da intoxicação na planta indicadora, apresentou resultados semelhantes aos obtidos na CLAE, sendo inclusive, mais sensível para detectar a presença do indaziflam no solo com menor capacidade sortiva (LVA). Todavia, a CLAE permite quantificar o herbicida, o que é interessante, principalmente quando a concentração deste é capaz de causar a morte da planta indicadora, como ocorreu nos primeiros 5 cm de todos os solos. Pela CLAE também foi possível detectar maior concentração do indaziflam na profundidade de 00-05 cm em relação às camadas mais subsuperficiais, indicando possibilidade de eficiência agronômica e menor potencial para contaminação de águas subterrâneas.

CONCLUSÕES

O potencial de lixiviação do indaziflam foi influenciado pelas características físico-químicas dos solos, principalmente pelo teor de carbono orgânico, pH e textura.

A maior mobilidade do indaziflam no perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo indica que o uso desse herbicida nesse solo deve ser feito com cautela, devido à possibilidade de perda da eficiência agronômica e potencial de lixiviação do herbicida.

REFERÊNCIAS

- ALAM (Asociación Latinoamericana de Malezas). Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. **ALAM**, Bogotá, v.1, n.1, p.35-38, 1974.
- ALONSO, D. G., KOSKINEN, W. C., OLIVEIRA JR, R. S., CONSTANTIN, J., & MISLANKAR, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, 59(24), 13096-13101, 2011.
- ANDRADE, S. R. B., SILVA, A. A., LIMA, C. F., D'ANTONINO, L., QUEIROZ, M. E. L. R., FRANÇA, A. C., & VICTORIA FILHO, R. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010.
- AZCARATE, M. P., MONTOYA, J. C., & KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, 50(4), 229-237, 2015.
- BAKAR, F. A. A., ISMAIL, B. S., & BAJRAI, F. S. M. Application of bioassay technique to determine on-duty herbicide resistance in soil. In **AIP Conference Proceedings** (Vol. 1784, No. 1, p. 060011). AIP Publishing, 2016.
- BELZ, R. G., & PIEPHO, H. P. Interspecies variability of plant hormones by the auxin PCIB in a laboratory bioassay. **Journal of plant growth regulation**, 33(3), 499-512, 2014.
- BEN-HUR, M.; LETEY, J.; FARMER, W. J.; WILLIAMS, C. F.; NELSON, S. D. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 4, p. 1140-1146, 2003.
- BRABHAM, CHAD B. Probing the plant cell wall with herbicides: a chemical genetics approach. 2016.

BRAGA, D. F., FREITAS, F. C. L., ROCHA, P. R. R., ARAUJO, A. G. D., & MELO, V. C. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, 34(1), 161-169, 2016.

BRAGA, R. R. **Sorção de indaziflam e isoxaflutole em solos tropicais**. 2017. 54f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2017.

CHIDAMBARAM, R. Application of rice husk nanosorbents containing 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide to control weeds and reduce leaching from soil. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 63, 318-326, 2016.

CONDE-CID, M., PARADELO, R., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., PÉREZ-NOVO, C., NÓVOA-MÚÑOZ, J. C., & ARIAS-ESTÉVEZ, M. Retention of quaternary ammonium herbicides by acid vineyard soils with different organic matter and Cu contents. **Geoderma**, 293, p. 26-33, 2017.

DENG, H., FENG, D., HE, J. X., LI, F. Z., YU, H. M., & GE, C. J. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381-390, 2017.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL. Report of the 3rd and 4rd meetings of EWRC Committee of methods in weed research. **Weed Research**, Oxford, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

FLORES-CÉSPEDES, F., DAZA-FERNÁNDEZ, I., VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M., FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., MORILLO, E., & UNDABEYTIA, T. Lignin and ethylcellulose in controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in light-textured soils. **Journal of Hazardous Materials**, 343, p. 227-234, 2017.

GONZÁLEZ-DELGADO, A. M., ASHIGH, J., SHUKLA, M. K., & PERKINS, R. Mobility of indaziflam influenced by soil properties in a semi-arid area. **PloS one**, 10(5), e0126100, 2015.

GUERRA, N., DE OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., DE OLIVEIRA NETO, A. M., & BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N., OLIVEIRA JUNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., OLIVEIRA NETO, A. M., GEMELLI, A., PEREIRA JUNIOR, D. M., & GUERRA, A. Persistence of Biological Activity and Leaching Potential of Herbicides Aminocyclopyrachlor and Indaziflam in Soils with Different Textures¹. **Planta Daninha**, 34(2), 345-356, 2016.

HOMEM, L. H. I. R., BONATTI, M., LANA, M., & SIEBER, S. The Practice Structured on the Discourse: Repertoires and Dominant Discourses in Brazilian Scientific Literature on Agrochemicals. **Sustainable Agriculture Research**, 5(1), 109, 2016.

JEFFRIES, M. D.; MAHONEY, D. J.; GANNON, T. W. Effect of simulated indaziflam drift rates on various plant species. **Weed Technology**, v. 28, n. 4, p. 608–616, 2014.

JHALA AJ, SINGH M. Leaching of indaziflam compared with residual herbicides commonly used in Florida citrus. **Weed Technology**. V. 26 n. 3, p. 602–607, 2012.

JONES PA, BROSINAN JT, KOPSELL DA, BREEDEN GK. Soil type and rooting depth affect hybrid sedagrass injury with preemergence herbicides. **Crop Science**; v. 53 n. 2, p. 660–665, 2013.

JURSIK, M., SOUKUP, J., HOLEC, J., ANDR, J., & HAMOUZOVÁ, KL. Efficacy and selectivity of pre-emergent sunflower herbicides under different soil moisture conditions. **Plant Protection Science**, v. 51, n. 4, p. 214-222, 2015.

LEON, R. G., UNRUH, J. B., & BRECKE, B. J. Relative lateral movement in surface soil of amicarbazone and indaziflam compared with other preemergence herbicides for turfgrass. **Weed Technology**, v. 30, n. 1, p. 229-237, 2016.

LÓPEZ-CABEZA, R., GÁMIZ, B., CORNEJO, J., & CELIS, R. Behavior of the enantiomers of the herbicide imazaquin in agricultural soils under different application regimes. **Geoderma**, 293, 64-72, 2017.

OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J.; ROBERT, P.J. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, v.47, p. 243-248, 1999.

PALMA, G., DEMANET, R., JORQUERA, M., MORA, M. L., BRICEÑO, G., & VIOLANTE, A. Effect of pH on sorption kinetic process of acidic herbicides in a volcanic soil. **Journal of soil science and plant nutrition**. v. 15, n. 3, p. 549-560, 2015.

PARAÍBA, L. C., CERDEIRA, A. L., DA SILVA, E. F., MARTINS, J. S., & DA COSTA COUTINHO, H. L. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**. v. 53, n. 9, p. 1087-1095, 2003.

PEÑA, D., LÓPEZ-PIÑEIRO, A., ALBARRÁN, Á., RATO-NUNES, J. M., SÁNCHEZ-LLERENA, J., BECERRA, D., & RAMÍREZ, M. De-oiled two-phase olive mill waste may reduce water contamination by metribuzin. **Science of The Total Environment**, 541, p. 638-645, 2016.

PILA, A. N., JORGE, M. J., ROMERO, J. M., JORGE, N. L., & CASTRO, E. A. Model Isothermal Of The Equilibrium Of The Herbicide 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid In Watery phase on soil with high contained organic matter, 2015.

RITTENHOUSE, J. L. Sorption-desorption, leaching, and bioavailability of aminocyclopyrachlor and indaziflam in Minnesota soils (Doctoral dissertation, University of Minnesota), 2015.

ROMERO, A. C. R.; TEIXEIRA, M. F. F.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; FURTADO, I. F.; OLIVEIRA, A. F. Development and validation of a solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP) method for determination of the herbicide indaziflam in brazilian soils by high performance liquid chromatography (HPLC-UV/Vis). **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 21, n. 3, p. 1-8, 2018.

SALVADOR, J. O.; MOREIRA, A.; MURAOKA, T. Efeito da omissão combinada de N, P, K e S nos teores foliares de macronutrientes em mudas de goiabeira. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 501-507, 1999.

SCHEEL, G. L., & TARLEY, C. R. T. Feasibility of supramolecular solvent-based microextraction for simultaneous preconcentration of herbicides from natural waters with posterior determination by HPLC-DAD. **Microchemical Journal**, 133, 650-657, 2017.

SCHNEIDER, J. G., HAGUEWOOD, J. B., SONG, E., PAN, X., RUTLEDGE, J. M., MONKE, B. J., & XIONG, X. Indaziflam effect on bermudagrass (*Cynodon dactylon* L. Pers.) shoot growth and root initiation as influenced by soil texture and organic matter. **Crop Science**, v. 55, n. 1, p. 429-436, 2015.

SILVA, L. D. O. C., & DE QUEIROZ, M. E. L. R.. Sorção e dessorção do ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 30, p. 633-640, 2012.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais**. 2018. 76f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018.

TATUM, V. L., JACKSON, C. R., MCBROOM, M. W., BAILLIE, B. R., SCHILLING, E. B., & WIGLEY, T. B. Effectiveness of forestry best management practices (BMPs) for reducing the risk of forest herbicide use to aquatic organisms in streams. **Forest Ecology and Management**, v. 404, p. 258-268, 2017.

TOMPKINS, J. 2010. **Pesticide Fact Sheet: Indaziflam**. Environmental Protection Agency. United States. Disponível em:

<http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-80818_26-Jul-10.pdf> Acesso em: 05 de dezembro de 2018.

TRIGO, C.; SPOKAS, K. A.; COX, L.; KOSKINEN, W. C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 45, p. 10855-10860, 2014.

CAPÍTULO III:

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO APÓS ELEVAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO PELA ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO

Resumo - O indaziflam é um herbicida, registrado recentemente no Brasil para controle de plantas daninhas nas culturas de banana, café, caju, cana-de-açúcar, citros, coco, dendê, eucalipto, goiaba, maçã, manga e uva. O conhecimento da sorção e dessorção dos herbicidas pelos colóides do solo permite prever a sua movimentação no perfil, eficiência no controle das plantas daninhas e possibilidade de contaminação de águas subterrâneas. Nesta pesquisa, utilizando-se o bioensaio e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foram avaliados os efeitos da alteração do teor de carbono orgânico em um Latossolo Vermelho-Amarelo, mediante adição de esterco bovino sobre a sorção e dessorção do indaziflam. Os métodos biológico e cromatográfico possuíram boa eficiência para determinação da sorção do indaziflam, onde se verificou que a elevação do teor de carbono orgânico do Latossolo Vermelho-Amarelo, consequência da adição de esterco ao solo, aumenta a sorção do indaziflam, entretanto, o herbicida é facilmente dessorvido, retornando à solução do solo.

Palavras-chave: Cromatografia, eficiência agronômica, persistência.

INDAZIFLAM SORPTION AND DESORPTION IN RED-YELLOW LATOSOL AFTER INCREASING ORGANIC CARBON CONTENT BY ADDING CATTLE MANURE

Abstract: Indaziflam is an herbicide, recently registered in Brazil for the control of weeds in banana, coffee, cashew, sugarcane, citrus, coconut, palm, guava, apple, mango and grape crops. The knowledge of sorption and desorption of herbicides by soil colloids allows predicting their movement in the profile, efficiency in weed control and possibility of contamination of groundwater. In this research, using bioassay and high performance liquid chromatography (HPLC), the effects of the alteration of the organic carbon content in a Red-Yellow Latosol were evaluated by addition of bovine manure on indaziflam sorption and desorption. Biological and chromatographic methods showed good efficiency for determination of indaziflam sorption, where it was verified that the increase of the organic carbon content of the Red-Yellow Latosol, as a consequence of the addition of manure to the soil, increases the indaziflam sorption, however, the herbicide is easily desorbed, returning to the soil solution.

Keywords: Chromatography, agronomic efficiency, persistence.

INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas é prática comum na agricultura, auxiliando na manutenção da qualidade e quantidade dos produtos colhidos (Majeed, 2018). Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais consumidos no mundo (FAOSTAT, 2018), todavia o uso abusivo de herbicidas tem provocado contaminação do solo e de mananciais hídricos (Vivian et al., 2007) e uma das principais causas, se não a principal, está relacionada à escassez de informações sobre as interações dos herbicidas no ambiente, com recomendações realizadas sem levar em conta as condições de cultivo.

