

AUTIERES TEIXEIRA FARIA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO TEMBOTRIONE
EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS**

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
2016

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

T

F224s
2016 Faria, Autieres Teixeira, 1989-
Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione
em solos com diferentes atributos / Autieres Teixeira Faria. –
Viçosa, MG, 2016.
x, 75f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.64-65.

1. Herbicidas. 2. Solos - Movimento de herbicidas. 3. Solos
- Sorção. 4. Solos - Dessorção. 5. Solos - Lixiviação. 6. Impacto
Ambiental. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Fitotecnia. Programa de Pós-graduação em Fitotecnia. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

AUTIERES TEIXEIRA FARIA


**SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO TEMBOTRIONE
EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS**

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: 22 de fevereiro de 2016.



Prof.^a Renata Pereira Lopes
Moreira



Prof.^a Maria Eliana Lopes Ribeiro
de Queiroz
(Coorientadora)



Prof. Luiz Claudio de Almeida
Barbosa



Dr. Alexandre Ferreira da Silva



Prof. Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

*A Deus, aos meus pais Benjamim e
Marilda, a meu irmão Douglas, à
minha namorada Janaina e ao
meu orientador Antonio Alberto.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ser meu porto seguro e refúgio de fé em todos os momentos. Aos meus pais Benjamim e Marilda, pelo amor e incentivo, sem os quais não teria chegado até aqui.

Ao meu irmão Douglas, pelo companheirismo e pela ajuda.

À minha namorada Janaina, por estar ao meu lado, pelo amor, carinho e paciência.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Fitotecnia pela oportunidade de realizar mais este trabalho e onde pude crescer como pessoa.

Ao eterno orientador, professor Antonio Alberto da Silva, pelos ensinamentos e confiança, mas, acima de tudo por toda a paciência nesses quase sete anos.

À professora Maria Eliana e ao professor Marcelo, pelos aconselhamentos e ensinamentos.

Aos membros desta banca, pela disposição e pelas contribuições.

A toda a equipe de Manejo Integrado de Plantas Daninhas, pelos anos de convívio e amizade. Às estagiárias (filhas), Camila, Elisa e Naira, pela ajuda, paciência e carinho.

Aos meus amigos de Viçosa, pela grande amizade e a eterna república do 2032.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento técnico e científico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado!

BIOGRAFIA

AUTIERES TEIXEIRA FARIA, filho de Benjamin Saraiva de Faria e Marilda Tereza Gomes Teixeira Faria, nasceu em 10 de dezembro de 1989, no município de Viçosa, Minas Gerais.

Em dezembro de 2006, completou o ensino médio na Escola Estadual Pedro Lessa, em São Miguel do Anta, Minas Gerais, Brasil.

Em março de 2007, iniciou o curso de graduação em Agronomia na Universidade Federal de Viçosa-MG, recebendo o título de Engenheiro Agrônomo em Janeiro de 2012.

Em março do mesmo ano, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2013.

Em agosto do mesmo ano, iniciou o curso de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 22 de fevereiro de 2016.

ÍNDICE

Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
1. Introdução geral.....	1
2. Sorção e dessorção do tembotrione e do seu metabólito AE 1417268 em solos com diferentes atributos.....	8
2.1 Resumo.....	8
2.2 Abstract.....	9
2.3 Introdução.....	9
2.4 Material e métodos.....	11
2.5 Resultados e discussão.....	14
2.6 Conclusão.....	21
2.7 Referências.....	21
3. Seleção de espécie indicadora e sorção do tembotrione em solos com diferentes atributos.....	25
3.1 Resumo.....	25
3.2 Abstract.....	26
3.3 Introdução.....	26
3.4 Material e métodos.....	28
3.5 Resultados e discussão.....	30
3.6 Conclusão.....	36
3.7 Referências.....	36
4. Meia-vida do tembotrione em solos com diferentes atributos.....	39
4.1 Resumo.....	39
4.2 Abstract.....	40
4.3 Introdução.....	40
4.4 Material e métodos.....	42
4.5 Resultados e discussão.....	44
4.6 Conclusão	48

4.6 Referências.....	49
5. Lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos.....	53
5.1 Resumo.....	53
5.2 Abstract.....	54
5.3 Introdução.....	54
5.4 Material e métodos.....	55
5.5 Resultados e discussão.....	58
5.6 Conclusão.....	63
5.7 Referências	64
6. Considerações finais.....	66
7.0 Anexos	67

RESUMO

FARIA, Autieres Teixeira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos.** Orientador: Antonio Alberto da Silva. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Marcelo Rodrigues dos Reis.

Na agricultura contemporânea, têm-se como objetivo final maiores produtividades, alta qualidade do produto colhido e menor relação custo/benefício. Assim, os agrotóxicos são utilizados pela sua maior eficiência e menores custos em comparação a outros métodos. Mesmo com todos os benefícios atrelados ao uso dos agroquímicos, são observados na prática inúmeros efeitos adversos ao ambiente em decorrência do uso incorreto desses compostos. Devido à dinâmica e rotatividade do mercado de agroquímicos vários compostos são lançados sem que sejam feitos estudos adequados das suas interações com o ambiente. A fim de atender às recomendações seguras dos defensivos, é de fundamental importância o estudo da sua dinâmica no ambiente. Herbicidas, aplicados em pré ou pós-emergência, podem chegar ao solo. Esses compostos são tóxicos e, se aplicados sem o conhecimento de sua interação com a matriz do solo, podem causar impacto ambiental negativo, que é influenciado pelos processos de retenção, transformação e transporte dessas moléculas no ambiente. O processo de retenção irá comandar a concentração do herbicida na solução do solo, o que poderá comprometer a sua eficiência agrônômica ou até mesmo causar a perda da seletividade da cultura de interesse. Além disso, terá influência direta na meia-vida do herbicida no solo, podendo favorecer o fenômeno conhecido por *carryover* e a contaminação do solo e da água. Recomendado para a cultura do milho, o tembotrione é um herbicida ainda pouco estudado quanto ao seu comportamento no solo. Com esse propósito, objetivou-se neste trabalho estudar a sorção, a dessorção em laboratório, a meia-vida e a lixiviação do tembotrione em solos provenientes de diferentes regiões do Brasil. Para isso foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência além de ensaios biológicos. A sorção e a dessorção do tembotrione e de seu metabólito foram determinadas por meio da plotagem de curvas cinéticas, cujas concentrações foram obtidas por cromatografia, sendo gerados os coeficientes de sorção (K_d , $1/n$), bem como o índice de histerese (H) em cada solo. Em um segundo experimento, foi selecionada a espécie indicadora beterraba (*Beta vulgaris*) para os ensaios biológicos, os quais foram realizados para confirmação dos resultados

observados por cromatografia líquida de alta eficiência. Para isso, foram construídas curvas de dose-resposta para a beterraba em solos tratados com tembotrione, calculando-se os coeficientes (C_{50}), que se referem à concentração do herbicida que reduz em 50% a massa da matéria seca da planta e determinada a razão de adsorção (RA), que indica a capacidade de adsorção do tembotrione em cada solo. Em um terceiro experimento, foi determinada a meia-vida do tembotrione por cromatografia em diferentes solos em condições de casa de vegetação. No quarto experimento, foi estudado o potencial de lixiviação do tembotrione em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades de colunas, por meio de ensaios biológicos e cromatografia líquida. Conclui-se que a capacidade de sorver o tembotrione e o seu metabólito variam com as características químicas e físicas dos solos, havendo relação direta da sorção do tembotrione e do seu metabólito com teores de argila e de matéria orgânica e relação inversa com o pH dos solos. A dessorção do tembotrione e do seu metabólito reduzem com o aumento dos teores de argila e matéria orgânica dos solos avaliados. A beterraba (*Beta vulgaris*), pela sua facilidade de cultivo, alta sensibilidade e rápido crescimento inicial, foi selecionada e utilizada como espécie indicadora da presença do tembotrione na solução do solo para realização dos ensaios biológicos na comprovação dos resultados obtidos com cromatografia líquida de alta eficiência. Há risco de *carryover* do tembotrione em cultivos sucessivos ao milho. Esse risco é maior nos solos com maior capacidade sortiva. A meia-vida do tembotrione no solo está diretamente relacionada aos teores de argila e de matéria orgânica e inversamente ao pH. Aplicações do tembotrione em solos com altos teores de areia e com argilas de baixa atividade, com pH elevado e com baixos teores de matéria orgânica podem resultar em alto risco ambiental pela lixiviação.

ABSTRACT

FARIA, Autieres Teixeira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2016. **Tembotrione sorption, desorption, half-life and leaching in soils with different in attributes.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Marcelo Rodrigues dos Reis.

In contemporary agriculture, have as ultimate goal higher yields, high quality of the product and lower cost / benefit ratio. Thus, pesticides are used for its higher efficiency and lower costs compared to other methods. Even with all the benefits related to the agrochemicals use, are observed in practice numerous adverse effects on the environment due to the incorrect these compounds use. Due to the dynamic and turnover agrochemical market various compounds are released without being made adequate their interactions studies with the environment. In order to meet the safe pesticides recommendations, it is of fundamental importance the study of dynamics in the environment. Herbicides applied pre or post-emergence, can reach the ground. These compounds are toxic and, if applied without the knowledge of its interaction with the soil matrix, can cause negative environmental impact, which is influenced by the retention processes, transformation and transport of these molecules in the environment. The retention process will lead to concentration of the herbicide in the soil solution, which could compromise its agronomic efficiency or even cause loss of selectivity of the culture of interest. You'll also have direct influence on the half-life of the herbicide in the soil that could favor the phenomenon known as carryover and soil and water contamination. Recommended for maize, the tembotrione a herbicide is still little studied as to their behavior in the soil. For this purpose, the aim of this work was to study the adsorption, desorption in laboratory, the half-life and the tembotrione in soils leaching from different regions of Brazil. For this we used high-performance liquid chromatography addition to bioassays. Sorption and desorption tembotrione, and its metabolites were determined by plotting the kinetic curves whose concentrations were obtained by chromatography being generated sorption coefficients (K_d $1/n$) and the hysteresis index (H) in each soil. In a second experiment, it was selected indicator species beet (*Beta vulgaris*) for biological assays, which were performed to confirm the results observed by high-performance liquid chromatography. For this, dose-response curves were constructed for beet, in soil treated with tembotrione, calculating coefficients (C50), referring to the herbicide concentration which reduces by 50% the mass of plant dry matter is determined adsorption ratio (RA), which indicates

the tembotrione adsorption capacity in each soil. In a third experiment, it was determined the tembotrione half-life by chromatography on different soils under greenhouse conditions. In the fourth experiment, we studied the tembotrione leaching potential in soil samples collected at different depths columns through biological assays and liquid chromatography. It is concluded that the ability to absorb the tembotrione and its metabolites vary with the chemical and physical characteristics of the soil, there is a direct relationship of sorption tembotrione and its metabolite with clay and organic matter and inversely related to the pH of soils. The desorption of tembotrione and its metabolite reduces with the increase of clay and organic matter in the soil assessed. The beet (*Beta vulgaris*), for its ease of cultivation, high sensitivity and fast initial growth, was selected and used as indicator species of tembotrione the presence in the soil solution for the realization of biological tests on evidence of the results obtained with high performance liquid chromatography efficiency. There is risk of carryover of tembotrione in successive crops to corn. This risk is greater in soils with greater sorption capacity. The half-life of tembotrione soil is directly related to clay and organic matter and inversely to pH. Applications tembotrione in soils with high sand content and low activity clays, with high pH and low organic matter content may result in high environmental risk by leaching.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A síntese de novos herbicidas tem sido direcionada para a produção de compostos que controlem o maior número de espécies consideradas daninhas. Esses compostos devem ser eficientes em pequenas doses, ter alta seletividade à cultura, pouca agressividade ao meio ambiente e ao aplicador e apresentar alta relação benefício/ custo para o produtor (Beaudegnies et al., 2009). A utilização de herbicidas é imprescindível para reduzir as perdas ocasionadas pela competição das plantas daninhas em cultivos de grandes áreas, como milho, soja, cana-de-açúcar e outras culturas (Kozłowski, 2002). Isso explica o grande volume de herbicidas comercializado no país, representando mais de 40% do mercado brasileiro de agrotóxicos (SINDAG, 2016).