A interação dos herbicidas com o solo é governada pelo equilíbrio entre os processos de retenção desses compostos, denominados sorção e dessorção (Rubio-Bellido et al., 2016). A sorção se refere ao conjunto dos processos de adsorção, absorção e precipitação, sem fazer distinção entre esses, já a dessorção, é a liberação das moléculas do herbicida que foi anteriormente adsorvido, ou seja, processo contrário à sorção (Silva et al., 2007). Essas interações ocorrem simultaneamente no solo, sendo que a intensidade destas reações é influenciada pelas propriedades físicas e químicas dos solos (textura, pH, carbono orgânico, CTC, etc.) e do herbicida (constante de dissociação ácida, solubilidade em água, constante de partição octanol-água, tempo de meia vida, etc). Os processos de sorção e dessorção controlam a movimentação dos herbicidas nos solos, absorção pelas plantas e eficácia do controle das plantas daninhas (Junior et al., 2017).

O indaziflam (*N*-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1*H*-inden-1-yl]-6-[(1*R*)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um herbicida recentemente registrado no Brasil para ser aplicado em pré emergência ou pós emergência inicial das plantas daninhas, no controle de gramíneas e algumas plantas de folhas largas. O controle é proporcionado pela inibição da biossíntese de celulose, fazendo com que novas células da parede celular não sejam formadas, resultando na paralisação do crescimento da planta (Griffin, 2005; Tompkins, 2010; Guerra et al., 2013). Possui elevada persistência no solo, com meia-vida $t_{1/2}$ estimada (maior do que 150 dias, baixa solubilidade em água ($0,0028 \text{ kg m}^{-3}$ a 20°C), o $K_{oc} < 1.000 \text{ mL g}^{-1}$ de carbono orgânico, o $pK_a = 3,50$ e o $\log K_{ow}$ em pH 4; 7 ou 9 = 2,80 (Tompkins, 2010).

Herbicidas pré-emergentes e de longa persistência, como o indaziflam, dependendo dos atributos do solo podem permanecer ativos por muito tempo. Devido à baixa solubilidade em água, o carbono orgânico é o principal sítio de sorção do herbicida indaziflam (Pila et al., 2015). Isto se deve ao caráter lipofílico do carbono orgânico e por

apresentar alta capacidade de troca catiônica (Alonso et al., 2015). Além disso, o aumento do teor de carbono orgânico no solo propicia a elevação dos sítios sortivos, contribuindo para a maior sorção e formação de resíduos ligados, deixando o herbicida indisponível para absorção pelas plantas e/ou degradação microbiana.

O carbono orgânico do solo pode ser agrupado em substâncias não humificadas e humificadas. As substâncias húmicas se dividem em ácido fúlvicos, humina e ácidos húmicos. Os ácidos húmicos representam a fração mais ativa na sorção de herbicidas (Farenhorst, 2006), possuem forma tridimensional, com espaços vazios onde podem alojar compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como os herbicidas, indisponibilizando-os na solução do solo (Beinot et al., 2008). Porém, trabalhos associados à dinâmica do indaziflam em solos com diferentes teores de carbono orgânico e adição de esterco bovino, são escassos, tornando-se necessário estudos de controle de plantas daninhas e mitigação do risco de lixiviação.

Para a quantificação da sorção de um herbicida no solo os principais métodos são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a qual apresenta grande precisão para análises qualitativas e quantitativas de herbicidas, e bioensaios, que consiste no uso de espécies vegetais que apresentam alta sensibilidade ao herbicida de interesse, sendo eficiente tanto para herbicidas aplicados em altas doses quanto em doses extremamente baixas (Pessala et al., 2004; Souza, 2018) e dispensa a utilização de equipamentos cujos custos e manutenção são normalmente elevados (Inoue et al., 2007).

Diante do exposto, objetivou-se neste trabalho analisar o efeito da adição de esterco bovino como fonte de carbono orgânico na sorção e dessorção do herbicida indaziflam, utilizando as técnicas do ensaio biológico e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados dois experimentos, sendo o primeiro realizado em casa de vegetação utilizando o bioensaio e o segundo no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa, por meio da cromatografia líquida de alta eficiência. Os ensaios foram realizados em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), sem histórico de aplicação de herbicidas, coletado na região de Viçosa-MG. O solo foi coletado na profundidade de 0-20 cm, destorroado, seco à sombra e peneirado em malha de 4 mm. A partir do solo coletado foram avaliados quatro proporções de mistura

(volume:volume) entre o LVA e o esterco bovino, sendo 1,0 parte de solo : 0,0 de esterco (1:0); 1,0 parte de solo : 0,25 de esterco (1:0,25); 1,0 parte de solo : 0,50 de esterco (1:0,50); 1,0 parte de solo : 1,0 de esterco (1:1), as quais foram homogeneizadas e incubadas por 30 dias ao ar livre com umidade próximo a 80% da capacidade de campo. Após este período, amostras das misturas foram coletadas e caracterizadas química e fisicamente, com base na metodologia proposta pela Embrapa (1997) (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização física e química do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo : 0,0 de esterco (1:0); 1,0 parte de solo : 0,25 de esterco (1:0,25); 1,0 parte de solo : 0,50 de esterco (1:0,50); 1,0 parte de solo : 1,0 de esterco (1:1)

Análise física													
Solo	Areia			Silte			Argila			Classe textural			
	(Dag Kg ⁻¹)												
LVA – Viçosa, MG	43,0			7,0			50,0			Argilo-arenosa			
Análise química													
Proporções de mistura solo:esterco	pH	P	K	Ca	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	CO
	(H ₂ O)	(mg dm ⁻³)		(Cmolc dm ⁻³)							(%)		(%)
1:0,00	5,1	16,2	150	1,4	0,1	0,00	5,45	3,58	3,58	8,0	40	0	1,98
1:0,25	5,1	19,0	580	1,3	0,5	0,00	5,00	3,50	3,50	8,3	45	0	2,97
1:0,50	5,6	32,7	990	1,8	0,9	0,00	4,00	5,20	5,20	9,2	57	0	4,24
1:1,00	6,0	63,0	1600	2,3	1,3	0,00	3,00	7,70	7,70	10,7	72	0	5,64

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa Ltda. pH: água, KCL e CaCl₂- relação 1:2,5. P-K: Extrator Mehlich 1. Ca-Mg e Al: Extrator: KCL – 1 mol L⁻¹. H + Al – Acidez potencial – Extrator: acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹; SB - Soma de bases trocáveis; t – Capacidade de troca catiônica efetiva; T – Capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V – Índice de saturação de bases; m - Índice de saturação de alumínio; CO – carbono orgânico.

Determinação da sorção pelo bioensaio

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Foram utilizadas cinco misturas, sendo quatro amostras do solo (LVA) com os diferentes teores de carbono orgânico pela adição de esterco bovino e um substrato

inerte (areia lavada), o qual foi utilizado na elaboração da curva de dose resposta do indaziflam.

Para o preparo do substrato inerte, fez-se a incubação da areia com solução HCl por 24 horas, seguida de lavagem em água corrente e nova incubação por mais 24 horas com solução de NaOH. Posteriormente foi realizado uma lavagem sequencial com água em abundância até se atingir o valor de pH 7,0, conforme metodologia utilizada por Freitas et al., (2014).

As misturas foram colocadas em vasos com fundos vedados, com capacidade de 300 cm³. Em seguida, procedeu-se a aplicação do indaziflam nas doses de 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0; 32,0; 64,0; 100,0; 200,0 g ha⁻¹ para os tratamentos com o LVA e de 0; 0,06; 0,12; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 g ha⁻¹ para o substrato inerte, as quais foram definidas em ensaios preliminares.

Para aplicação do herbicida foi utilizado pulverizador costal pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas TTI 110.02, espaçadas de 0,5 m, operando na pressão de 300 kPa e volume de calda de 150 L ha⁻¹. Durante a aplicação a temperatura, velocidade do vento e umidade relativa foram de 23,6°C, 1,8 km h⁻¹ e 69%, respectivamente.

Após aplicação do indaziflam, o conteúdo de cada vaso foi vertido em sacos plásticos para homogeneização do herbicida em todo volum. Em seguida, foram semeadas três sementes por vaso, de *Sorghum bicolor*, cultivar BRS 506, espécie utilizada como planta indicadora da presença do indaziflam (Braga, 2017). Durante a condução do experimento, os vasos foram irrigados diariamente mantendo-se a umidade do solo próximo à capacidade de campo. Foi adicionada em cada vaso, solução balanceada e completa de macro e micronutrientes, com as seguintes concentrações (mg L⁻¹): macronutrientes: 182 de N(NO₃); 42 de N(NH₄); 31 de P; 195 de K; 120 de Ca; 48 de Mg; 64 de S(SO₄); e micronutrientes: 0,5 de B; 0,02 de Cu; 5,0 de Fe; 0,5 de Mn; 0,05 de Zn e 0,01 de Mo de acordo com Salvador et al., (1999).

Aos 21 dias após a emergência, foi realizada avaliação visual de sintomas intoxicação das plantas de sorgo atribuindo-se notas de 0 (emergência e desenvolvimento normal da planta) a 100 (ausência de germinação ou morte da planta) de acordo com escala da ALAM (1974). Em seguida, as plantas foram cortadas rente à superfície dos substratos e o sistema radicular lavado em água corrente. Todo material colhido foi acondicionado em sacos de papel e seco em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2°C) até atingir massa seca constante. Os valores de acúmulo de matéria seca das plantas foram transformados

para porcentagem em relação a da testemunha (sem aplicação do herbicida), adotando-se 100 % para matéria seca da testemunha.

Os resultados foram interpretados utilizando regressão não-linear, adotando-se o modelo exponencial que melhor se ajustou ao comportamento das variáveis analisadas. Posteriormente, foi determinado a dose do indaziflam capaz de causar 50% de intoxicação e 50% de redução no acúmulo de matéria seca da planta indicadora (C_{50}) nas misturas de solo com diferentes proporções de esterco bovino e no substrato inerte. De posse dos valores de C_{50} obtido, determinou-se a relação de sorção (RS) do indaziflam nas amostras de solo em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora (Equação 1) de acordo com Souza, 1994.

Equação 1: Determinação da relação de sorção do herbicida

$$RS = \frac{C_{50}Solo - C_{50}Areia}{C_{50}Areia}$$

Determinação da sorção e dessorção pelo método da cromatografia líquida de alta eficiência

A determinação do tempo de equilíbrio necessário para a sorção do indaziflam em solo foi realizada pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Foram adicionados 10,0 mL de solução do herbicida de concentração igual a 1,00 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ obtida a partir de uma solução estoque de 1.000 mg L⁻¹ em tubos de polipropileno contendo 2 g de cada mistura de solo. Estes tubos foram agitados verticalmente por diferentes intervalos de tempo (2, 4, 8, 12, 24, e 32h) em uma temperatura de 27 ± 2°C e centrifugados por 7 minutos à 3000 rpm. Parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm para posterior análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A sorção do indaziflam nas amostras de solo foi avaliada utilizando-se soluções de trabalho preparadas a partir da solução padrão nas concentrações 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Foram adicionados 10,0 mL dessas soluções em tubos polipropileno tipo Falcon contendo 2 g de solo. O ensaio foi realizado em triplicata de modo que posteriormente, estes tubos foram agitados verticalmente pelo tempo de equilíbrio determinado no ensaio anterior e centrifugados por 7 minutos à 2.260 xg (3.500

rpm). Parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm , para posterior análise por CLAE.

A quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s) em mg kg^{-1} foi calculado a partir da diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em mg L^{-1} e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} . De posse dos valores de C_e e de C_s foi ajustada a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para determinação dos coeficientes de sorção (K_f) e interpretação dos resultados. Posteriormente, também foram calculados os coeficientes de sorção e de dessorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{foc}) utilizando a fórmula: $K_{foc} = (K_f/CO)*100$

O estudo da dessorção foi realizado logo após o ensaio de sorção. Na dessorção foi adicionado aos tubos de polipropileno anteriormente utilizados na sorção 10 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} isento do herbicida. Para a homogeneização do solo com a solução, os tubos foram agitados manualmente por 10 segundos. Posteriormente, estes foram submetidos à agitação vertical pelo mesmo tempo em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 7 minutos. Em seguida, parte do sobrenadante foi filtrado em filtro Millipore com membrana PTFE de 0,45 μm para posterior análise por CLAE.

A quantidade de herbicida dessorvido ao solo (C_d) em mg Kg^{-1} foi calculado por diferença entre a quantidade sorvido ao solo (C_s) em mg Kg^{-1} e a quantidade que retornou para a solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} . De posse dos valores de C_s e valores de C_e , foi ajustado a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de dessorção. Calculou-se também o índice de histerese, dividindo-se os valores de $1/n$ da sorção pelo $1/n$ da dessorção segundo metodologia utilizada por Peruchi et al. (2015).

A quantificação do indaziflam nos substratos foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), e coluna C_{18} de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d.i.). Todos os solventes utilizados foram grau HPLC e os demais reagentes de grau analítico. As condições cromatográficas para a análise consistiam de uma fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila e água na proporção 60:40 (v/v), acidificada com 0,01% de CH_3COOH , com fluxo de 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção de 20 μL . A temperatura da coluna foi de 40°C, o comprimento de onda utilizado para a leitura foi de 212 nm. As áreas obtidas nos cromatogramas foram quantificadas e comparadas pelo método de calibração

externa e esta metodologia foi satisfatória para todos os parâmetros de validação do método.

As análises foram realizadas, em triplicata, e para confecção dos gráficos foi utilizado programa Sigmaplot® 12.0 para Windows.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio biológico

As curvas de dose resposta para porcentagem de intoxicação e acúmulo de matéria seca total de *S. bicolor* cultivado no substrato inerte (areia lavada), bem como as equações ajustadas estão apresentados na Figura 1A e 1B. Estas curvas foram utilizadas para o cálculo dos valores da dose C_{50} para intoxicação e para acúmulo de matéria seca total das plantas, cujos valores foram $0,39 \text{ g ha}^{-1}$ e $0,23 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente. Esses valores de C_{50} foram, posteriormente, utilizados no cálculo da razão de sorção (RS) do herbicida, no intuito de comparar a disponibilidade do herbicida na solução do solo em relação ao substrato inerte.

As menores doses obtidas para o C_{50} quando se avaliou a matéria seca se deve ao fato do indaziflam atuar inibindo a formação de parede celular, especialmente, nas raízes, dificultando a visualização de sintomas na parte aérea (Costa, 2018). Ademais, valores de C_{50} em doses baixas do herbicida, como as verificadas neste trabalho, indica alta sensibilidade do sorgo para detectar o herbicida ou menor retenção deste ao solo.

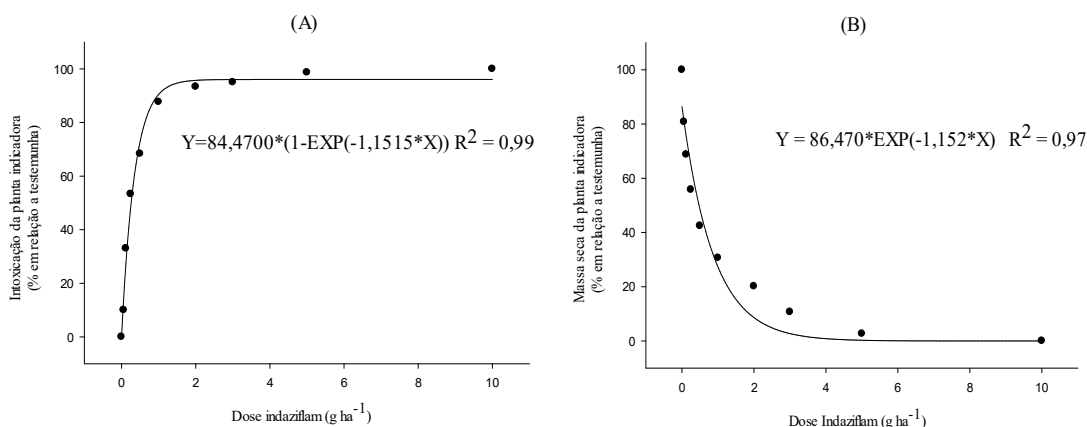


Figura 1: Curva de dose-resposta do indaziflam, para porcentagem de intoxicação (A) e acúmulo de matéria seca total (B) das plantas de *Sorghum bicolor*, cultivadas em substrato

inerte (areia lavada) em avaliação realizada aos 21 dias após a aplicação de doses do indaziflam.

A elevação do teor de carbono orgânico no Latossolo Vermelho-Amarelo, como consequência da adição de esterco bovino, proporcionou redução no índice de intoxicação (Figuras 2A, 2B, 2C e 2D) e consequente incremento no acúmulo de matéria seca total das plantas de *S. bicolor* em razão da aplicação do indaziflam (Figuras 3A, 3B, 3C e D), resultando em elevação da RS (Tabela 3). Esse resultado evidenciou que a elevação do teor de carbono orgânico altera o comportamento sortivo do indaziflam, aumentando a retenção do herbicida pelos colóides do solo, o que o torna menos disponível na solução para absorção pelas plantas, reduzindo também, o risco de lixiviação.

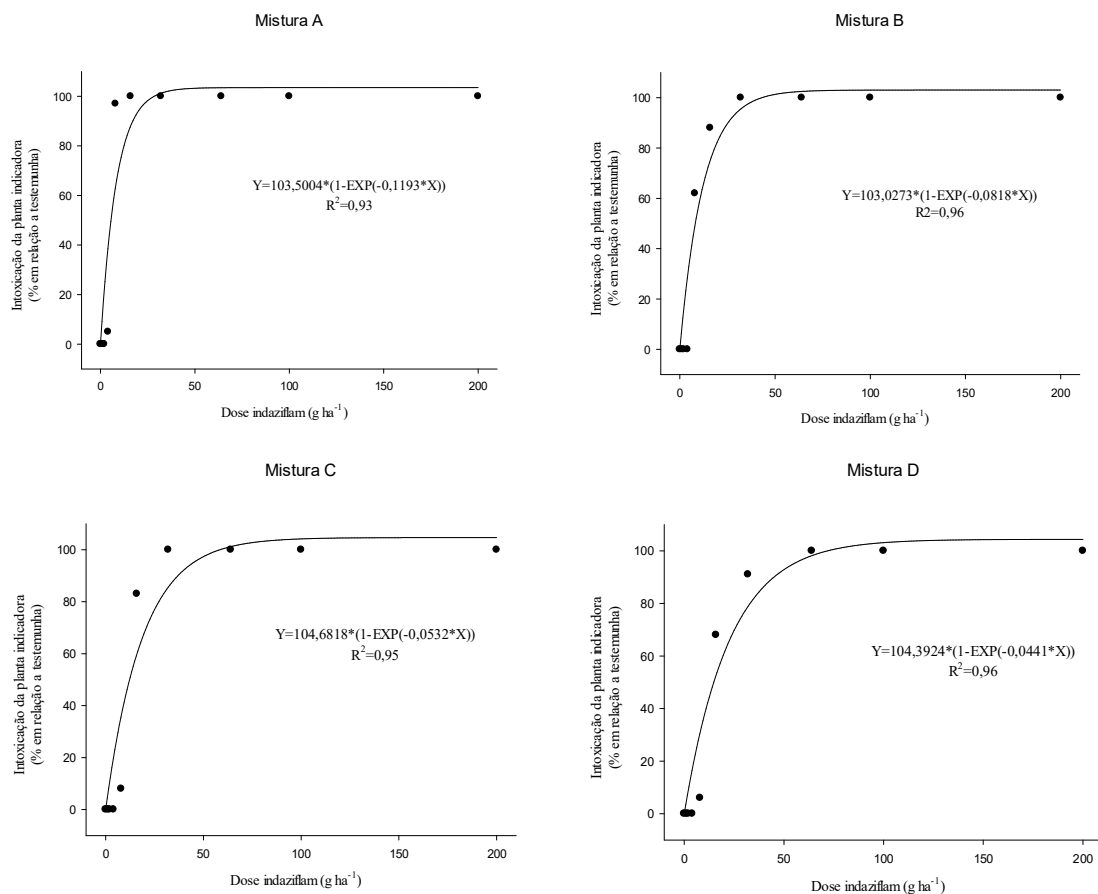


Figura 2: Intoxicação das plantas de sorgo em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo solo : 0,0

de esterco (1:0) (A); 1,0 parte de solo : 0,25 de esterco (1:0,25) (B); 1,0 parte de solo : 0,50 de esterco (1:0,50) (C); 1,0 parte de solo : 1,0 de esterco (1:1) (D).

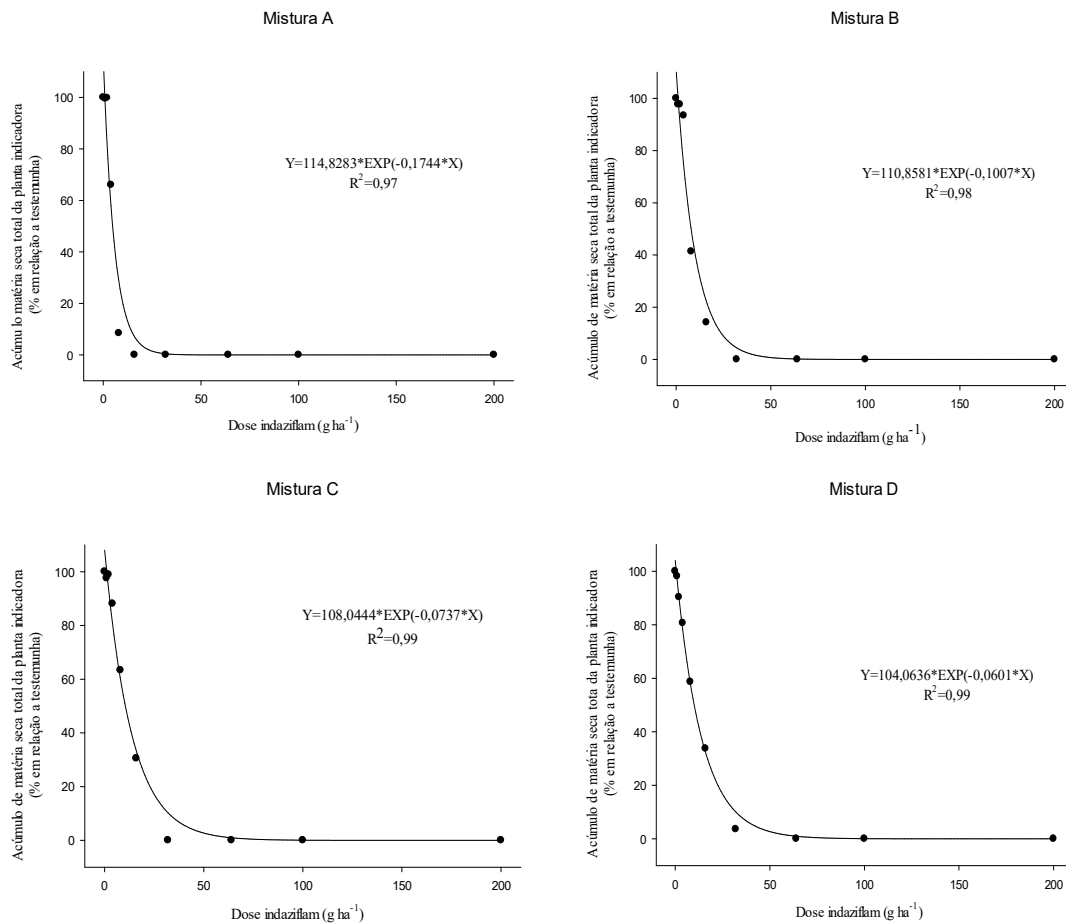


Figura 3: Acúmulo de matéria seca das plantas de sorgo em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo solo : 0,0 de esterco (1:0) (A); 1,0 parte de solo : 0,25 de esterco (1:0,25) (B); 1,0 parte de solo : 0,50 de esterco (1:0,50) (C); 1,0 parte de solo : 1,0 de esterco (1:1) (D).

Tabela 2: Dose do indaziflam que causa 50% de intoxicação e redução de 50% no acúmulo de matéria seca total das plantas de *S. bicolor* (C_{50}) e razão de sorção (RS) do herbicida, em avaliações realizadas aos 21 dias após aplicação.