Entre os vários herbicidas recomendados para a cultura do milho, predomina o uso de atrazine, isolado ou associado a outras moléculas, como nicosulfuron, glyphosate e tembotrione, este, mesmo há pouco tempo no mercado, é muito utilizado no controle de plantas daninhas gramíneas e folhas largas em pós inicial ou tardia no milho (Tarara et al., 2009). O tembotrione foi sintetizado em 1997 e lançado comercialmente nos anos de 2007/2008 na Áustria, Hungria, EUA e Brasil (Tarara et al., 2009). Esse herbicida também surgiu como alternativa de controle de plantas daninhas resistentes aos herbicidas glyphosate, inibidores da ALS e dicamba (Schulte & Köcher, 2009).

O tembotrione é móvel tanto no simplasto (floema) como no apoplasto (xilema). Sua mobilidade no floema assegura que após uma aplicação o herbicida será distribuído no fluxo de assimilados para as partes em desenvolvimento, altamente suscetíveis, tais como os ápices caulinares (Van Almsick et al., 2009). É um inibidor de carotenoides e, como todos os herbicidas do grupo das benzoilcicloexano-1,3-diona, tem como sítio de ação a enzima 4-hidroxifenil-piruvato-deoxigenase (HPPD), que é responsável pela conversão do *p*-hidroximetil-piruvato em homogentisato. Essa é uma reação-chave na síntese de plastoquinona, e sua inibição dá início aos sintomas de branqueamento nas folhas que se desenvolvem após a aplicação (Sutton et al., 2002; Chaabane et al., 2008; Calvayrac et al., 2013).

Esses sintomas resultam em inibição indireta da síntese de carotenoides, devido ao envolvimento da plastoquinona como cofator da fitoeno desaturase (Senseman, 2007), desenvolvendo intensa coloração esbranquiçada nas folhas das plantas daninhas, evoluindo para seca e morte subsequente, podendo ser visualizadas em poucos dias (Sutton et al., 2002; Dayan et al; 2007; Chaabane et al , 2007, 2008). Com a redução na formação de fitoeno desaturase (PDS), observa-se redução do rendimento fotossintético

(Trebst et al., 2004) e de carotenoides por inibição indireta do PDS, (Schulz et al., 1993; Norris et al., 1998). Outro ponto importante é que, esses herbicidas inibidores da HPPD são mais eficazes em tecidos recém-desenvolvidos, que emergem com coloração branqueada, presumivelmente como consequência da ausência de carotenoides, os quais, sob alta intensidade de luz não conseguem dissipar o excesso de energia, destruindo as moléculas de clorofila (Wichert et al., 1999; Hawkes, 2007).

Uma vez que os carotenoides desempenham papel importante na dissipação da energia oxidativa do oxigênio singleto, o branqueamento ocorre devido à perda da proteção fornecida por esses pigmentos, levando à degradação oxidativa da clorofila e, em alguns casos extremos, à oxidação da membrana (Grossmann & Ehrhardt, 2007). Entre os inibidores da biossíntese de carotenoides atualmente registrados para uso no Brasil encontram-se clomazone, isoxaflutole, mesotrione e tembotrione (Silva et al., 2007).

Para a cultura do milho, a seletividade aos herbicidas inibidores da HPPD pode ser atribuída à sua rápida metabolização, devido principalmente à ação da hemoproteína da citocromo P-450 (Beaudegnies et al. 2009). No entanto, em aplicações do tembotrione na cultura do milho têm-se observado relatos de problemas nos cultivos em rotação com outras culturas em razão da possibilidade de ocorrência de resíduos desse herbicida. Isso tem ocorrido quando a cultura sucessora apresenta alta sensibilidade a esse grupo de herbicidas.

O tembotrione (2-{2-cloro-4-metil-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)-metil]-benzoil} ciclohexano-1,3-diona) apresenta solubilidade em água de 28 g L⁻¹ e pK_a 3,18 (Oliveira Jr & Bringhenti, 2011). Conforme esses autores, como características gerais dos herbicidas inibidores da biossíntese de carotenoides no solo, o principal fator que determina a sorção desses herbicidas é a matéria orgânica, a influência da textura é secundária e o pH praticamente não influi. Segundo a USDA (2007), o tembotrione não é persistente no ambiente, exceto quando presentes em solos argilosos, e é degradado principalmente por meio da biodegradação, tanto no solo como na água.

No entanto, de acordo com a Health Canada Consultation Notice (2014), o tembotrione é altamente móvel e pode apresentar persistência variável no solo. Estima-se que a meia-vida desse herbicida em solos de regiões de clima temperado seja em média de 127 dias. Pesquisas em condições de laboratório indicam que o tembotrione tem elevada mobilidade no solo, uma vez que ele apresenta caráter ácido (pK_a = 3,2). Assim, espera-se que a dissociação do tembotrione seja dependente do pH do ambiente, e,

portanto, é mais provável que a sua lixiviação ocorra em solos que apresentem pH neutro a alcalino. Além disso, resultados de estudos de degradação do tembotrione no solo indicam que o período para a dissipação de 90% (DT90) exceda 105 dias (EFSA, 2011). Em condições de laboratório, o tempo de dissipação do tembotrione excedeu 342 dias. Outro ponto importante é a formação de metabólitos com atividade herbicida (Fig. 1).

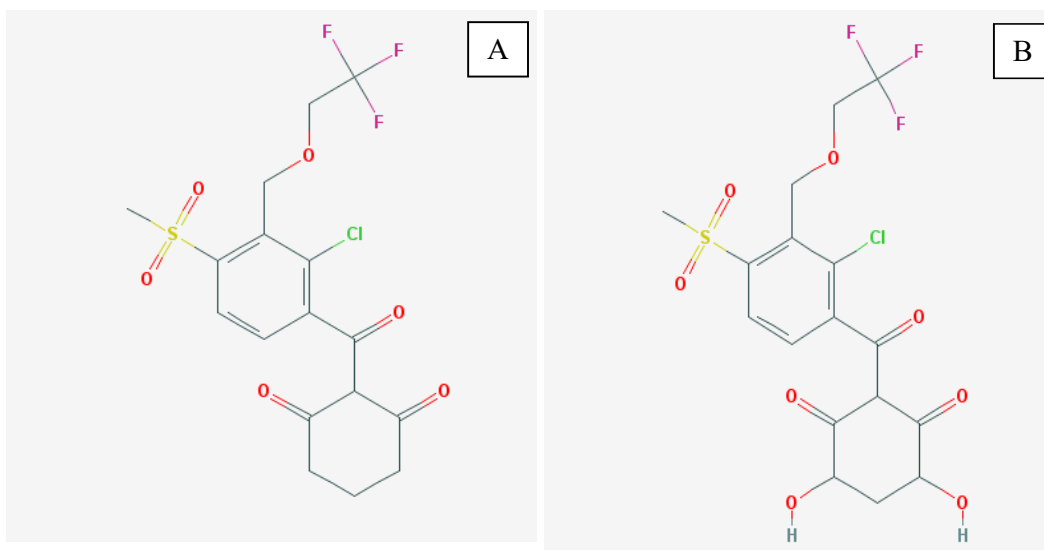


Figura 1. Fórmula estrutural do tembotrione (A) e do seu metabólito AE 1417268 (B).

O metabólito AE 1417268 (2-{2-cloro-4-metil- 3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil] benzoil}-4,6-di-hidroxicicloexane-1,3-dione) é um produto de degradação do tembotrione, com valor de pKa de 2,49 e fórmula molecular (C₁₇H₁₆ClF₃O₈S) (ChEMBASE, 2016). Não se sabe como esse metabólito se comporta no solo e, por isso, também deve ser estudado, assim como o tembotrione.

A sorção, a mobilidade e a persistência de um agrotóxico no solo são importantes parâmetros que podem ser usados para avaliar o potencial de risco na contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Silva et al., 2010), pois, quanto menor a sorção, maior será o potencial de lixiviação do composto (Koskinen & Harper, 1990). Além disso, o uso incorreto e abusivo de herbicidas pode levar à sua lixiviação ou ao escoamento superficial no solo (Tanabe et al., 2001). Dessa forma, devem ser considerados os efeitos econômicos indiretos proporcionados pelos custos posteriores de tratamento e descontaminação de mananciais hídricos e injúrias em culturas plantadas em sucessão (Ferri & Vidal, 2003).

Assim, ao estudar a dinâmica de um herbicida no ambiente, observa-se relação direta com os fenômenos de adsorção e dessorção desses compostos no solo, influenciando o destino e o movimento destes (Ahmad et al., 2001). De fato, a movimentação e as interações, do tembotrione ligadas aos processos adsorptivos e dessorptivos ainda são pouco conhecidas nas condições de clima e solos brasileiros. Por outro lado, a adsorção de agroquímicos ao solo é importante, principalmente, por se relacionar diretamente com os processos de disponibilidade na atividade do composto, na degradação pelos microrganismos do solo e, inversamente, com a possibilidade de lixiviação e contaminação de águas (Andréa & Luchini, 2002; Wauchope et. al., 2002). Além disso, a relação entre distribuição e degradação de herbicidas no solo é única e está relacionada às propriedades físico-químicas dos compostos e do solo, condições climáticas, vegetação e outros tipos de cobertura, propriedades biológicas do solo e manejo da área (Hager & Nordby, 2004). Esses fatos comprovam a necessidade urgente de estudos da dinâmica dos herbicidas no ambiente e da avaliação de risco desses compostos em condições tropicais, visto também que, existe muito pouca informação sobre as interações do solo e herbicidas em regiões tropicais, os quais são química e fisicamente distintos dos solos de clima temperado (Oliveira JR & Bringhenti, 2011).

Estudos são importantes para entender a extensão de sua persistência e o potencial risco de lixiviação em diferentes tipos de solos e para as águas subterrâneas, já que pode apresentar grande persistência no meio ambiente (BAYER CROP SCIENCE, 2016). É recomendando respeitar-se o prazo de 30 dias para semeadura das culturas de girassol, algodão e feijão, em áreas que receberam aplicações deste herbicida (BAYER CROP SCIENCE, 2016). Todavia, há relatos de produtores de intoxicação em culturas causadas por esse herbicida, especialmente olerícolas, cultivadas em sucessão ao milho (*carryover*). Isso pode ser atribuído às poucas informações de pesquisas sobre o comportamento do tembotrione em diversos tipos de solos e, principalmente, por estar relativamente há pouco tempo no mercado. Devido à sua utilização crescente, é importante conhecer os detalhes de suas características químicas, incluindo sua transformação biogeoquímica e movimentação no solo após a aplicação (Jović et al. 2013).