Misturas	Intoxicação		Matéria seca total	
	C_{50} (g ha ⁻¹)	RS	C_{50} (g ha ⁻¹)	RS
Areia	0,39	-	0,23	-
Mistura 1:0,00	5,53	13,18	4,77	19,74
Mistura 1:0, 25	8,12	19,82	7,91	33,39
Mistura 1;0,50	12,21	30,31	10,45	44,43
Mistura 1:1,00	14,78	36,90	12,19	52,00

O solo sem adição de esterco bovino apresentou menores valores de C_{50} (5,53 e 4,77), enquanto a mistura com adição de esterco bovino na proporção 1:1 apresentou maiores valores de C_{50} (14,78 e 12,19), tanto para intoxicação, quanto para acúmulo de matéria seca total (Tabela 3). Ademais, valores de C_{50} em doses baixas do herbicida, como as verificadas neste trabalho, indicam alta sensibilidade do sorgo para detectar o herbicida e também, menor retenção deste ao solo.

A maior RS no solo com adição de esterco bovino na mistura 1:1, que foi 52 vezes superior ao substrato inerte e 2,6 vezes a mistura sem adição de esterco, considerando o índice obtido para matéria seca total (Tabela 3), evidenciou a importância do carbono orgânico na sorção do indaziflam, o que se deve à elevação de superfícies absorventes ao solo, elevam os sítios de adsorção das moléculas do herbicida (Trigo et al., 2014).

O carbono orgânico é o fator mais importante para a sorção de herbicidas com baixa solubilidade em água, como o indaziflam, por fornecer superfícies absorventes ao solo (Rojas et al., 2015). Inoue et al. (2014) relataram que o carbono orgânico é o principal material adsorvente do solo, por possuir sítios tridimensionais, formando ligações de hidrogênio que promovem a adsorção de compostos iônicos e não iônicos aos colóides orgânicos. A adição de materiais orgânicos estabilizados ao solo, promove aumento de sítios sortivos, contribuindo para uma maior retenção de contaminantes ambientais, como herbicidas e metais pesados (Marín-Benito et al. 2018). Todos estes resultados corroboram

com Souza (2018,) que avaliando a sorção do indaziflam em solos com diferentes atributos, também verificou que o carbono orgânico foi o fator que mais influenciou na sorção do indaziflam em solos brasileiros.

A maior sorção de herbicidas em solos com elevado teor de carbono orgânico poderá ter consequências diretas sobre a eficiência agronômica no controle de plantas daninhas (Costa, 2015). Avaliando o controle de *D. ischaemum* com indaziflam aplicado em solo com diferentes teores de carbono orgânico, Brosnan et al, (2011) observaram menor eficácia do herbicida em solo com maior teor de carbono orgânico, indicando menor disponibilidade na solução do solo para absorção pelas plantas, em consequência da maior sorção. Amim et al. (2014) também relataram a necessidade de maior dose de indaziflam para obtenção de controle satisfatório de *R. cochinchinensis* em solo com maior teor de carbono orgânico, em razão, da maior capacidade de adsorção do herbicida, uma vez que esse produto apresenta características lipofílicas, evidenciando menor concentração do herbicida na solução do solo para exercer sua ação.

Ensaio utilizando cromatografia líquida de alta eficiência

O tempo mínimo para se atingir o equilíbrio do indaziflam em solução com as amostras de solo foi de 8 horas (Figura 4). Desse modo, optou-se por esse tempo de agitação para todas as amostras, dado que, após o mesmo, não se observou variações significativas na sorção do indaziflam. A cinética do tempo de equilíbrio foi caracterizada em duas fases distintas: uma sorção rápida na fase inicial, seguida por uma fase lenta. Isso se deve ao grande número de sítios de sorção disponíveis no solo durante a fase inicial, os quais, com o passar do tempo, se tornam difíceis de serem ocupados, devido às forças de repulsão entre as moléculas em solução e as moléculas do soluto na fase sólida, reduzindo a taxa de sorção (Rocha et al., 2013).

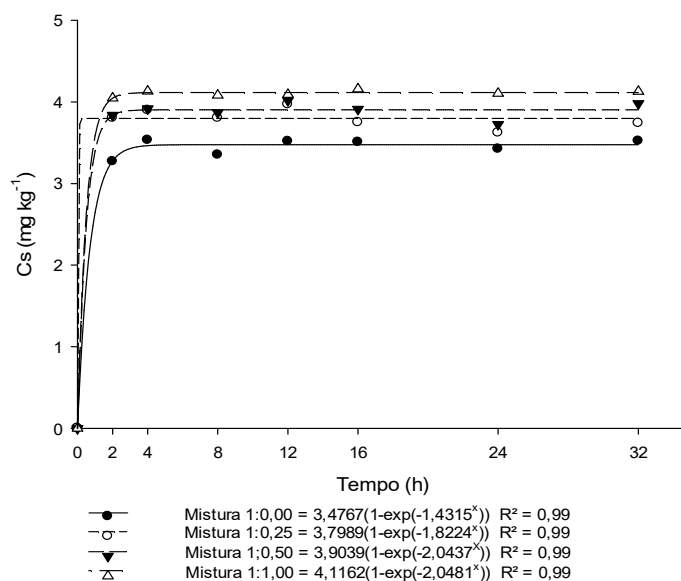


Figura 4: Tempo de equilíbrio para o indaziflam no solo LVA após adição de esterco bovino.

A isoterma de Freundlich descreveu o coeficiente de sorção do indaziflam para todas as misturas analisadas, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,91 (Figura 5).

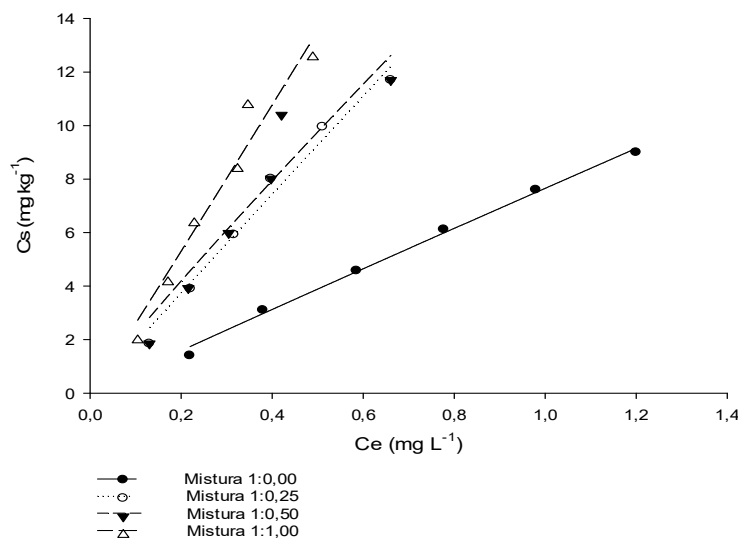


Figura 5: Sorção do indaziflam solo LVA após adição de esterco bovino.

As curvas de sorção do indaziflam se encaixam na classificação proposta por Giles et al. (1960). O parâmetro $1/n$, fator que determina a linearização e a intensidade da sorção do herbicida, variou de 0,9770 a 1,0223. Valores de $1/n$ inferiores a 1,0 são classificadas como isothermas do tipo L, no qual, ocorre diminuição da taxa de adsorção à medida que a concentração da solução aumenta. Valores de $1/n$ maiores que 1,0 são classificadas como isothermas do tipo S, em que a medida que se eleva a concentração do herbicida na superfície dos coloides do solo, ocorre aumento da sorção, entretanto, valores próximos a 1,0, como os observados neste trabalho, indicam uma sorção linear, ou seja, à medida em que se aumenta a concentração do herbicida na solução do solo, ocorre elevação da sorção deste aos coloides do solo (Giles et al., 1960; Langaro, 2018).

Os valores K_f (Tabela 3) do indaziflam (entre 7,6781 e 27,5096), nas misturas de solo analisadas, são classificados como baixo a médio, conforme o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama, 1990). Os valores de K_{foc} variaram entre 387,78 e 620,22, também sendo considerados como baixo (Alonso et al, 2011).

Tabela 3: Parâmetros da equação de Freundlich da sorção e dessorção do indaziflam.

Coeficientes sorção	Misturas			
	1:0,00	1:0,25	1:0,50	1:1,00
K_f	7,6781	18,4207	18,5024	27,5096
K_{foc}	387,78	620,22	436,38	487,75
$1/n$	0,9770	0,9879	0,9220	1,0223
R^2	0,99	0,98	0,91	0,96
Coeficientes dessorção				
K_{fd}	18,8660	58,7810	59,3208	92,4996
K_{focd}	952,83	1979,16	1399,07	1640,06
$1/n$	1,4031	1,5321	1,5055	1,5369
R^2	0,97	0,97	0,98	0,95
H	0,70	0,64	0,61	0,67

O valor de K_f foi menor para a mistura sem adição de esterco (7,6781) e maior para a mistura com adição de esterco bovino na proporção 1:1 (27,2096) (Tabela 3),

sugerindo que o indaziflam sorve mais fortemente nesta condição, ficando menos disponível na solução do solo para ser absorvido pelas plantas e para sofrer processos de lixiviação ou mesmo degradação microbiana, podendo resultar em elevação da persistência.

Como observado no ensaio biológico, verificou-se na CLAE que há relação positiva entre o teor de carbono orgânico das misturas estudadas e a sorção do indaziflam, isto é, a elevação do teor de carbono orgânico, aumentou os valores de K_f . O carbono orgânico possui elevada área superficial específica e presença de vários grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e aminas, e estruturas alifáticas e aromáticas onde os herbicidas se ligam de forma complexa (Kuckuk et al., 1997). Nos herbicidas poucos solúveis em água e lipofílicos, como o indaziflam, as interações hidrofóbicas com o carbono orgânico do solo são consideradas as mais importantes (Silva et al., 2007).

Estudos utilizando o indaziflam em diferentes solos também têm relatado uma ligação direta entre os teores de carbono orgânico e a sua sorção aos colóides do solo. Alonso et al. (2011) relataram que em solos com maiores porcentagens de carbono orgânico ocorreu maior adsorção do herbicida e menor disponibilidade na solução do solo. Estudando a influência dos atributos do solo e a eficiência do herbicida indaziflam controle sobre *Kochia scoparia*, Sebastian et al. (2016) constataram necessidade de elevação na concentração do herbicida na ordem de 10 a 100 vezes, em um solo com 16,8% de carbono orgânico em comparação com um solo com 0,4 %, indicando menor concentração do herbicida na solução do solo para exercer sua ação, em consequência da maior sorção. Entretanto, existe grande complexidade e variabilidade do carbono orgânico e essas diferenças podem interferir na sorção dos herbicidas e no transporte desses (Correia, 2000).

Em relação à dessorção do indaziflam, foi observado que os coeficientes de dessorção foram maiores que os da sorção para todas as misturas testadas (Figura 6 e Tabela 3). Esse resultado aponta que no equilíbrio sorção-dessorção, a dessorção é favorecida. Segundo Alonso et al. (2015) quando o indaziflam é degradado pode ocorrer a formação de metabólitos que possuem baixa sorção, elevada dessorção e consequentemente maior movimento descendente no perfil do solo. Resultados semelhantes foram obtidos por Souza (2018) que avaliou a sorção e a dessorção do indaziflam em solos brasileiros com diferentes atributos.

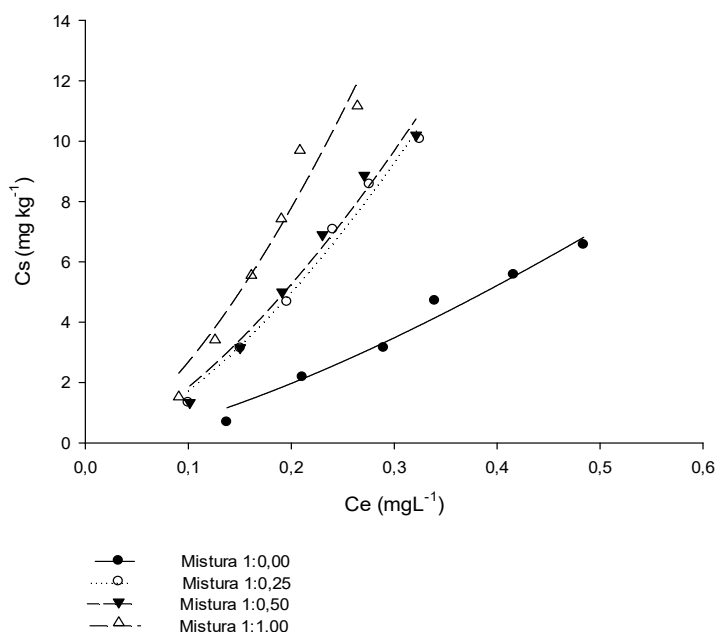


Figura 6: Dessorção do indaziflam solo LVA após adição de esterco bovino.

O valor de K_{fd} e K_{foc_d} da dessorção foram menores para a amostra de solo sem adição de esterco bovino (18,8660 e 952,83) (Tabela 3). Os valores de K_{fd} e K_{foc_d} da dessorção sugeriram que a amostra com adição de esterco bovino na proporção 1:1 possui maior dificuldade em liberar o herbicida na solução do solo. Em solos com altos teores de carbono orgânico a dessorção pode ser desfavorecida, devido as interações hidrofóbicas, dificultando o retorno do herbicida para a solução do solo (Rocha et al., 2013).

A liberação pelo solo de apenas parte das moléculas anteriormente sorvidas caracteriza o fenômeno denominado histerese (H) (Rocha et al., 2013). Elevados índices de histerese, indicam maior dificuldade de o herbicida sorvido retornar à solução do solo, o que possibilita maior permanência do agroquímico no ambiente, podendo apresentar efeito de *carryover* nas culturas subsequentes (Koskinen et al., 2006). Os índices de histerese variaram de 0,61 a 0,70 entre as amostras (Tabela 3), que são valores considerados baixos (<1), demonstrando que o indaziflam anteriormente sorvido possui facilidade de retornar à solução do solo, ficando disponível para absorção pelas plantas, no entanto, pode ocorrer a lixiviação do herbicida e consequentemente a contaminação de águas subterrâneas (Jhala et al., 2012).

CONCLUSÕES

A elevação do teor de carbono orgânico do Latossolo Vermelho-Amarelo aumenta a sorção do indaziflam.

O conhecimento do teor de carbono orgânico no Latossolo Vermelho-Amarelo é necessário para recomendações seguras do indaziflam, garantindo maior eficiência agronômica e menor risco de contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS

- ALAM (Asociación Latinoamericana de Malezas). Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. **ALAM**, Bogotá, v.1, n.1, p.35-38, 1974.
- ALONSO, D. G.; OLIVEIRA JR, R. S.; HALL, K. E.; KOSKINEN, W. C.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Changes in sorption of indaziflam and three transformation products in soil with aging. **Geoderma**, v. 239, p. 250-256, 2015.
- ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; MISLANHA, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, n. 4, p. 3096-3101, 2011.
- AMIM, R. T.; FREITAS, S. P.; FREITAS, I. L. J.; GRAVINA, G. A.; PAES, H. M. F. Controle de plantas daninhas pelo indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas. **Planta Daninha**, v. 32, n. 4, p. 791-800, 2014.
- BENOIT, P.; MADRIGAL, I.; PRESTON, C. M.; CHENU, C.; BARRIUSO, E. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. **European journal of soil Science**. v. 59, n. 2, p. 178-189, 2008.
- BRAGA, R. R. **Sorção de indaziflam e isoxaflutole em solos tropicais**. 2017. 54f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2017.
- BROSNAN, J.T.; MC CULLOUGH, P.E.; BREEDEN, G.K. Smooth crabgrass control with indaziflam at various spring timings. **Weed Technology**, v. 25, n. 3, p. 363-366, 2011.
- CORREIA, F. V. **Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido**. 2000. 83 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.
- COSTA, A. I. G. **Comportamento do herbicida fomesafen em solos com diferentes características físicas e químicas**. 2015. 69f. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

COSTA, Y. K. S. **Herbicidas: seletividade para mudas de macaúba e eficácia no controle de plantas daninhas**. 2018. 27 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. **Revista Atual**. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

FAOSTAT, 2018 – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pesticides Use**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 01 de janeiro de 2019.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 3, p. 1005-1012, 2006.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, E. D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surfaces areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 0, p. 3973-3993, 1960.

GRIFFIN, J.L. Inhibition of cell wall synthesis. **Weed Course**. p.150-153, 2005.

GUERRA, N., DE OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., DE OLIVEIRA NETO, A. M., & BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2**. Teste para avaliação da mobilidade, Brasília, 1990.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 547-555, 2007.

INOUE, M.H.; POSSAMAI, A.C.S.; MENDES, K.F.; BEN, R.; MATOS, A.K.A.; SANTOS, E.G. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cana-de-açúcar em solos contrastantes. **Bioscience Journal** v. 30, p. 659-665, 2014.

JHALA, A.J.; SINGH, M. Leaching of indaziflam compared with residual herbicides commonly used in Florida citrus. **Weed Technology**, v. 26, n. 3, p. 602-607, 2012.

JUNIOR, S. D., NUNES, E. S., MARQUES, R. P., ROSSINO, L. S., QUITES, F. J., SIQUEIRA, J. R., & MORETO, J. A. "Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: preparation, characterization, mathematical modeling and release tests in field trial weed control." **Journal of Materials Science** 52.16. p. 9491-9507, 2017.

KOSKINEN, W. C.; CALDERÓN, M. J.; RICE, P. J.; CORNEJO, J. Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazone and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. **Pest Management Science**, v. 62, n. 7, p. 598-602, 2006.

KUCKUK, R.; HILL, W.; NOLTE, J. & DAVIES, A.N. Preliminary investigations into the interactions of herbicides with aqueous humic substances. **Pesticides Science**, 51:450-454, 1997.

LANGARO, A. C. **Sorção e lixiviação do Sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de Glyphosate**. 2018. 95f. Tese (doutorado em fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

MARÍN-BENITO, J. M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; ORDAX, J. M.; DRAOUI, K.; AZEJJEL, H.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. **Geoderma**, v. 313, p. 205-216, 2018.

MAJEED, A. Application of Agrochemicals in Agriculture: Benefits, Risks and Responsibility of Stakeholders. **J Food Sci Toxicol**, v. 2, n. 1.3, 2018.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. **OECD, Paris, France**, 44p, 2000.

PERUCHI, L. M., FOSTIER, A. H., & RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**. 119:310–17, 2015.

PESSALA, P.; SCHULTZ, E.; NAKARI, T.; JOUTTI, A.; HERVE, S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 2, p. 263-272, 2004.

PILA, A. N., JORGE, M. J., ROMERO, J. M., JORGE, N. L., & CASTRO, E. A. Model Isothermal Of The Equilibrium Of The Herbicide 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid In **Watery phase on soil with high contained organic matter**, 2015

ROCHA, P. R. R., FARIA, A. T., BORGES, L. G. F. C., SILVA, L. O. C., SILVA, A. A. e FERREIRA, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, p. 231-238, 2013.

ROJAS, R., MORILLO, J., USERO, J., VANDERLINDEN, E., & EL BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, v. 520, p. 461-472, 2015.

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

SALVADOR, J. O.; MOREIRA, A.; MURAOKA, T. Efeito da omissão combinada de N, P, K e S nos teores foliares de macronutrientes em mudas de goiabeira. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 501-507, 1999.

SEBASTIAN, D. J., SEBASTIAN, J. R., NISSEN, S. J., & BECK, K. G. A potential new herbicide for invasive annual grass control on rangeland. **Rangeland Ecology & Management**: v. 69, p. 195-198, 2016.

SILVA, A. A.; SILVA, J.F. (Editores). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG. Ed. UFV. 367p. 2007.

SOUZA, A. P. **Atividade de oxyfluorfen, 2,4-D e glifosate em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico**. 1994. 71 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1994.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais**. 2018. 76f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018

TOMPKINS, J. 2010. **Pesticide Fact Sheet: Indaziflam**. Environmental Protection Agency. United States. Disponível em: <http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-80818_26-

TRIGO, C.; SPOKAS, K. A.; COX, L.; KOSKINEN, W. C. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 45, p. 10855-10860, 2014.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; REIS, M. R.; SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007.

CAPÍTULO IV:

LIXIVIAÇÃO DO INDAZIFLAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO APÓS ELEVAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO COM ADIÇÃO DE ESTERCO BOVINO

Resumo - O indaziflam é um herbicida utilizado em aplicações em pré-emergência, como alternativa para o manejo de plantas daninhas em diversas culturas e o carbono orgânico é um dos principais atributos que regem o processo de retenção desse herbicida no solo. No entanto, informações a cerca do potencial de lixiviação desse herbicida no perfil do solo em função do teor de carbono orgânico são limitadas. Diante disso, conduziu-se o presente estudo com o objetivo de avaliar, por meio de bioensaio e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a lixiviação do indaziflam em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), submetido à elevação do teor de carbono orgânico mediante adição de esterco bovino. Para tal, foram avaliados quatro proporções de mistura em volume entre o LVA e o esterco bovino (1,0 parte de solo: 0,0 de esterco; 1,0 parte de solo:0,25 de esterco; uma parte de solo:0,5 de esterco e 1,0 parte de solo:1,0 parte de esterco). Foram preparadas quatro colunas de PVC (repetições) com 10 cm de diâmetro e 50 cm de profundidade para cada proporção da mistura. No topo das colunas foi aplicado o indaziflam e, 12 horas após, foi realizada simulação de chuva de 60 mm. As colunas foram mantidas na vertical para drenagem por 72 horas e posteriormente foram seccionadas a cada 5,0 cm para coleta de amostras de solo para condução do bioensaio com sorgo e análise cromatográfica (CLAE). A elevação do teor de carbono orgânico do solo, por meio da adição de esterco bovino, reduziu a mobilidade do indaziflam no perfil do solo, o qual foi detectado até a camada de 15 a 20 cm no solo sem adição de esterco e 0 a 5 cm no solo com adição de esterco na proporção 1:1, pelo método do bioensaio, indicando que solos com maior teor de carbono orgânico estão menos propensos à lixiviação do indaziflam. O método do bioensaio foi mais eficiente na detecção do indaziflam no perfil do solo em relação ao cromatográfico.

Palavras-chave: Herbicida, mobilidade, bioensaio, cromatografia.

INDAZIFLAM LEACHING IN RED-YELLOW LATOSOL AFTER INCREASING THE ORGANIC CARBON CONTENT BY ADDITION OF CATTLE MANURE

Abstract - Indaziflam is an herbicide used in pre-emergence applications as an alternative to weed management in several crops and organic carbon is one of the main attributes that govern the retention process of this herbicide to the soil. However, information about the leaching potential of this herbicide on the soil profile as a function of the organic carbon content is limited. Therefore, the present study was conducted to evaluate, through bioassay and high performance liquid chromatography (HPLC), the indaziflam leaching in a Red-Yellow Latosol (LVA), with organic carbon increase by addition of bovine cattle manure. Four mixing ratios, in volume, were evaluated between LVA and bovine manure (1.0 part of soil: 0.0 of manure, 1.0 part of soil: 0.25 of manure, one part of soil: 0.5 manure and 1.0 part soil: 1.0 part manure). Four PVC columns (replicates) with 10 cm diameter and 50 cm depth were prepared for each proportion of the mixture. At the top of the columns indaziflam was applied and, 12 hours later, a 60 mm rain simulation was performed. The columns were maintained in the vertical position for drainage for 72 hours. After that time, they were sectioned at every 5.0 cm to collect soil samples for use in a subsequent bioassay with *Sorgum bicolor* and chromatographic analysis (HPLC). The elevation of the organic carbon content of the soil, through the addition of bovine manure, reduced the mobility of the indaziflam in the soil profile, which was detected until the layer of 15 to 20 cm in the soil without addition of manure and 0 to 5 cm in the soil with 1: 1 addition of manure by the bioassay method, indicating that soils with a higher organic carbon content are less likely to indaziflam leaching. The bioassay method was more efficient in the detection of indaziflam in the soil profile in relation to the chromatographic one.

Keywords: Herbicide, mobility, bioassay, chromatography.