Diante da grande diversidade de solos brasileiros onde se cultiva o milho e da carência de resultados experimentais sobre o comportamento do tembotrione em regiões de clima tropical, justifica-se a realização deste trabalho. Espera-se que seus resultados possam contribuir para recomendações seguras do tembotrione quanto à sua eficiência

agronômica no controle das plantas daninhas e também na sustentabilidade de cultivos onde esse herbicida será aplicado.

REFERÊNCIAS

Ahmad, R., Kookana R. S., Alston A.M. 2001. Sorption of ametryn and imazethapyr in twenty five soils from Pakistan and Australia. *Journal of Environmental Science Health B*, 36(2): 143-160.

Andréa, M. M., Luchini, L. C. 2002. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Boletim Informativo*, 27(2): 22-24.

Bayer Crop Science. 2016. Disponível em: <<http://www.bayercropscience.com.br/site/nossosprodutos/protECAodecultivosebiotecnologia/detalhedoproduto.fss?produto=190>> Acesso em: 16/01/2016.

Beaudegnies, R., Edmunds, A. J., Fraser, T. E., Hall, R. G., Hawkes, T. R., Mitchell, G., Schaetzer, J., Wendeborn, S., Wibley, J. 2009. Herbicidal 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors-A review of the triketone chemistry story from a Syngenta perspective. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17(12):4134-4152.

Calvayrac, C., Bontemps, N., Nougá-Bissoué, A., Romdhane, S., Coste, C., Cooper, J. 2013. Photolysis of tembotrione and its main by-products under extreme artificial conditions: Comparison with another β -triketone herbicide. *Science of the Total Environment*, 453(1): 227–232.

Chaabane, H. Vulliet, E., Calvayrac, C., Coste, C. M., Cooper, J. F. 2008. Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils. *Pest Management Science*, 64(2):86-93.

Chaabane, H., Vulliet, E., Joux, F., Lantoine, F., Conan, P., Cooper, J. F. 2007. Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicity of its photoproducts for some marine microorganisms. *Water Research*, 41(1):1781–1789.

Chembase, 2016- disponível em: <http://en.chembase.cn/molecule-157409.html>, acesso:09/02/2016.

Dayan, F., Duke, S. O., Sauldubois, A., Singhn, M. C., Curdy, C, Cantrell, C. 2007. P-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase is an herbicidal target site for β -triketones from *Leptospermum scoparium*. *Phytochemistry*, 68(1):2004-2014.

European Food Safety Authority (EFSA), Austria. 2011. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tembotrione, *EFSA Journal*, 11(3):3131.

Ferri, M. V. W., Vidal, R. A. 2003. Persistência do herbicida acetochlor em função de sistema de preparo e cobertura com palha. *Ciência Rural*, 33(3): 399-404.

Grossmann, K., Ehrhardt, T. 2007. On the mechanism of action and selectivity of the corn herbicide topramezone: a new inhibitor of 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *Pest Management*, 63(3): 429-439.

Hager, A., Nordby, D. 2004. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: Bissonette, S. *Illinois agricultural pest management handbook*. University of Illinois extension: 323-326.

Hawkes, T. R. 2007. Hydroxyphenylpyruvate Dioxygenase (HPPD) – the herbicide target *Modern Crop Protection Compounds*, Eds.: Krämer, W. and Schirmer, U., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Chapter 4.2, pp. 211-220.

Health Canada Consultation Notice. 2014. Tembotrione - Proposed Registration Decision PRD2013-21 -

Jović, M., Manojlović, D., Stanković, Milić, A. D., Sentić, M., Roglić, G., 2013. Voltammetric Behavior of Tembotrione Using Silver/Amalgam Electrode. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(1): 44-50.

Koskinen, W. C., Harper, S. S. 1990. The retention process: mechanisms. In: Cheng, H. H. (Ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America: 51-77.

Kozłowski, L. A. 2002. Período crítico de interferência das plantas daninhas na cultura do milho baseado na fenologia da cultura. *Planta Daninha*, 20 (3): 365-372.

Norris, S. R., Shen, X. H., Dellapenna, D. 1998. Complementation of the *Arabidopsis pds1* mutation with the gene encoding p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *Plant Physiology*, 117(1):1317-1323.

Oliveira, M. F. & Bringhamti, A. M. 2011. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: Oliveira Junior, R. S., Constantin, J., Inoue, M. H. (Eds.). *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba: Omnipax.

Schulte, W., Köcher, H. 2009. Tembotrione and combination partner isoxadifen-ethyl - mode of herbicidal action. *Bayer Crop Science Journal*, 62(1): 35-52.

Schulz, A., Oswald, O., Beyer, P., Kleinig, H. 1993. SC-0051 a 2-benzoyl-cyclohexane-1,3-dione bleaching herbicide, is a potent inhibitor of the enzyme p-droxyphenylpyruvate dioxygenase. *FEBS Letters*. 318(2):162-166.

Senseman, S. 2007. *Herbicide handbook*. 9. ed. Lawrence: Weed Science Society of America: 458.

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

Silva, F. A., Lourencetti, C., Dores, E. F. G. C. 2010. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diuron e sulfato de endosulfam em um solo tropical. *Química Nova*, 33 (7): 1457-1463.

SINDAG. 2016. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 16/01/2016.

Sutton, P., Richards, C., Buren, L., Glasgow, L., 2002. Activity of mesotrione on resistant weeds in maize. *Pest Management Science*, 58(1):981-984.

Tanabe, A. 2001. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49(1): 3847-3852.

Tarara, G., Fliege, R., Kley, C., Peters, B. 2009. Environmental fate of tembotrione. *Bayer CropScience Journal*, 62(1):63-78.

Trebst, A., Depka, B., Jäger, J., Oettmeier, W. 2004. Reversal of the inhibition of photosynthesis by herbicides affecting hydroxyphenylpyruvate dioxygenase by plastoquinone and tocopheryl derivatives in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Pest Management Science*, 60(1): 669-674.

USDA. 2007. Pesticide Fact Sheet. United States Environmental Protection Agency Washington, D.C. 20460.

Van Almsick, A., Benet-Buchholz, J., Olenik, B., Willms, L. 2009. Tembotrione, a new exceptionally safe cross-spectrum herbicide for corn production. *Bayer CropScience Journal*, 62(1):5-15.

Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J. B. 2002. Review: Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58(5): 419-445.

Wichert, R., Townson, J. K., Bartlett, D. W., Foxon G. A. 1999. Technical review of mesotrione, a new maize herbicide. *The BCPC Conference - Weeds*, 1(1):105-110.

2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TEMBOTRIONE E DO SEU METABÓLITO AE 1417268 EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

2.1 RESUMO

O tembotrione é registrado no Brasil para a cultura do milho, sendo aplicado em extensas áreas do País em cada safra agrícola. Nos últimos anos tem sido relatado por produtores efeitos *carryover* desse herbicida em culturas sucessivas ao milho. Este fato pode ser atribuído a recomendações do tembotrione sem o conhecimento de suas interações com os coloides dos solos tropicais. Nesta pesquisa, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, foi quantificada a sorção e a dessorção do tembotrione e do seu metabólito AE 1417268 (2-{2-cloro-4-metil-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil] benzoil}-4,6-di-hidroxicloexano-1,3-dione) em sete amostras de solos com diferentes atributos, coletadas em diversas regiões do Brasil. Os coeficientes referentes a sorção e dessorção e o índice de histerese (K_f , $1/n$ e H) do tembotrione e do seu metabólito foram influenciados pelos atributos dos solos (pH e teor de argila e de matéria orgânica). Em amostras de solo com baixos teores de argila e matéria orgânica os valores dos coeficientes de sorção foram reduzidos com o aumento do pH. Os valores de dessorção do tembotrione e do metabólito em todos os solos foram baixos, principalmente em solos argilosos e com maiores teores de matéria orgânica. Conclui-se que a capacidade sorçiva do tembotrione e do seu metabólito varia com os atributos do solo. Existe relação direta da sorção do tembotrione e do seu metabólito com teores de argila e de matéria orgânica e relação inversa entre o pH do solo e a sorção desses compostos. A dessorção do tembotrione e do seu metabólito reduziu com o aumento dos teores de argila e matéria orgânica dos solos avaliados.

Palavras-chave: herbicida, coeficiente de sorção (K_f), histerese e impacto ambiental.

TEMBOTRIONE AND ITS METABOLITE AE 1417268 SORPTION AND DESORPTION IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

2.2 ABSTRACT

The tembotrione are registered in Brazil for corn and is used in large areas of the country in each harvest. In recent years it has been reported by producers effects "carryover" of this herbicide in succeeding crops to corn. This fact can be attributed to tembotrione recommendations without the knowledge of their interactions with tropical soils colloids. In this study, using high-performance liquid chromatography, was quantified sorption and desorption tembotrione and its metabolite AE 1417268 (2- {2-Chloro-4-mesyl- 3-[(2,2,2-trifluoroethoxy) methyl] benzoyl} -4,6-dihidroxicicloexano-1,3-dion) in seven soil samples with different attributes, collected in various regions of Brazil. The coefficients for the tembotrione and its metabolite sorption and desorption and hysteresis index (K_f , $1/n$ and H) were influenced by soil attributes (pH, clay content and organic matter). Soil samples with low levels of clay and organic matter the values of sorption was reduced with increasing pH. Desorption values and tembotrione metabolite in all soils were low. These were still lower than in clayey soils with higher organic matter content. It follows that the tembotrione and its metabolites sorptive capacity vary with the attributes of the ground. There is direct tembotrione and its metabolite sorption with clay and organic matter and inverse relationship between soil pH relationship and the sorption of these compounds. The tembotrione and its metabolite desorption decreased with the increase in clay and organic matter in soils evaluated.

Keywords: Herbicide; sorption coefficient (K_f), hysteresis and environmental impact.

2.3 INTRODUÇÃO

Aproximadamente 70% de todo o pesticida aplicado em áreas agrícolas tem como destino final o solo (Law, 2001). O processo de transporte desses compostos até o solo pode seguir diferentes rotas, como: deriva na pulverização, escoamento, lixiviação ou na incorporação de resíduos contaminados de culturas (Rojas et. al., 2015). Uma vez presentes no solo, os pesticidas podem migrar de um compartimento do meio ambiente para o outro e agir como fonte de contaminação para o ar e a água, sendo a sua magnitude dependente do seu tempo de permanência no solo (El Bakouri et al., 2010). Isso ocorre porque os pesticidas podem ser retidos pela fração orgânica e/ou mineral, degradados

(fotoquímica, química ou biologicamente), volatilizados ou lixiviados para as camadas mais profundas. Esses fatores interferem diretamente no movimento do herbicida através do perfil do solo, alterando sua disponibilidade às plantas, e na sua degradação pela microbiota, o que está diretamente ligado à sua persistência no ambiente (Ahmad et al., 2001).