INTRODUÇÃO

O controle químico, por meio da utilização de herbicidas, têm se mostrado como o mais utilizado para o manejo das plantas daninhas nos cultivos agrícolas do Brasil, porém o uso incorreto desses compostos sintéticos representa riscos de contaminação ao meio ambiente, principalmente o solo, que é o destino final de grande parte dos herbicidas (Khalil et al., 2019). Quando o herbicida entra em contato com o solo poderá ocorrer os processos de sorção, lixiviação, escoamento superficial, os quais são os principais responsáveis pelo destino destas moléculas (Rose et al., 2016).

A lixiviação, um dos processos relacionados com a dinâmica dos herbicidas no ambiente, se caracteriza pela movimentação do herbicida no perfil do solo e depende, principalmente, do equilíbrio entre a sorção e a dessorção, sendo variável de acordo com as características físicas, químicas e biológicas do solo e com as características intrínsecas do produto (Rocha et al., 2013). Além disso, pode-se considerar a lixiviação como processo pelo qual ocorre a incorporação dos herbicidas nos primeiros centímetros dos solos, principalmente para os aplicados em pré-emergência, onde exercem o efeito no controle das plantas daninhas (Florido et al., 2015).

O indaziflam, (*N*-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihydro-2,6-dimethyl-1*H*-inden-1-yl]-6-[(1*R*)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um herbicida indicado para uso em pré emergência das plantas daninhas, portanto, é ideal que esse se desloque ao longo dos primeiros centímetros do solo, região onde se concentra a maior quantidade de sementes e raízes das espécies sensíveis. Como principal forma de incorporação desse herbicida pode se destacar a lixiviação, no entanto, Guerra et al. (2016) ressaltaram que esse processo de incorporação deve acontecer de forma que o herbicida não ultrapasse a camada de maior concentração de sementes e raízes de plantas daninhas, pois se isso ocorrer a eficiência agrônômica do produto será reduzida e os riscos de contaminação das águas subterrâneas poderá ser potencializado.

Um dos fatores importantes relacionado com a ocorrência da lixiviação de herbicidas é conteúdo de carbono orgânica (CO) do solo, pois estudos mostraram que em solos com elevado teor de CO têm-se uma sorção mais intensa do produto e, com isso, têm-se uma diminuição do processo de lixiviação dos herbicidas, por esse encontrar-se menos disponível na solução do solo (Monquero et al., 2010; Fernandez-Bayo e al., 2015). A maior sorção dos herbicidas ao carbono orgânico, o que implica em menor lixiviação, se deve a composição variada do CO, a qual é formado por substâncias humificadas e não

humificadas. A parte humificada é composta por ácidos húmicos, fúlvicos e humina, os quais associam-se aos herbicidas, fazendo com que a disponibilidade desses compostos na solução do solo seja diminuída (Khandelwal & Rabideau, 2000; Farenhorst, 2006).

Embora haja estudos que indiquem que o indaziflam encontra-se menos susceptível ao processo de lixiviação em solos com maior teor de carbono orgânico, pelo fato desse herbicida encontrar-se mais sorvido (Alonso et al., 2011; Jones et al., 2013; Souza, 2018), ainda são poucas as pesquisas relacionadas com a lixiviação do indaziflam, principalmente quando se trata do uso do carbono orgânico, por meio da adição de esterco, como agente capaz de reduzir a ocorrência desse processo em solos brasileiros, que se caracterizam, de maneira geral, por apresentarem baixos níveis de carbono orgânico.

Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar, por meio de bioensaio e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a lixiviação do indaziflam após a elevação do carbono orgânico do solo por meio da adição de esterco bovino.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização dos experimentos utilizou-se um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) da região de Viçosa-MG, coletado na profundidade de 0-20 cm, em área sem histórico de aplicação de herbicidas. A partir do solo coletado foram preparados quatro proporções de misturas (volume:volume) entre o LVA e o esterco bovino, sendo 1,0 parte de solo:0,0 de esterco (1:0); 1,0 parte de solo:0,25 de esterco (1:0,25); uma parte de solo:0,5 de esterco (1:0,5) e 1,0 parte de solo:1,0 parte de esterco (1:1), as quais foram homogeneizadas e incubadas ao ar livre por 30 dias com umidade próxima a 80% da capacidade de campo. Após o período de incubação as amostras foram caracterizadas física e quimicamente (Tabela 1) conforme metodologia proposta pela Embrapa (1997).

Tabela 1 – Características física e química do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo: 0,0 de esterco (1:1); 1,0 parte de solo:0,25 de esterco (1:0,5); uma parte de solo:0,5 de esterco (1:0,5) e 1,0 parte de solo:1,0 parte de esterco (1:1)

Análise física													
Solo	Areia			Silte			Argila			Classe textural			
	(Dag Kg ⁻¹)												
LVA – Viçosa, MG	43,0			7,0			50,0			Argilo-arenosa			
Análise química													
Proporções de mistura solo: esterco	pH	P	K	Ca	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	MO
	(H ₂ O)	(mg dm ⁻³)		(Cmolc dm ⁻³)							(%)		(%)
1:0,00	5,1	16,2	150	1,4	0,1	0,00	5,45	3,58	3,58	8,0	40	0	1,98
1:0,25	5,1	19,0	580	1,3	0,5	0,00	5,00	3,50	3,50	8,3	45	0	2,97
1:0,50	5,6	32,7	990	1,8	0,9	0,00	4,00	5,20	5,20	9,2	57	0	4,24
1:1,00	6,0	63,0	1600	2,3	1,3	0,00	3,00	7,70	7,70	10,7	72	0	5,64

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa Ltda. pH: água, KCl e CaCl₂- relação 1:2,5. P-K: Extrator Mehlich 1. Ca-Mg e Al: Extrator: KCl – 1 mol L⁻¹. H + Al – Acidez potencial – Extrator: acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹; SB - Soma de bases trocáveis; t – Capacidade de troca catiônica efetiva; T – Capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V – Índice de saturação de bases; m - Índice de saturação de alumínio; CO – Carbono orgânico.

Foram realizados quatro experimentos, um para cada proporção das misturas solo:esterco em colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, conforme metodologia utilizada por Andrade et al. (2010) e Freitas et al. (2012). Em cada coluna foram avaliadas 10 camadas de profundidades com intervalos de 5 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm) em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, onde cada coluna representa uma repetição.

Nas colunas previamente preparadas, marcadas lateralmente a cada 5 cm de distância, e parafinadas no seu interior para evitar escorrimento lateral, foram colocadas os solos (misturas), e em seguida procedeu-se a saturação em água, segundo metodologia utilizada por Freitas et al. (2012).

Após a saturação, foi feita a aplicação do indaziflam na dose 100 g ha⁻¹ no topo das colunas utilizando pulverizador de precisão mantido a pressão de 2,5 bar por CO₂

pressurizado, equipado com duas pontas XR 110.02 espaçadas de 0,5 m, aplicando-se o equivalente a 150 L ha⁻¹ de calda. Em seguida, as colunas permaneceram em repouso por 12 horas, para então receberem a chuva simulada equivalente a 60 mm, aferida por meio de pluviômetros fixados na lateral das colunas, no intervalo de 3 horas. Posteriormente, as colunas permaneceram em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água remanescente.

Terminado o repouso, as colunas foram dispostas na horizontal, seccionadas a cada 5,0 cm de profundidade e o solo coletado em cada segmento foi dividido em duas subamostras, uma com aproximadamente 20 g, a qual foi submetida ao processo de secagem ao ar, destorroada e armazenada em freezer à temperatura de aproximadamente - 20°C para posterior extração e quantificação do herbicida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

O solo remanescente em cada segmento foi homogeneizado e colocado em vasos com capacidade de 300 cm³, com fundos vedados, onde foram semeadas cinco sementes de sorgo (*Sorghum bicolor*), utilizada como indicadora da presença do indaziflam (Braga, 2017). Após o plantio, os vasos permaneceram em casa de vegetação por 21 dias, com a umidade mantida por meio de irrigações diárias e a condição nutricional das plantas favorecida por meio da aplicação de solução balanceada e completa de macro e micronutrientes, com as seguintes concentrações (mg L⁻¹): macronutrientes: 182 de N(NO₃); 42 de N(NH₄); 31 de P; 195 de K; 120 de Ca; 48 de Mg; 64 de S(SO₄); e micronutrientes: 0,5 de B; 0,02 de Cu; 5,0 de Fe; 0,5 de Mn; 0,05 de Zn e 0,01 de Mo (Salvador et al, 1999).

Aos 21 dias após a semeadura do sorgo foi realizada avaliação visual da intoxicação das plantas, atribuindo-se notas de 0 (germinação e desenvolvimento normal das plantas) a 100 (ausência de germinação e morte da planta) de acordo com escala da ALAM (1974) e o acúmulo de matéria seca total (parte aérea + raízes) das plantas. Para tal, a parte aérea foi cortada rente à superfície do solo e as raízes lavadas em água corrente até eliminação de todo o substrato, para, em seguida, serem levados à estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante, e posterior pesagem em balança analítica com precisão de 0,001 gramas.

Na verificação da lixiviação do indaziflam por CLAE, seguiu-se metodologia utilizada por Romero et al. (2017) onde, 2,0 g, do solo anteriormente congelado, foi transferido para tubos falcon com capacidade para 50,0 mL, com tampa rosqueável, onde posteriormente, foram adicionados 14,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de

água (pH 7); 8,1 mL de acetonitrila e 1,9 mL de acetato de etila. Em seguida, os tubos contendo solo + solução extratora foram submetidos à agitação, utilizando vortex, durante 1 minuto e, então, foram mantidos por 4 horas em freezer à temperatura de aproximadamente -20°C .

Após o período de repouso no freezer, realizou-se a filtração da fração não congelada (herbicida + solventes) em filtro milipore, para erlenmeyers de 10,0 mL. O filtrado obtido, após atingir a temperatura ambiente, foi transferido para um balão de fundo redondo com capacidade para 10,0 mL, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$, por ± 4 minutos. Após a evaporação dos solventes, os resíduos do herbicida contido no balão foram lavados com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e filtrado em membrana de 0,45 μm , para ser armazenado em “vials” de 1,5 mL de capacidade, para análise posterior.

Utilizou-se um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT Japão, com detector UV/vis (Schimadzu SPD-20A) e coluna de aço inoxidável C18 (VP, ShimadzuShim-pack ODS 150 x 4 mm x 6 mm id.). Como fase móvel utilizou-se acetonitrila e água (acidificada com 0,01% de ácido acético) na proporção de 60:40 (V:V), com volume de injeção de 20 μL , a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento de onda de 212 nm, a temperatura de 30°C ; condições que resultaram no tempo de retenção do indaziflam igual a 4,6 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas após realização dos ensaios, e a identificação, pelo tempo de retenção, foi feita mediante comparação com o padrão analítico do indaziflam.

Para interpretação dos resultados referentes ao ensaio biológico (intoxicação e matéria seca total da planta indicadora) e ao de cromatografia líquida de alta eficiência, as médias dos valores obtidas em cada profundidade para cada solo, com seus respectivos desvios padrões, foram plotados em gráficos de barras e analisados de forma descritiva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve maior lixiviação do indaziflam no solo sem adição de esterco, a qual foi constatada pelos sintomas de intoxicação nas plantas de sorgo até a camada de 15 a 20 cm de profundidade (Figura 1A) e à medida em que a proporção de esterco adicionado ao solo foi aumentando, com consequente elevação do teor de carbono orgânico (Tabela 1), reduziu-se a mobilidade do herbicida, constatada pelos menores níveis e/ou ausência de intoxicação nas camadas mais profundas, de modo que a planta indicadora detectou o

herbicida até as camadas de 10 a 15 cm, 5 a 10 cm e 0 a 5cm, respectivamente, para as misturas nas proporções de 1:0,25, 1:0,5 e 1:1 (Figuras 1B, 1C e 1D), indicando que solos com maior teor de carbono orgânico tem a lixiviação do indaziflam reduzida.

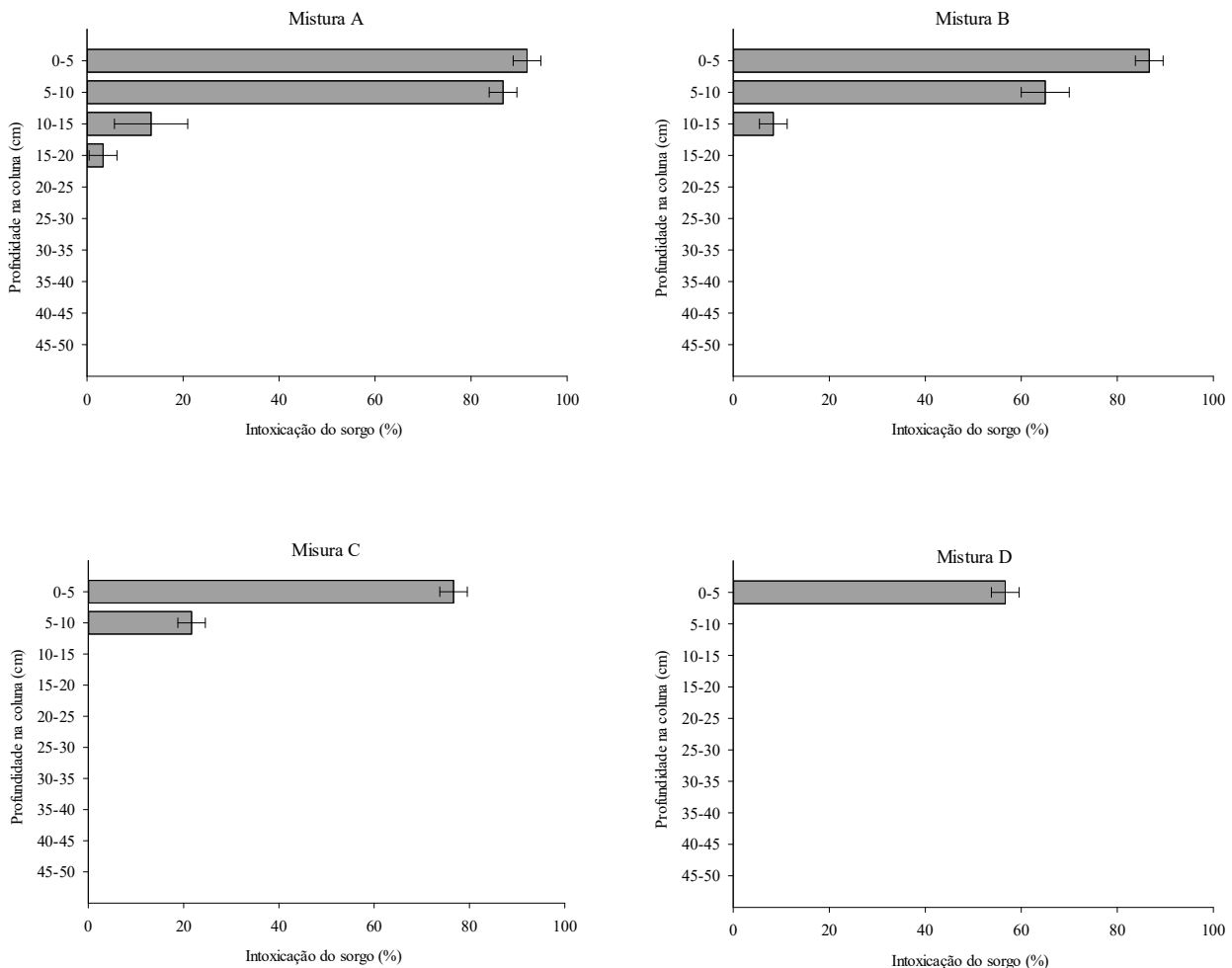


Figura 1 – Intoxicação das plantas de *S. bicolor* em diferentes profundidades das colunas em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo: 0,0 de esterco (1:1) (A); 1,0 parte de solo:0,25 de esterco (1:0,5) (B); uma parte de solo:0,5 de esterco (1:0,5) (C) e 1,0 parte de solo:1,0 parte de esterco (1:1) (D).

O fato de o indaziflam possuir como mecanismo de ação a inibição da síntese de celulose e, conseqüentemente, inibição da divisão e do crescimento celular (Brabham et al., 2014), a avaliação dos sintomas de intoxicação é realizada com base no crescimento das plantas, desse modo, menor desenvolvimento das plantas indicam maior presença do herbicida.

O menor desenvolvimento das plantas nos segmentos onde se constatou presença do herbicida por meio da avaliação da intoxicação foi confirmado pelos resultados de acúmulo de matéria seca total do *S. bicolor*. Desse modo, o solo sem adição de esterco bovino (1:0) foi o que apresentou menor acúmulo de matéria seca pelas plantas até o seguimento de 15 a 20 cm (Figura 2A), confirmando a presença do herbicida até essa profundidade, seguido das misturas entre o solo e esterco nas proporções 1:25, 1:0,50 e 1:1, em que houve redução no acúmulo de matéria seca até os seguimentos nas profundidades de 10 a 15 cm, 05 a 10 cm e 0 a 5 cm, respectivamente (Figuras 2B, 2C e 2D).

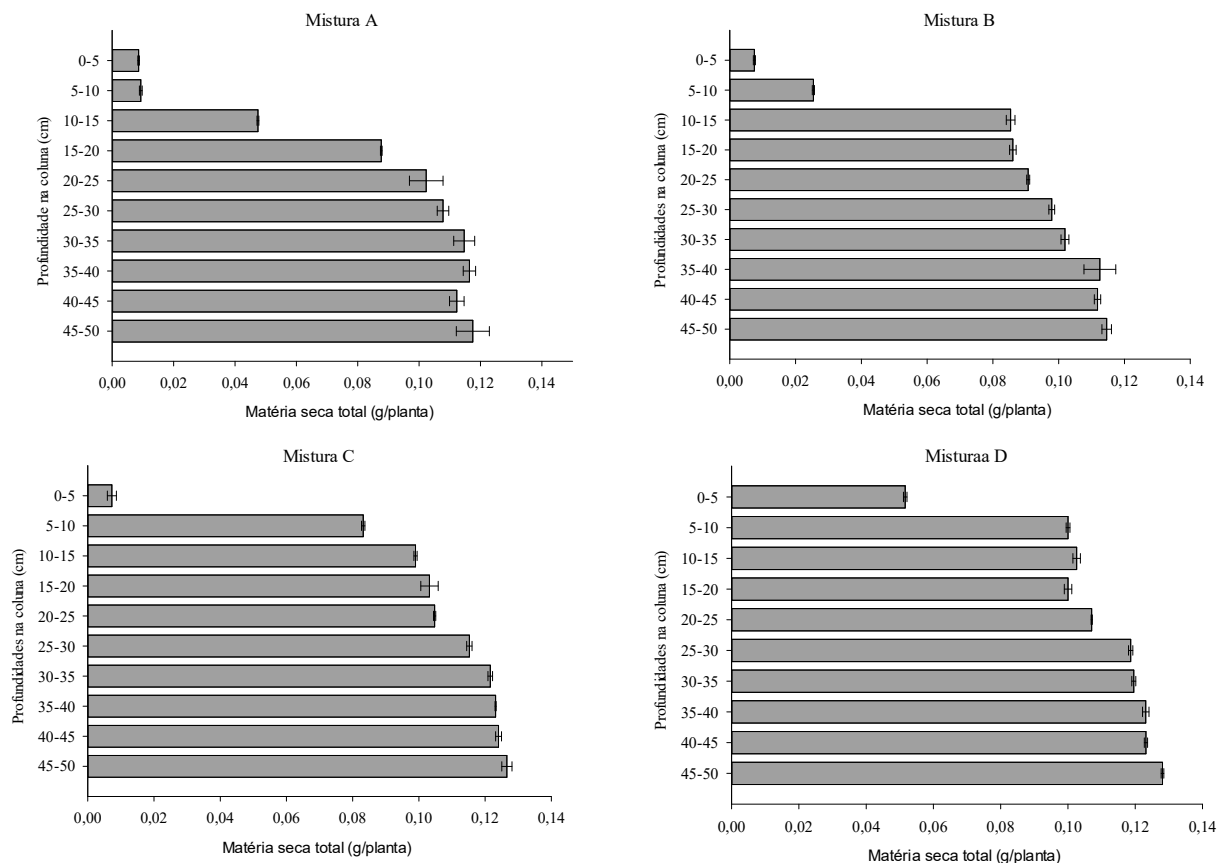
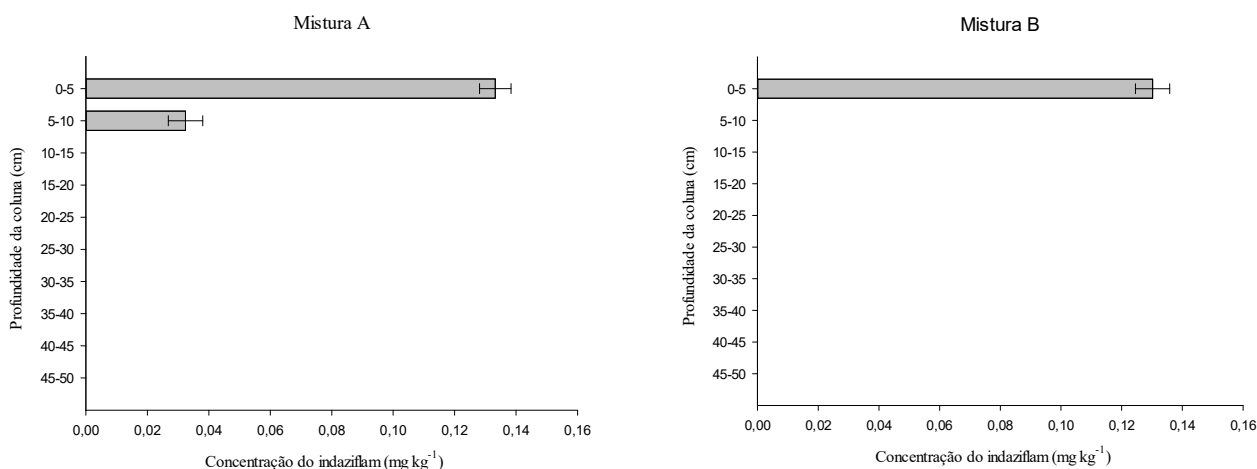


Figura 2 - Matéria seca total das plantas de *S. bicolor* em diferentes profundidades das colunas em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em mistura com esterco bovino nas proporções (volume:volume) de 1,0 parte de solo: 0,0 de esterco (1:1) (A); 1,0 parte de solo:0,25 de esterco (1:0,5) (B); uma parte de solo:0,5 de esterco (1:0,5) (C) e 1,0 parte de solo:1,0 parte de esterco (1:1) (D).

O método da cromatografia líquida de alta eficiência apresentou menor sensibilidade de detecção da lixiviação do indaziflam que o ensaio biológico, que pode ser constatada pela redução na profundidade de detecção do herbicida quando se utilizou a

CLAE em relação ao ensaio biológico (Figura 2). No solo sem adição de esterco o indaziflam foi detectado por meio de CLAE até a profundidade de 10 cm (Figura 3A). Para as demais misturas nas proporções de 1:0,25, 1:0,5 e 1:1 (Figuras 1B, 1C e 1D) o herbicida foi detectado somente no primeiro seguimento (0-5 cm), e as concentrações do herbicida detectadas pela CLAE foram reduzindo à medida que se elevou o teor de carbono orgânico, mediante dição de esterco.

A menor concentração do indaziflam detectada nos solos com maior teor de carbono orgânico pode ser devido à elevação na concentração de substâncias como ácidos fúlvicos e húmicos, como também pela microbiota do solo que são favorecidos pela adição da carbono orgânico, podem ter causado a degradação do indaziflam em seus metabólitos indaziflam-triazinadiazina (FDAT), indaziflam-triazinaindanona (ITI) e ácido indaziflam-carboxílico (ICA) que não são quantificados pelo método cromatográfico utilizado nesta pesquisa, a menos que se use os padrões específicos para os respectivos compostos. Todavia, os metabólitos resultantes da degradação do indaziflam possuem elevada toxicidade (Alonso et al., 2011; Souza, 2018) podendo ser detectados no bioensaio pela planta indicadora.