O tembotrione 2-[2-chloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil]-cicloexano-1,3-dione (Fig. 1) foi lançado em 2008 no Brasil para uso em pós emergência na cultura do milho (Tarara et al., 2009). Quando presente no solo, pode ser absorvido pelas raízes das plantas e translocado via xilema e floema. Apresenta solubilidade em água de 28 g L⁻¹ em pH=7 e pK_a=3,2 (Mcbean, 2010). É um herbicida do grupo das tricetonas e tem como mecanismo de ação a inibição da enzima 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase, que inibe a formação dos carotenoides, os quais são responsáveis pela proteção contra o excesso de energia na planta, resultando na destruição das membranas celulares, levando as plantas sensíveis à morte (Silva et al., 2007).

Quanto ao comportamento do tembotrione no solo, resultados de pesquisas de Pest Management Regulatory Agency (PMRA, 2012), realizadas em condições de clima temperado, indicam que esse herbicida apresenta alta mobilidade no perfil do solo e persistência variável (meia-vida média de 127 dias) no ambiente, a qual é influenciada pelo teor de matéria orgânica, pela textura e pelo pH do solo (Rojas et. al., 2015). Todavia, são raros os relatos de pesquisa sobre sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos tropicais, especialmente no Brasil, onde esse herbicida é aplicado em extensas áreas agrícolas. Além disso, sobretudo em áreas de cultivo do milho no cerrado brasileiro, tem-se observado efeito *carryove* desse herbicida sobre culturas sucessoras ao milho, especialmente em algumas hortaliças. Esse fato pode ser atribuído a recomendações do tembotrione sem o conhecimento de suas interações com os coloides dos solos tropicais. Outro fator importante é a formação de metabólitos com propriedades herbicidas, como AE 1417268 (Fig. 1).

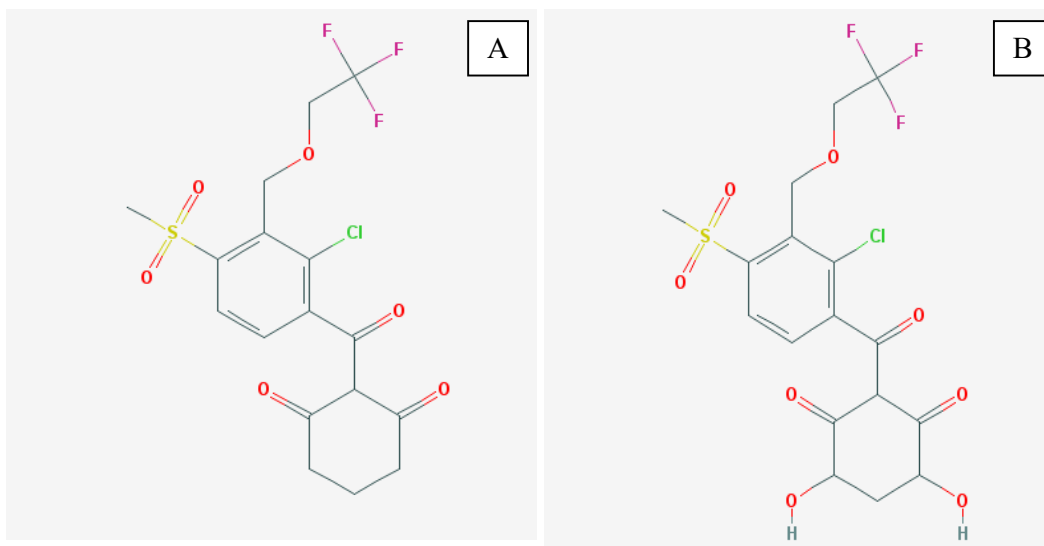


Figura 1. Fórmula estrutural do tembotrione (A) e do seu metabólito AE 1417268 (B).

O metabólito AE 1417268 (2-{2-cloro-4-metil- 3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)methyl] benzoil}-4,6-di-hidroxiciclohexano-1,3-diona), com valor de pKa de 2,49 e fórmula molecular ($C_{17}H_{16}ClF_3O_8S$) (ChEMBASE, 2016), possui ação herbicida e é pouco estudado no ambiente.

Nesta pesquisa, visando melhor entendimento do comportamento do tembotrione em solos tropicais, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, foi quantificada a sua sorção e dessorção, bem como do seu metabólito AE 1417268, em sete amostras de solos com diferentes atributos, coletadas em diversas regiões do Brasil. Acredita-se que os resultados desta pesquisa servirão de suporte para recomendações seguras do tembotrione quanto à eficiência técnica no controle das plantas daninhas e sustentabilidade dos sistemas de cultivos onde se aplica esse herbicida.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Solos avaliados: coleta e preparo das amostras

O experimento foi realizado no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa. Foram coletadas, nas profundidades de 0 a 20 cm, amostras de: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (LVAV), Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (LVAG) e Organossolo (OR) do município de Venda Nova do Imigrante-ES. As amostras dos Latossolos Vermelho-Amarelo provenientes dos municípios de Viçosa-

MG e Gurupi-TO foram divididas em duas. Metade do solo foi mantida na condição original e na outra foi realizada à calagem com CaCO₃, utilizando uma curva de neutralização de acidez e resultaram em mais duas amostras, totalizando sete solos.

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados na pesquisa^{1/a}

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	m	MO	
	H ₂ O	-mg dm ⁻³ --		-----cmol _c dm ⁻³ -----			---%---					
LVAG ¹	5,70	0,80	79,00	0,99	0,52	0,00	4,70	1,71	26,70	0,00	3,00	
LVAG cc ²	6,50	0,80	79,00	1,30	0,70	0,00	4,50	2,30	33,50	0,00	3,00	
LVAV ³	5,10	0,60	9,00	0,04	0,06	1,60	5,30	1,66	2,90	90,70	2,07	
LVAV cc ⁴	6,50	0,60	9,00	0,34	0,15	0,00	2,52	0,79	60,00	0,00	2,07	
LVAR ⁵	6,50	2,60	39,00	1,20	0,40	0,00	2,64	1,70	39,00	0,00	2,18	
LA ⁶	6,30	9,60	110,00	2,90	1,00	0,00	1,32	4,18	76,00	0,00	2,20	
Organossolo ⁷	5,00	18,10	185,00	5,10	3,00	0,60	26,64	9,17	25,00	31,00	20,20	
		A. Grossa	A. Fina	Silte		Argila	Classe Textural					
		----- dag kg ⁻¹ -----										
LVAG		25,00	30,00	6,00		39,00	Argilo arenoso					
LVAV		11,00	10,00	17,00		62,00	Muito argiloso					
LVAR		10,00	33,00	16,00		41,00	Argiloso					
LA		60,00	19,00	1,00		20,00	Franco arenoso					
Organossolo		14,00	20,00	30,00		36,00	Franco argiloso					

^{1/a} Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ^{1/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ^{2/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ^{3/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; ^{4/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ^{5/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ^{6/} Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; e ^{7/} Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

2.4.2 Determinação do tembotrione e do metabólito AE 1417268

A determinação do tembotrione e do metabólito AE 1417268 (2-{2-cloro-4-metil-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)methyl] benzoil}-4,6-dihidroxicycloexano-1,3-diona), obtida a partir de uma solução/estoque de 1.000 mg L⁻¹ de tembotrione e de seu metabólito (padrões analíticos de alta pureza adquiridos na Sigma Aldrich) em metanol nas amostras dos diferentes solos, foi feita por a cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando um cromatógrafo modelo Shimadzu LC 20AT, com detector DAD (Shimadzu SPD 20A) e coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d. i. x 5 µm diâmetro de partículas). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 40:60 (v/v), fluxo de 1,4 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL e comprimento de onda de 190 nm. O tempo de retenção do tembotrione nessas condições foi de aproximadamente 5,9 minutos, e o do metabólito AE 1417268 foi de 5,4 minutos. A concentração foi estimada por meio dos parâmetros da

curva analítica, pelo método de calibração externa. A identificação foi feita pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico do tembotrione e de seu metabólito.

2.4.3 Ensaios de Sorção

2.4.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo necessário para o equilíbrio da concentração de herbicidas entre a solução e o solo, para o tembotrione e seu metabólito, e as análises de sorção e dessorção foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000).

Utilizou-se uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 10 mg L^{-1} do tembotrione e/ou do metabólito. Dessa solução, $10,0 \text{ mL}$ foram adicionados em tubos de polipropileno contendo $2,00 \text{ g}$ de solo. Em seguida, esses tubos foram colocados sob agitação por diferentes tempos em agitador vertical à velocidade de 80 rpm ($0,5$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$; $8,0$; 12 ; 16 ; 24 ; e 30 horas), na temperatura de $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g por sete minutos. Posteriormente, 2 mL do sobrenadante foram filtrados em filtro Milipore com membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

2.4.3.2 Cinética de sorção

Para avaliar a sorção do tembotrione e de seu metabólito, foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações de: $0,5$; $1,0$; $1,5$; $2,0$; $2,5$; e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionaram-se $10,0 \text{ mL}$ dessas soluções em tubos de polipropileno contendo $2,00 \text{ g}$ de solo. Estes tubos foram colocados sob agitação em temperatura de $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pelo tempo de equilíbrio determinado anteriormente. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a $2.260 \times \text{g}$, por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise cromatográfica.

As concentrações do herbicida e/ou metabólito sorvido ao solo (C_s), em mg kg^{-1} foram calculadas por diferença entre a concentração na solução-padrão inicialmente adicionada ao solo, 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 , ajustou-se a equação 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.

2.4.3.3 Cinética de dessorção

Para quantificação da dessorção, 2 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem o herbicida foram adicionados aos mesmos tubos utilizados na quantificação da sorção, de onde foram retirados 2 mL para quantificar a sorção, restituido-se novamente 10 mL em cada tubo e diluindo a concentração dos compostos. Esses tubos foram submetidos à nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a $2.260 \times g$, por sete minutos. Do sobrenadante 2 mL foram filtrados em filtro Milipore de $0,45 \mu\text{m}$, para posterior análise cromatográfica e determinação da nova concentração.

A quantidade de herbicida e metabólito dessorvido do solo (C_d), em mg kg^{-1} , foi calculada por diferença entre a quantidade sorvida ao solo, em mg kg^{-1} , e a quantidade que retornou para a solução de equilíbrio (C_e), em mg L^{-1} . De posse dos novos resultados de (C_s) e de (C_e), ajustou-se a equação de Freundlich para a dessorção ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de dessorção. Calculou-se também o índice de histerese, dividindo-se o ($1/n$) da sorção pelo ($1/n$) da dessorção.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio para a sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 foi de aproximadamente cinco horas em todos os solos, mas adotou-se o tempo de oito horas como garantia de que o equilíbrio havia ocorrido. A cinética de sorção foi caracterizada em duas fases distintas, e as curvas de sorção foram ajustadas adotando-se o modelo de Freundlich (Fig. 2).