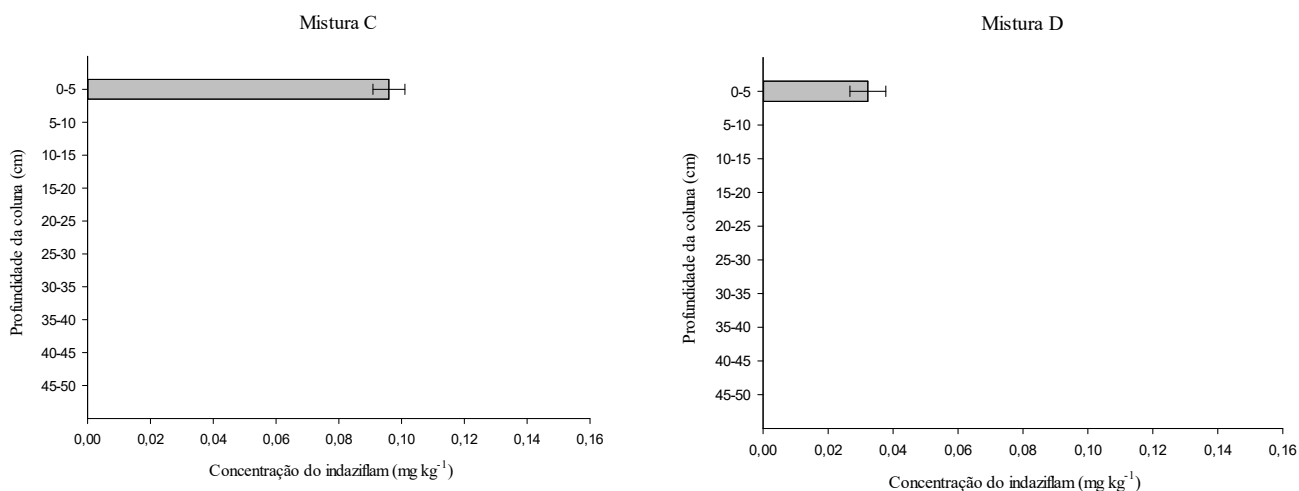


Figura 3 - Concentração de indaziflam obtido por meio de cromatografia líquida de alta eficiência em diferentes profundidades das colunas, nas quatro subamostras com diferentes proporções de solo:esterco (V:V): Subamostra 1 – 1:0; subamostra 2 – 1:0,25; subamostra 3 – 1:0,50; subamostra 4 – 1:1.

De acordo com Devi et al. (2015), o teor de carbono orgânico do solo é uma das características que mais influenciam no comportamento de herbicidas no solo, portanto deve-se levar consideração o efeito dessa na recomendação de herbicidas, sobre tudo na adequação das doses a serem utilizadas, pois deve-se considerar que a retenção das moléculas diminui em solos com baixos teores de carbono orgânico favorecendo a lixiviação (Vencill, 2002; Inoue et al., 2007).

Os resultados encontrados no presente estudo corroboram os obtidos por Monquero et al. (2010), os quais avaliaram o comportamento do sulfentrazone, herbicida com características semelhantes as do indaziflam (ácido fraco, baixa solubilidade em água e baixo valor pKa), em solos com diferentes características químicas e físicas, e também observaram que o maior teor de carbono orgânico eleva a capacidade de sorção do herbicida, minimizando os riscos de ocorrência do processo de lixiviação.

Em estudo realizado por Jones et al. (2013), constatou-se que o aumento no teor de carbono orgânico do solo, reduziu a ocorrência de lesões foliares e radiculares de híbridos de grama-bermuda (*Cynodon dactylon*) expostos ao indaziflam, diminuindo a possibilidade de ocorrência da lixiviação do produto. Também foi observada correlação positiva entre a sorção do indaziflam e o conteúdo de carbono orgânico de diversos solos brasileiros,

indicando que a lixiviação pode ser minimizada com o incremento da carbono orgânico dos solos (Alonso et al., 2011).

A redução da lixiviação e a menor quantidade de indaziflam observada após a adição de esterco verificada tanto pelo bioensaio quanto por cromatografia, é consequência da maior sorção do herbicida, favorecida pela interação de suas moléculas e o carbono orgânico (Silva et al., 2007). O carbono orgânico é considerada um importante adsorvente de herbicidas por possuir sítios tridimensionais capazes de formar ligações de hidrogênio com os coloides orgânicos, minimizando as chances de ocorrência da lixiviação (Brusseau & Rao 1989; Vieira et al. (1999).

Estudos mostraram que para a maioria dos herbicidas, a sorção é muito influenciada pelo teor de carbono orgânico do solo (Oliveira & Brighenti, 2011). Desse modo, pode-se dizer que essa característica irá influenciar de forma direta na tendência do herbicida lixiviar, representando menor ou maior risco de contaminação em maiores profundidades (Cox et al., 1998).

Deve-se ressaltar, no entanto, que a baixa lixiviação resultante de sorção muito elevada do herbicida ao solo é uma condição, muitas vezes, preocupante, visto que em condições de alta sorção, têm-se dificuldade de absorção do produto pelas raízes e/ou sementes das plantas, diminuindo sua eficiência agrônômica e dificultando os processos de dissipação, principalmente a degradação biológica (Herwig et al., 2001; Rocha et al., 2013).

Com a realização do presente estudo constatou-se ainda que, tanto o método biológico, que envolve a semeadura de espécies vegetais de alta sensibilidade e baixo custo de condução, quanto o método da cromatografia líquida de alta eficiência, técnica de avaliação que envolve a utilização de equipamentos cujos custos e manutenção são normalmente muito elevados e mão-de-obra altamente qualificada para execução, apresentam resultados satisfatórios no estudo da lixiviação do indaziflam em solos com diferentes níveis de carbono orgânico. No entanto, pode-se considerar que o método biológico possui maior sensibilidade na detecção da lixiviação desse herbicida se comparado ao método da CLAE, semelhante ao observado por Braga et al. (2016).

CONCLUSÕES

A elevação do teor de carbono orgânico, consequência da adição de esterco ao solo, reduziu a lixiviação do indaziflam no perfil do solo.

O método da cromatografia líquida de alta eficiência apresentou menor sensibilidade para detecção da lixiviação do indaziflam, principalmente, após a adição de esterco bovino ao solo, em relação método do ensaio biológico.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C.; OLIVEIRA Jr, R. S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.
- ANDRADE, S. R. B., SILVA, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., LIMA, C. F., & D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.
- ASOCIACION LATINOAMERICANA DE MALEZAS. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. ALAM, Bogotá, v.1, n.1, p.35-38, 1974.
- BRABHAM, C.; LEI, L.; GU, Y.; STORK, J.; BARRETT, M.; DEBOLT, S. Indaziflam herbicidal action: a potent cellulose biosynthesis inhibitor. **Plant physiology**, v. 166, n. 3, p. 1177-1185, 2014.
- BRAGA, D. F.; FREITAS, F. C. L.; ROCHA, P. R. R.; ARAUJO, A. G. D.; MELO, V. C. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, v. 34, n. 1, p. 161-169, 2016.
- BRAGA, R. R. **Sorção de indaziflam e isoxaflutole em solos tropicais**. 2017. 54f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2017.
- BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. The influence of sorbate organic matter interactions in sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v. 17, p. 1691-1706, 1989.
- COX, L.; KOSKINEN, W. C.; CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J.; YEN, P. Y. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, n. 4, p. 911-915, 1998.
- DEVI, KM DURGA; ABRAHAM, C. T.; UPASANA, C. N. Leaching behaviour of four herbicides in two soils of Kerala. **Indian Journal of Weed Science**, v. 47, n. 2, p. 193-196, 2015.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 3, p. 1005-1012, 2006.

FERNÁNDEZ-BAYO, JESÚS D.; NOGALES, ROGELIO; ROMERO, ESPERANZA. Winery vermicomposts to control the leaching of diuron, imidacloprid and their metabolites: Role of dissolved organic carbon content. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 3, p. 190-200, 2015.

FLORIDO, F.; RIBEIRO DIAS, A. C.; MONQUERO, P. A.; TORNISIELO, V. Mobilidade do herbicida imazaquin em diferentes solos. **Revista Caatinga**, v. 28, n. 3, 2015.

FREITAS, F. C. L.; SILVA, A. A.; SILVA, L. O. C.; ROCHA, P. R. R.; GUIMARÃES, F. C. N.; FREITAS, M. A. M.; FELIPE, R. S. Mobilidade do ametryn em solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **Planta Daninha**, v. 30, n. 3, p. 641-648, 2012.

GUERRA, N.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; DE OLIVEIRA NETO, A. M.; GEMELLI, T. M. D. C. J.; GUERRA, A. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. **Campo Digital**, v. 11, n. 1, p. 42-53, 2016.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H. D.; SCHWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5, p. 211-222, 2001.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 547-555, 2007.

JONES, P. A.; BROSNAN, J. T.; KOPSELL, D. A.; BREEDEN, G. K. Effect of reed-sedge peat moss on hybrid bermudagrass injury with indaziflam and prodiamine in sand-based root zones. **Weed Technology**, v. 27, n. 3, p. 547-551, 2013.

KHALIL, Y., FLOWER, K., SIDDIQUE, K. H., & WARD, P. Rainfall affects leaching of pre-emergent herbicide from wheat residue into the soil. **PLOS ONE**, v. 14, n. 2, p. 210-219, 2019.

KHANDELWAL, A.; RABIDEAU, A. J. Enhancement of soil–bentonite barrier performance with the addition of natural humus. **Journal of contaminant hydrology**, v. 45, n. 3, p. 267-282, 2000.

MONQUERO, P. A.; SILVA, P. V.; SILVA HIRATA, A. C.; TABLAS, D. C.; ORZARI, I. Leaching and persistence of sulfentrazone and imazapic. **Planta daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

OLIVEIRA, M. F., & BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **Embrapa Milho e Sorgo-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2011.

ROMERO, A. C. R.; TEIXEIRA, M. F. F.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; FURTADO, I. F.; OLIVEIRA, A. F. Development and validation of a solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP) method for determination of the herbicide indaziflam in brazilian soils by high performance liquid chromatography (HPLC-UV/Vis). **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 21, n. 3, p. 1-8, 2018.

ROSE, M. T., CAVAGNARO, T. R., SCANLAN, C. A., ROSE, T. J., VANCOR, T., KIMBER, S., & VAN ZWIETEN, L. Impact of herbicides on soil biology and function. In **Advances in agronomy**, v. 136, p. 133-220, 2016.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; BORGES, L. G. F. C.; SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

SALVADOR, J. O.; MOREIRA, A.; MURAOKA, T. Efeito da omissão combinada de N, P, K e S nos teores foliares de macronutrientes em mudas de goiabeira. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 501-507, 1999.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais**. 2018. 76f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018

VENCILL, W. K. **Herbicide Handbook**. No. Ed. 8. Weed Science Society of America, 2002.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. D.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. D. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por ser o solo um corpo tridimensional de composição heterogênea, tanto física quanto química, podem-se observar diferenças na natureza e na intensidade dos processos de sorção dos herbicidas, ou seja, a intensidade das forças de sorção ao longo do perfil de solos tende a ser bastante distinta. Esse comportamento poderá ser determinante para o risco de contaminação do solo e de águas subterrâneas, haja vista a possibilidade de movimentação do produto ao longo do perfil. Neste trabalho foi avaliada a sorção, dessorção e potencial lixiviação do indaziflam em diferentes solos, por meio de ensaios biológicos e cromatográficos. Observou-se que o indaziflam possui baixa sorção nos solos estudados, sendo que esta sorção é maior em solos com menores valores de pH e maiores teores de carbono orgânico, sendo estes os atributos do solo que mais se correlacionaram com os valores dos coeficientes de sorção. Nos solos em que ocorreu maior sorção, houve também maior dessorção, o que indica a facilidade desse herbicida retornar a solução do solo potencializando o risco de lixiviação. O potencial de lixiviação do indaziflam foi influenciado pelas características físico-químicas dos solos, principalmente pelo teor de carbono orgânico, pH e textura de modo que a utilização do herbicida deve ser feita com cautela, devido à possibilidade de perda da eficiência agrônômica e potencial de lixiviação.

Devido à baixa sorção do indaziflam nos solos estudados e as mudanças na sua dinâmica no ambiente em resposta as condições edafoclimáticas do local de aplicação, torna-se necessário entender como este herbicida interage com os diversos constituintes de um determinado ecossistema, visando recomendações seguras, tendo em vista que o seu comportamento no ambiente é complexo, podendo este, perder eficiência no controle das plantas daninhas e causar contaminação ambiental, sobretudo de corpos de águas subterrâneas e superficiais.