A cinética de sorção dos compostos se caracterizar por duas fases (Fig. 2). Deve-se inicialmente ao fato de a adsorção ocorrer de forma rápida, devido ao número de sítios disponíveis na superfície e poros dos agregados do solo vazios, facilitando a difusão. Na segunda fase, os poros da superfície interna dos colóides já se encontram ocupados e a difusão do herbicida nestes é reduzida tornando a sorção mais difícil e lenta (Mirzaei et al., 2013). Essas fases podem também ser atribuídas a processos de adsorção em diferentes superfícies: a primeira fase, associada com a superfície externa, e a segunda, fase com camadas internas, que são menos energeticamente favoráveis (Marco-Brown et al., 2014). À medida que os sítios superficiais são saturados, a sua ocupação é mais dificultada, devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e na

solução (Khenifi et al., 2010; Liu et al., 2010; Rocha et al., 2013). Em altas concentrações a sorção não aumenta, devido à saturação dos sítios pelos elementos disponíveis, diferentemente do que ocorre em baixas concentrações (Khadivinia et al., 2014). Segundo esses autores, outro fator que também pode influenciar o tempo de equilíbrio da sorção, é a temperatura; assim, ao comparar resultados de pesquisa deve-se atentar para essa variável.

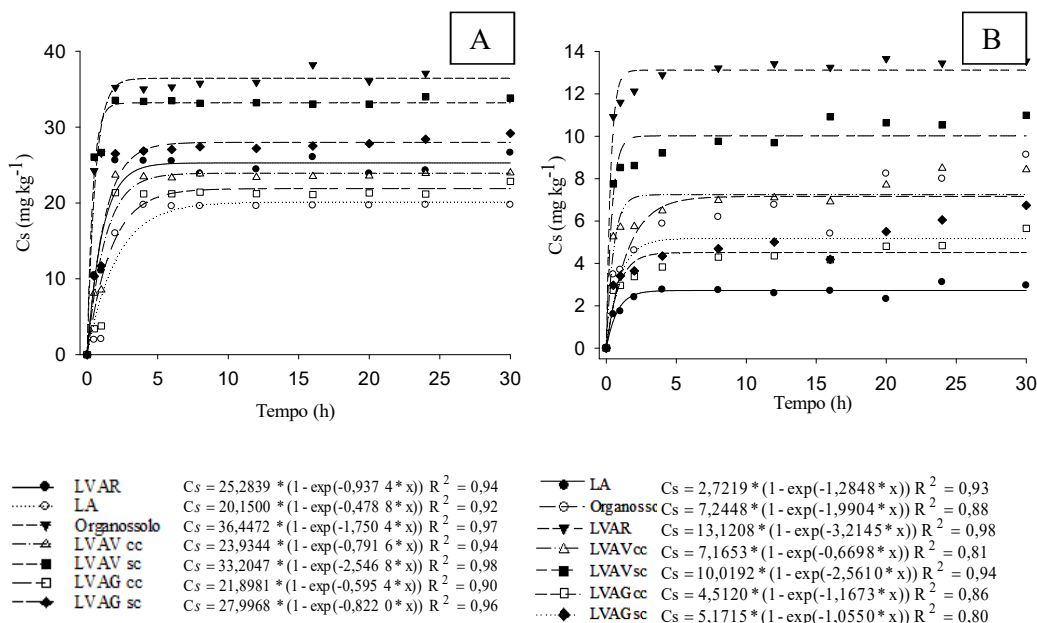


Figura 2. Cinética da sorção para o tembotrione (A) e para o metabólito AE 1417268 (B) em amostras de um Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem, Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem e Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES, em função do tempo.

2.5.2 Sorção do tembotrione

As curvas de cinética de sorção do tembotrione e do metabólito caracterizaram-se como do tipo L (Fig. 3).

A cinética de sorção do tembotrione e de seu metabólito caracteriza-se como do tipo L na classificação proposta por Giles et al. (1960) (Fig. 3). Isso significa que o equilíbrio entre o composto em solução e o composto adsorvido às partículas não ocorre instantaneamente. Com os sítios de sorção ocupados com o herbicida ao longo do tempo, torna-se cada vez mais difícil para moléculas de sorbato encontrarem sítios vagos para se ligarem (Rojas et al., 2015). A sorção é influenciada pela: transferência de massa do

soluto a partir da solução para o filme na superfície do coloide; difusão do filme em torno das partículas adsorventes; difusão nos poros do adsorvente; adsorção sobre a superfície sólida; e difusão interna de soluto (Kadous et al., 2010; Rojas et al., 2015). Pela equação de Freundlich ajustada, a quantidade adsorvida aumenta à medida que a concentração de pesticida na solução aumenta. Isso significa que a sorção é não linear (Rojas et al., 2015). A falta de linearidade deve-se às interações específicas entre os grupos polares do pesticida e a matéria orgânica do substrato (De Wilde et al., 2009).

A sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 foi maior no Organossolo, sendo próxima a 12 mg kg^{-1} na maior concentração testada (observado no gráfico) e menor no Latossolo Amarelo, com valores de K_f de 46 e 0,6, respectivamente (Fig. 3).

A maior sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 no Organossolo pode ser explicada pela maior quantidade de matéria orgânica (Tab. 1) e pelas interações hidrofóbicas, bem como ligações de hidrogênio envolvendo grupos aromáticos e alifáticos com esses compostos no solo (Sun et al., 2011; Zhang et al., 2011). A matéria orgânica é o fator mais importante para a sorção de pesticidas com baixa solubilidade em água, por fornecer superfícies absorventes importantes no solo (Cox et al., 2000). Isso foi comprovado pela redução da mobilidade de alguns herbicidas após a adição de matéria orgânica ao solo (Martin et al., 2012; Fenoll et al., 2014) e pode ser devido à maior superfície específica e aos sítios de adsorção disponíveis (Kearns et al., 2014; Rojas et al., 2015). A sorção é influenciada, além do teor de matéria orgânica, ainda pelo estágio de intemperismo desta (García-Jaramillo et al., 2014), pela natureza da matéria orgânica e por outros fatores, como as propriedades físico-químicas características da superfície (Rojas et al., 2015). bem como pela maior quantidade de microrganismos que podem absorver os herbicidas nesses solos, associada à maior quantidade de matéria orgânica (Khadivinia et al., 2014).

A menor sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 no Latossolo Amarelo deve-se aos menores teores de argila nesses solos, como relatado para um Cambissolo da Alemanha (Dechene et al., 2014). De modo geral, para a maioria dos herbicidas, a maior ligação de uma substância com coloides do solo ocorre por adsorção em superfície, por ligações de hidrogênio e por interações de Van der Waals (Vivian et al., 2007), ligando-se a grupos hidroxílicos e carboxílicos (Liao et al., 2014). Em solos arenosos, as argilas presentes podem ser obstruídas por compostos amorfos de agrupamentos de Fe e outros metais que são suportes para os minerais oxidados, reduzindo a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos (Stipičević et al., 2014), bem como a

porosidade e a superfície específica desses adsorventes (Paul et al., 2010). No entanto, íons metálicos em solução podem ser adsorvidos interagindo com grupos químicos funcionais, como carboxilato, amina, imidazole, fosfato, hidroxilo e outros grupos funcionais (Tien, 2002), podendo formar fortes interações com Fe e Al (Shimizu et al., 2011). Além disso, a sorção depende do pKa e da hidrofobicidade do produto químico. Isto indica que o metabólito do tembotrione seria mais polar do que o composto original, o que explica os menores valores de Kf (Fig. 3) na maioria dos solos testados, como observado para o indaziflam e seu metabólito de grupo químico diferente do tembotrione, mas ambos têm a sorção dependente do pH do solo (Trigo et al., 2014).

O tembotrione e o metabólito ficaram mais sorvidos nos solos sem correção de acidez (Latosolos Vermelho-Amarelo de Viçosa e Gurupi), comparados aos solos com correção (Fig. 3).

A maior sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 em solos com menores valores de pH (sem calagem) (Fig. 3 e Tab. 1) deve-se ao fato de nesses solos haver mais superfícies que possibilitam ligações de hidrogênio com grupamentos receptores de prótons (-N, -H, -O, -C=O) (Tian et al., 2010) e também doadores de prótons (NH₂) (Eibisch et al., 2015). Em baixos valores de pH ocorre a formação cargas positivas, devido à protonação dos grupos -OH expostos (Hu & Liu, 2003), ocorrendo a atração entre as cargas do solo e o herbicida, o que resulta em maior sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268. Com o aumento do pH do solo ocorre o decréscimo do número das espécies catiônicas (Trigo et al., 2014) reduzindo a sorção do tembotrione e do metabólito. Enquanto que maior é a sorção de herbicidas aromáticos polares (básicos) pelas forças eletrostáticas, devido aos sítios de sorção hidrofílicos criados pela desprotonação das superfícies (Shi et al., 2015). O tembotrione assim como seu metabólito, apresentam caráter ácido com característica aniônica, carregado negativamente em solução, pode sofrer repulsão com os grupos negativos na superfície do solo e, assim, apenas a porção na forma molecular seria adsorvida (Trigo et al., 2014). De forma geral, quando o pH do solo estiver menor que o pKa, o herbicida estará proporcionalmente na forma neutra, e as hidroxilas nas superfícies de óxidos e complexos da matéria orgânica estarão carregadas positivamente em pH abaixo do ponto de carga zero, proporcionando assim sítios de ligação para o herbicida (Muller et al., 2014). Em solos com maiores valores de pH, herbicidas como o 2,4-D, também de caráter ácido, as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica são mais importantes (Muller et al., 2014). No entanto, o tembotrione tem a característica de se tornar mais hidrofílico em maiores

valores de pH, aumentando a sua solubilidade em água (Mcbean, 2010). A solubilidade, bem como a hidrofobicidade do herbicida (K_{ow}) tem relação inversa (Rojas et al., 2015). Outro fator que deve ser considerado para a sorção são os íons metálicos, que podem interagir com grupos químicos do herbicida. Mas à medida que o pH aumenta, ocorre a precipitação desses íons, reduzindo também a sorção com esses metais (Khadivinia et al., 2014). Quando disponíveis, os cátions metálicos positivamente carregados atraem eletrostaticamente os compostos carregados negativamente (Lafferty e Loeppert, 2005; Shimizu et al., 2010), formando complexos esféricos com elementos Fe e Al, conforme observado para pesticidas organoarsenicos (Nagar et al., 2014). Dessa forma, evidencia-se que, dependendo do pH, além do teor de argila e tipo de argila, a sorção pode ser influenciada por altas porcentagens de hidróxidos de Fe/Al e também pelo teor de Ca/Mg no solo (Quazi et al., 2011).

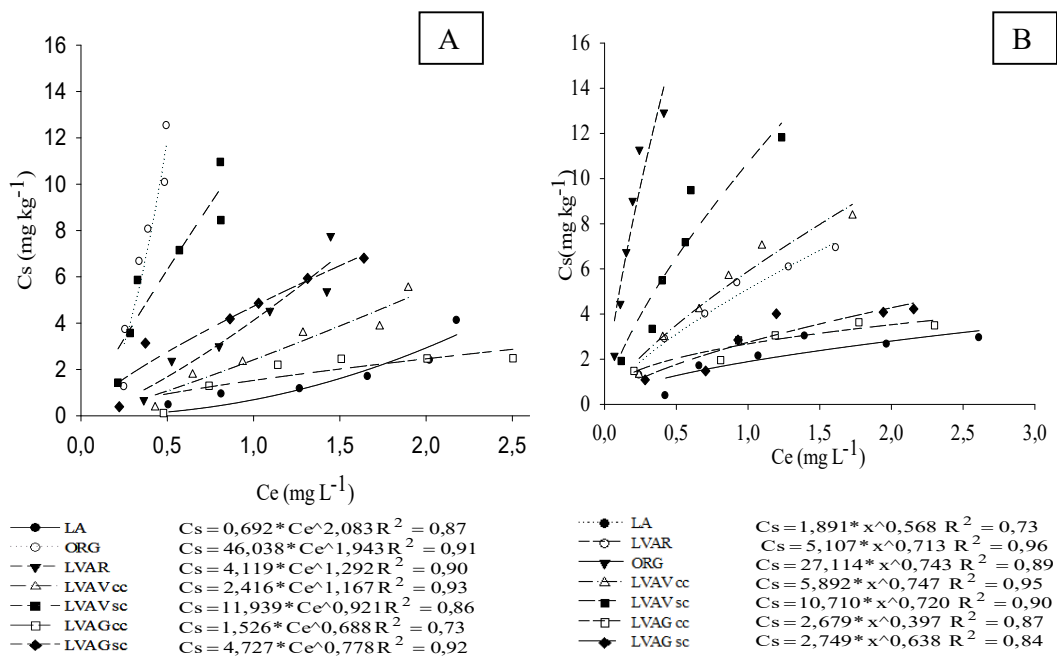


Figura 3. Sorção do tembotrione (A) e do metabólito AE 1417268 (B) em amostras de solos; Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVA V) com e sem calagem, Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVA G) com e sem calagem e Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (quantidade de herbicida sorvido ao solo - C_s e na solução de equilíbrio - C_e).

2.5.3 Dessorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268

A dessorção do tembotrione foi baixa em todos os solos (observando os valores de histerese, comparados aos outros solos), porem foi maior no Latossolo Vermelho Amarelo de Gurupi com baixo índice de histerese, tanto com e sem calagem (Fig. 4 e Tab. 2).

A dessorção do tembotrione e do seu metabólito foi maior no Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi com baixo índice de histerese (Fig. 4 e Tab. 2) e pode estar ligada a uma pequena porção do herbicida adsorvido fortemente aos coloides (Stipičević et al., 2014). Outro fato pode ser consequência de um alto gradiente de concentração durante o processo de sorção, permitindo que as moléculas sorvidas penetrem profundamente nos poros dos complexos organominerais, podendo tornar lenta a dessorção (Chefetz et al., 2004). Já a menor dessorção do composto no solo está diretamente associada a maiores teores de argila e matéria orgânica, como relatado para o diuron, onde se observou correlação inversa entre o teor de matéria orgânica e dessorção desse herbicida em Latossolos (Rocha et al., 2013). Geralmente, determina-se principalmente a sorção de um herbicida, mas o processo de dessorção é tão importante quanto o processo de sorção, não apenas para prever o transporte, mas também a liberação, a biodisponibilidade e a toxicidade do pesticida ligado aos coloides (Rojas et al., 2015). A histerese, coeficiente H, é uma medida do grau de histerese na dessorção. Um valor baixo de H significa que a dessorção procede tão rápido e não ocorre histerese (Tab. 2). A dessorção alta para compostos polares pode ocorrer quando há matéria orgânica dissolvida na solução (Zhang e He, 2013).

A dessorção do metabólito foi baixa em todos os solos (observando os valores de histerese, comparado aos outros solos), porem foi menor no Latossolo Amarelo, com maior índice de histerese (Fig. 4 e Tab. 2).

A menor dessorção do metabólito do tembotrione no Latossolo Amarelo (Tab. 2) pode ser devido aos tipos de argila desse solo, que podem reter as moléculas do herbicida muito fortemente entre suas camadas, dificultando a dessorção (Passos et al., 2013). As argilas mais ativas, como a montmorilonita, têm maior capacidade de sorver herbicidas, assim como altos teores de matéria orgânica (Prado et al., 2014). Uma alta histerese significa maior dificuldade de o herbicida previamente sorvido ser dessorvido (Koskinen et al., 2006) e está relacionada às interações entre as superfícies das partículas do solo e o herbicida, sejam químicas ou biológicas. Condições de equilíbrio, cinética, efeitos e ligação de alta energia em solos com maiores teores de areia favorecem a dessorção do herbicida que estava sorvido (Koskinen et al., 2006).

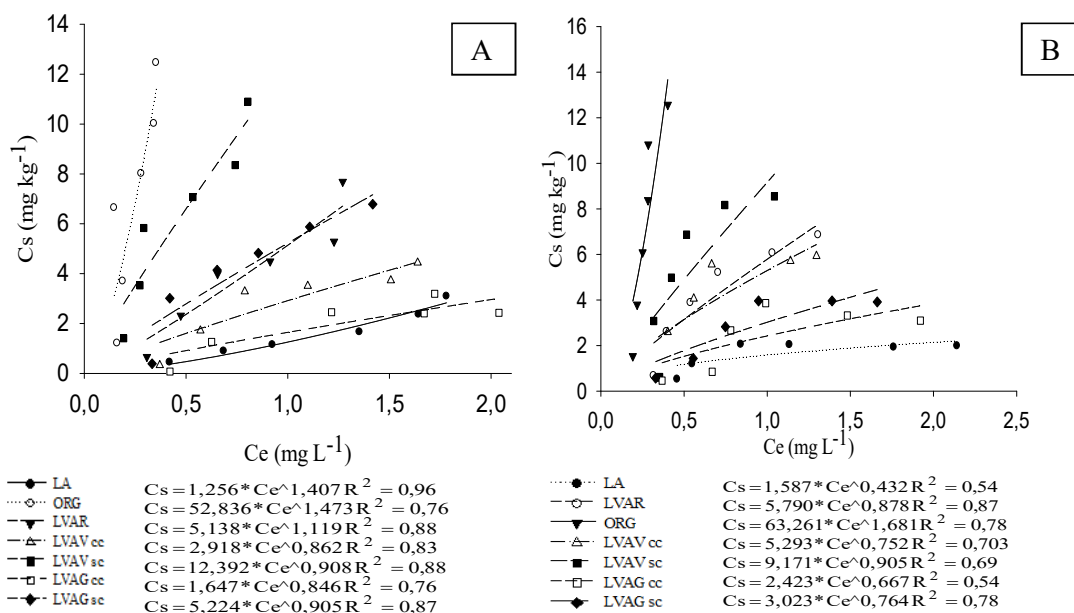


Figura 4. Dessorção do tembotrione (A) e do metabólito AE 1417268 (B) em amostras de: Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem, Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem e Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES. (quantidade de herbicida sorvido ao solo- C_s e na solução de equilíbrio- C_e).

Tabela 2- Equação de Freundlich ajustada para a sorção e dessorção e valores de índice de histerese (H) da dessorção para o tembotrione

Solos	Sorção	Dessorção	1/n S	1/n D	H
Tembotrione					
LA ¹	$C_s = 0,692 * C_e^{2,083}$	$C_s = 1,256 * C_e^{1,407}$	2,083	1,407	1,48
ORG ²	$C_s = 46,038 * C_e^{1,943}$	$C_s = 52,836 * C_e^{1,473}$	1,943	1,473	1,32
LVAR ³	$C_s = 4,119 * C_e^{1,292}$	$C_s = 5,138 * C_e^{1,119}$	1,292	1,119	1,15
LVAV cc ⁴	$C_s = 2,416 * C_e^{1,167}$	$C_s = 2,918 * C_e^{0,862}$	1,167	0,862	1,35
LVAV sc ⁵	$C_s = 11,939 * C_e^{0,921}$	$C_s = 12,392 * C_e^{0,908}$	0,921	0,908	1,01
LVAG cc ⁶	$C_s = 1,526 * C_e^{0,688}$	$C_s = 1,647 * C_e^{0,846}$	0,688	0,846	0,81
LVAG sc ⁷	$C_s = 4,724 * C_e^{0,778}$	$C_s = 5,224 * C_e^{0,905}$	0,778	0,905	0,86
Metabólito AE 1417268					
LA ¹	$C_s = 1,891 * C_e^{0,568}$	$C_s = 1,587 * C_e^{0,432}$	0,568	0,432	1,31
ORG ²	$C_s = 27,114 * C_e^{0,743}$	$C_s = 63,261 * C_e^{1,681}$	0,743	1,681	0,44
LVAR ³	$C_s = 5,107 * C_e^{0,713}$	$C_s = 5,790 * C_e^{0,878}$	0,713	0,878	0,81
LVAV cc ⁴	$C_s = 5,892 * C_e^{0,747}$	$C_s = 5,293 * C_e^{0,752}$	0,747	0,752	0,99
LVAV sc ⁵	$C_s = 10,710 * C_e^{0,720}$	$C_s = 9,171 * C_e^{0,905}$	0,720	0,905	0,79
LVAG cc ⁶	$C_s = 2,679 * C_e^{0,387}$	$C_s = 2,423 * C_e^{0,667}$	0,387	0,667	0,58
LVAG sc ⁷	$C_s = 2,749 * C_e^{0,638}$	$C_s = 3,023 * C_e^{0,764}$	0,638	0,764	0,83

1/nS, 1/nD /expoentes das equações de sorção e dessorção, respectivamente. H, índice de histerese. ^{1/} Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ^{2/} Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES; ^{3/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ^{4/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após a calagem; ^{5/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; ^{6/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem e ^{7/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO.

2.6 CONCLUSÃO

A sorção do tembotrione e do metabólito AE 1417268 é diretamente proporcional aos teores de argila e matéria orgânica e inversamente proporcional ao pH do solo. Já a dessorção desses compostos é inversamente proporcional aos teores de argila e matéria orgânica no solo.

2.7 REFERÊNCIAS

Bakouri, H., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., Vidal, H. 2010. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresource Technology*, 101(14):5084-5091.

Chefetz, B., Bilkis, Y. I., Polubesova, T. 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research*, 20(1): 4383-4394.

Chembase, 2016- disponível em: <http://en.chembase.cn/molecule-157409.html>, acesso:09/02/2016.

Cox, L., Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, J., Zsolnay, A., Zeller, K. 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science Technology*, 34(2): 4600-4605.

De Wilde, T., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P., Springael, D. 2009. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere*, 75(1):100-108.

Eibisch, N., Schroll, R., Fuss, R., Mikutta, R., Helfrich, M., Flessa, H. 2015. Pyrochars and hydrochars differently alter the sorption of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. *Chemosphere*, 119(1):155-62.

Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Hernández, J. Navarro, S. 2014. Minimization of methabenzthiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO₂ and ZnO. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4): 757-764.

García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J., Hermosín, M. C. 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Science of the Total Environment*, 467(1): 906-913.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 1960. 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 surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.

Hu, Y., Liu, X. 2003. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11): 1279-1284.

- Kadous, A., Didi, M. A., Villemin, D. 2010. A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino tris (methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 284(2):431-438.
- Kearns, J. P., Wellborn, L. S., Summers, R. S., Knappe, D. R. U. 2014. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water research*, 62(1): 20-28.
- Khadivinia, E., Sharafi, H., Hadi, F., Zahiri, H. S., Modiri, S., Tohidi, A., Mousavi, A., Salmanian, A. H., Noghabi, K. A. 2014. Cadmium biosorption by a glyphosate-degrading bacterium, a novel biosorbent isolated from pesticide-contaminated agricultural soils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6):4304-4310.
- Khenifi, A., Derriche, Z., Mousty, C., Prévot, V., Forano, C. 2010. Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 47(3): 362-371.
- Koskinen, W. C., Calderon, M. J., Rice, P., Cornejo, J. 2006. Sorption-desorption of flucarbazone, propoxycarbazone, and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Management Science*, 62(7): 598-602.
- Lafferty, B. J., Loeppert, R. H. 2005. Methyl Arsenic Adsorption and Desorption Behavior on Iron Oxides. *Environmental Science Technology*, 39 (7):2120-2127.
- Law, S. E. 2001. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during of 20th century. *Journal Electrostatic*, 51(2):25-42.
- Liao, R., Ren, S., Yang, P. 2014. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. *Journal of nanomaterials*, 14(1):10-19.
- Liu, Y. H., Xu, Z. Z., Wu, X. G., Gui, W. J., Zhu, G. N. 2010. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3): 462-468.
- Macbean, C, ed; e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Tembotrione (335104-84-2) (2008-2010).
- Marco-Brown, J. L., Areco, M. M., Sánchez, R. M. T., Afonso, M. S. 2014. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449(1): 121-128.
- Martin, S. M., Kookana, R. S., Vanzwieten, L., Krull, E. 2012. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 231(1): 70-78.

- Mirzaei, A., Ebadi, A., Khajavi, P. 2013. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina. *Chemical Engineering Journal*, 231(1): 550-560.
- Muller, K., Deurer, M., Kawamoto, K., Kuroda, T., Subedi, S., Hi, S., Komatsu, T., Clothier, B. E. 2014. A new method to quantify how water repellency compromises soils' filtering function. *European Journal of Soil Science*, 65(3): 348-359.
- Nagar, R., Sarkar, D., Makris, K.C., Datta, R. 2014. Arsenic bioaccessibility and speciation in the soils amended with organoarsenicals and drinking-water treatment residuals based on a long-term greenhouse study. *Journal of Hydrology*, 518(1):477-485.
- PMRA - Pest Management Regulatory Agency. Evaluation Report ERC2012-02, Tembotrione. Ottawa, ON, Canada: Health Canada. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/pest/_decisions/erc2012-02/index-eng.php, acessado em: 08 de fevereiro de 2016.
- Passos, A. B. R. J., Freitas, M. A. M., Torres, L. G., Silva, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Lima, C. F. 2013. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. *Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 48(2): 646-650.
- Paul, B., Yang, D., Yang, X., Ke, X., Frost, R., Zhu, H. 2010. Adsorption of the herbicide simazine on moderately acid-activated beidellite. *Applied Clay Science*, 49(2): 80-83.
- Prado, B., Duwig, C., Hidalgo, C., Müller, K., Mora, L., Raymundo, E., Etchevers, J. D. 2014. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 232(4): 628-639.
- Quazi, S., Sarkar, D., Datta, R. 2011. Changes in arsenic fractionation, bioaccessibility and speciation in organo-arsenical pesticide amended soils as a function of soil aging. *Chemosphere*, 84(11):1563-1571.
- Rocha, P. R. R., Faria, A. T., Borges, L. G. F. C., Silva, L. O. C., Silva, A. A., Ferreira, E. A. 2013. Sorção e desorção do diuron em quatro Latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, 31(1): 231-238.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., Bakouri, H. E. 2015. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hydrology*, 520(1):461-472.
- Shi, K., Xie, Y., Qiu, Y. 2015. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114(1):102-108.
- Shimizu M., Arai Y., Sparks D. L. 2011. Multiscale assessment of methylarsenic reactivity in soil. Sorption and desorption on soils. *Environmental Science Technology*, 45(10):4293-4299.

Shimizu, M., Ginder-Vogel, M., Parikh, S. J., Sparks, D. L. 2010. Molecular scale assessment of methylarsenic sorption on aluminum oxide. *Environmental Science Technology*, 44 (2): 612-617.

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

Stipičević, S., Sekovanić, L., Drevenkar, V. 2014. Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. *Applied Clay Science*, 89 (1): 56-62.

Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H., Xing, B. 2011. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresour Technology*, 102(10):5757-5763.

Tarara, G., Fliege, R., Kley, C., Peters, B. 2009. Environmental fate of tembotrione. *Bayer CropScience Journal*, 62(1): 63-78.

Tian, C., Wang, M., Si, Y. 2010. Influences of Charcoal Amendment on Adsorption-Desorption of Isoproturon in Soils. *Agricultural Sciences in China*, 9(2):257-265.

Tien, C. J. 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Process Biochemistry*, 38(4):605-613.

Trigo, C., Spokas, K. A., Cox, L., Koskinen, W. C. 2014. Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 62(45):10855–10860.

Vivian, R., Queiroz, M. E. L. R., Jakelaitis, A., Guimarães, A. A., Reis, M. R., Carneiro, P. M., Silva, A. A. 2007. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta daninha*, 25(1): 111-124.

Zhang, J., He, M. 2013. Effect of dissolved organic matter on sorption and desorption of phenanthrene onto black carbon. *Journal Environmental Science*, 25(12): 2378-2383.

Zhang, G., Zhang, Q., Sun, K., Liu, X., Zheng, W., Zhao, Y. 2011. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *environment pollution*, 159(10):2594-2601.

3. SELEÇÃO DE ESPÉCIE INDICADORA E SORÇÃO DO TEMBOTRIONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

3.1 RESUMO

Estudos sobre o comportamento de herbicidas no solo podem ser realizados utilizando métodos biológicos e químicos. A condição para o método biológico ser eficiente depende da sensibilidade da espécie indicadora às baixas concentrações do herbicida na solução do solo. Entre os herbicidas de grande uso no Brasil para a cultura do milho, destaca-se o tembotrione. Nas últimas safras, tem-se relatado intoxicação de algumas culturas sucessivas ao milho. Esse fato pode ser atribuído a recomendações do tembotrione sem o conhecimento de suas interações com os coloides dos solos tropicais. Nesta pesquisa foi selecionada uma espécie vegetal indicadora de resíduos do tembotrione no solo, estimando-se em seguida a sorção desse herbicida em Latossolo Amarelo, Organossolo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes atributos. Inicialmente, triaram-se 12 espécies vegetais, selecionando as duas mais eficientes em detectar o tembotrione no solo. Na segunda etapa, foi selecionada a espécie mais sensível. Na terceira, foi avaliada a sorção do tembotrione nos três solos utilizando a espécie selecionada. Das 12 espécies avaliadas, *Beta vulgaris* e *Brassica oleracea* var. *capitata* foram as mais eficientes em detectar o tembotrione em baixas concentrações no solo, sendo *B. vulgaris* (beterraba) a mais sensível. Conclui-se que a beterraba pela sua facilidade de cultivo, alta sensibilidade e rápido crescimento inicial, pode ser utilizada como espécie indicadora da presença do tembotrione na solução do solo. A sorção desse herbicida foi maior no Organossolo e está diretamente relacionada ao teor de matéria orgânica.

Palavras-chave: bioensaio, impacto ambiental, herbicidas, eficiência técnica.

INDICATOR SPECIES SELECTION AND TEMBOTRIONE SORPTION IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

3.2 ABSTRACT

Studies on the herbicide behavior in the soil may be performed using biological and chemical methods. The condition for the biological method is effective depends on the species sensitivity to low concentrations of the herbicide in the soil solution. Among the great herbicides use in Brazil for maize stands out tembotrione. In recent harvests have been reported poisoning of some successive crop to maize. This fact can be attributed to tembotrione recommendations without the knowledge of their interactions with tropical soils colloids. In this research was selected an residues tembotrione indicator plant species in the soil and then estimating the sorption of this herbicide in Red-Yellow Latossol, Organossol and Yellow Latossol with different attributes. Initially trior between 12 selecting the two species most effective in detecting tembotrione in soil. In the second stage was selected the most sensitive species. The third stage was the tembotrione sorption evaluated in three soils using the selected species. Among the 12 species assessed *Beta vulgaris* and *Brassica oleracea* var. *capitata* were the most efficient in detecting tembotrione in low concentrations in soil, and *B. vulgaris* (beet), the more sensitive. It follows that the beet for its cultivation ease, high sensitivity and fast initial growth can be used as an tembotrione presence indicator species in the soil solution. The this herbicide sorption was higher in Organossol and is directly related to the organic matter content.

Keywords: Bioassey, environmental impact, herbicides, technical efficiency.

3.3 INTRODUÇÃO

O método químico de controle de plantas daninhas é o mais utilizado em todas as culturas no Brasil, tanto pelos grandes como pelos pequenos agricultores. A alta eficiência dos herbicidas e o baixo custo do método químico, quando comparado a outros métodos, têm sido algumas das vantagens dessa tecnologia. Contudo, a utilização de herbicidas sem o conhecimento do seu comportamento no ambiente pode reduzir a eficiência de controle e aumentar o risco de contaminação ambiental, principalmente de águas superficiais e subterrâneas (Pires et al. 2005; Andrade and Stigter 2009), bem como comprometer a eficiência agrônômica desses produtos (Celis et al. 2005)

O tembotrione pertence ao grupo químico das tricetonas e tem sido amplamente utilizado no Brasil no controle de plantas daninhas da cultura do milho. Apresenta solubilidade de 28 g L^{-1} , pKa de 3,2 e Koc de 66 mL g^{-1} (USEPA, 2007). Esse herbicida tem sido realizado em pós-emergência da cultura e das infestantes e tem ação de controle mais eficiente sobre plantas daninhas da família Poaceae. O tembotrione tem ação sistêmica na planta e age na inibição da biossíntese da 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase, enzima importante na rota de síntese de carotenoides, essenciais na proteção da planta contra a alta intensidade luminosa. Nas plantas sensíveis tratadas com esse herbicida ocorre redução da concentração de carotenoides nas folhas. Nessa condição, a clorofila e as membranas fotossintéticas são degradadas por foto-oxidação, que resulta no aparecimento dos sintomas de intoxicação, os quais se caracterizam por intensa coloração esbranquiçada das folhas, que evolui para necrose e morte das plantas (USEPA, 2007).

Por ser relativamente recente o uso do tembotrione no Brasil, pouco se sabe sobre o comportamento deste herbicida no solo em condições tropicais. O conhecimento dos processos de retenção, transporte e transformação do tembotrione no solo pode contribuir para garantir recomendações desse herbicida do ponto de vista agrônomo e ambiental. Nesses estudos podem ser adotados diversos métodos analíticos, como os biológicos, radioisótopos e cromatográficos (Passos et al., 2013), ou pela associação de dois ou mais métodos (Silva et al., 2007). Uma das dificuldades para estudos do comportamento do tembotrione no solo utilizando métodos biológicos consiste na ausência de informação de espécies vegetais indicadoras capazes de detectar baixas concentrações desse herbicida na solução do solo.

O uso do método biológico tem algumas vantagens em relação aos demais, por ter baixo custo, podendo inclusive, em algumas situações, ser mais sensível para detectar baixas concentrações de herbicidas no solo (Sandín-España et al., 2011). Todavia, a eficiência do método biológico depende da correta seleção da espécie vegetal utilizada como indicadora ao herbicida.

Neste trabalho foi selecionada uma espécie vegetal indicadora de resíduos do tembotrione no solo, estimando-se em seguida a sorção desse herbicida em solos do Brasil com diferentes atributos (Latosolo Amarelo, Organossolo e Latossolo Vermelho-Amarelo).

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Preparo dos solos e aplicação do herbicida

Amostras dos solos foram coletadas de 0 a 20 cm de profundidade em áreas sem histórico de uso de pesticidas, nas seguintes localidades: Latossolo Amarelo (LA) município de Sooretama-ES, Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) Rio Paranaíba-MG. Essas amostras foram caracterizadas quanto aos seus atributos químicos e físicos (Tab. 1 e 2). Foi utilizado também, como substrato inerte, a areia lavada. Para tornar a areia inerte, incubou-se com solução HCl por 24 horas, em seguida por mais 24 horas com solução de NaOH, e lavagem sequencial com água até atingir pH 7,0, a fim de eliminar resíduos orgânicos.

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados nesta pesquisa^a

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	m	MO
	H ₂ O	-mg	dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----			---%---				
LVA ¹	6,50	2,60	39,00	1,20	0,40	0,00	2,64	1,70	39,00	0,00	2,18
LA ²	6,30	9,60	110,00	2,90	1,00	0,00	1,32	4,18	76,00	0,00	2,20
Organossolo ³	5,00	18,10	185,00	5,10	3,00	0,60	26,64	9,17	25,00	31,00	20,20
		A. Grossa		A. Fina		Silte	Argila	Classe Textural			
		----- dag kg ⁻¹ -----									
LVA		10,00		33,00		16,00	41,00	Argiloso			
LA		60,00		19,00		1,00	20,00	Franco Arenoso			
Organossolo		14,00		20,00		30,00	36,00	Franco Argiloso			

^{a/} Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ^{1/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ^{2/} Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; e ^{3/} Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante.

Para aplicação, utilizou-se um pulverizador pressurizado por CO₂, equipado com barra com dois bicos TT 110 02, espaçados de 0,50 m e volume de calda de 150 L ha⁻¹.

3.4.2 Pré-seleção da planta indicadora de resíduos de tembotrione

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 5 x 12, com quatro repetições. O fator A constituiu-se de doses de tembotrione (0; 2,63; 5,25; 7,89 e 10,50 g ha⁻¹ de tembotrione), e o fator B, das espécies de plantas testadas (*Brachiaria decumbens*, *Crotalaria juncea*, *Glycine max L.*, *Phaseolus vulgaris*, *Helianthus annuus*, *Sorghum bicolor*, *Hibiscus esculentus*, *Citrullus lanatus*, *Cucurbita maxima*, *Beta vulgaris*, *Brassica oleracea var. capitata* e *Capsicum annum*).

O herbicida foi aplicado em areia em vasos de plástico com dez centímetros de altura contendo as quatro repetições; após a aplicação, foi homogeneizado e colocado em recipientes de 0,12 dm³ de volume.

As sementeiras de cinco sementes/aquênios foram feitas a 1 cm de profundidade, seguida da aplicação do tembotrione. Após a emergência, padronizou-se em três plântulas por vaso. A parte aérea das plantas foi coletada aos 28 dias após sementeira (DAS) e secas em estufa a 70°C até atingir massa constante.

As duas espécies mais sensíveis foram selecionadas através do modelo de dose-resposta do acúmulo de matéria seca da parte aérea das plantas em função do aumento da dose do herbicida, sendo as espécies que mais tiveram a matéria seca pelo herbicida. Os modelos foram escolhidos para cada espécie em função do comportamento biológico, da significância dos parâmetros e dos valores de R².

3.4.3 Seleção de planta indicadora do tembotrione

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 11 x 2, com quatro repetições. O fator A constituiu-se de doses do tembotrione (0; 10,08; 20,16; 30,24; 40,32; 50,40; 60,48; 70,56; 80,64; 90,72; 100,80 g ha⁻¹), e o fator B, de espécies de plantas (*B. vulgaris* e *B. oleracea* var. *capitata*).

O herbicida foi aplicado em bandeja com dez centímetros de altura, preenchidas com amostras de um Latossolo Amarelo. Após a aplicação do herbicida, a amostra de solo contida em cada bandeja foi homogeneizada e colocada em recipientes de 0,12 dm³ de volume, fazendo-se a seguir a sementeira das espécies a serem avaliadas como indicadoras. Foram sementeiras cinco sementes/aquênios a 1 cm de profundidade. Após a emergência, padronizou-se em três plântulas por vaso. Aos 28 DAS, avaliou-se visualmente o índice de intoxicação, atribuindo-se notas de zero (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta), e foi coletada a parte aérea e raízes das plantas que foram levadas à estufa a 70°C até atingir massa constante.

Os dados de massa da matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSSR), total (MSTotal) e intoxicação selecionou-se a espécie mais sensível utilizando modelos de dose-resposta do herbicida. Os modelos foram escolhidos para cada espécie em função do comportamento biológico, da significância dos parâmetros e dos valores de R².

Após a seleção da espécie indicadora (*B. vulgaris*), com os valores obtidos para massa da matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSSR), total (MSTotal) e intoxicação

ajustou-se modelo log-logístico não linear proposto por Seefeldt et al., (1995), adaptado para determinar a variável mais sensível ao herbicida:

$$Y = \frac{D}{1 + \frac{x^b}{C50}} \text{ (Equação 1)}$$

Em que: D corresponde ao nível máximo da curva de dose-resposta; b , à inclinação da curva em torno do $C50$; e $C50$, à dose-resposta referente à redução de 50% da massa de matéria seca da parte aérea da planta indicadora ou a 50% de intoxicação.

3.4.4 Sorção do tembotrione em diferentes solos

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 11 x 4 com quatro repetições, em que o fator A representou as doses do tembotrione aplicadas (0; 10,08; 20,16; 30,24; 40,32; 50,40; 60,48; 70,56; 80,64; 90,72; 100,80 g ha⁻¹), e o fator B, os substratos avaliados (Latosolo Vermelho-Amarelo, Organossolo, Latossolo Amarelo e areia lavada), tendo como bioindicadora a *Beta Vulgaris*.

O herbicida foi aplicado em bandeja com 10 cm de altura, preenchidas com amostras dos solos. Após a aplicação do herbicida a amostra de solo contida em cada bandeja foi homogeneizada e colocada em recipientes de 0,12 dm³ de volume; a seguir, fez-se a semeadura da planta indicadora. Após a emergência padronizou-se em três plântulas por vaso. Aos 28 dias após a semeadura (DAS), foi feita a avaliação da intoxicação das plantas pelo herbicida e, após isso, fez-se a coleta da parte aérea das plantas que foram levadas à estufa a 70°C até atingir massa constante.

Os dados da massa da matéria seca da parte aérea (MSPA) obtidos foram ajustados ao modelo log-logístico não linear proposto por Seefeldt et al., (1995) (equação 1).

A partir dos dados obtidos de $C50$ para cada solo e para areia, calculou-se a relação de adsorção (RA) do solo em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora (Souza, 1994):

$$RA = \frac{C50_{SOLO} - C50_{AREIA}}{C50_{AREIA}} \text{ (Equação 2)}$$

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

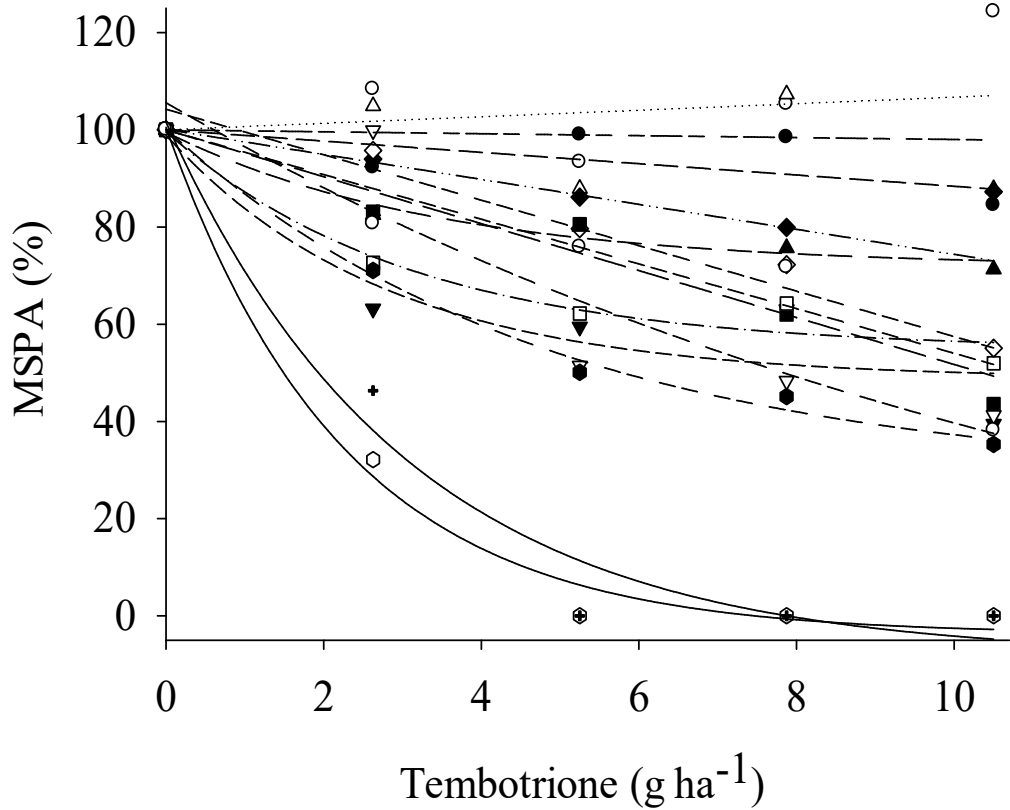
3.5.1 Pré-seleção e seleção da planta indicadora

O repolho e a beterraba foram as espécies mais sensíveis ao tembotrione quando cultivadas em areia, no experimento de pré-seleção (Fig. 1).

A maior sensibilidade das espécies repolho e beterraba ao tembotrione (Fig. 1) pode ser atribuída a menor capacidade dessas espécies de degradar o produto. Para alguns herbicidas, o movimento nas espécies mais tolerantes pode ser mais restrito, com a degradação e metabolização ocorrendo de forma mais acentuada (Flessner et al., 2011). Além disso, pode haver diferentes arranjos de tecido vascular, presença de meristemas intercalares, metabolismo e exsudação através do sistema radicular (Guerra et al., 2014). Em trabalhos de seleção de variedades de melancia tolerantes ao clomazone, herbicida do mesmo mecanismo de ação do tembotrione, observou-se que entre os acessos mais tolerantes e os suscetíveis havia grande variabilidade genética (Howard et al., 2011), o que pode ter possibilitado a separação destas duas espécies, por similaridade genética. No entanto, o fato de a beterraba apresentar maior sensibilidade ao tembotrione, comparada ao repolho, pode ser explicado pelo maior conteúdo de carotenoides nessa planta, já que o tembotrione inibe a enzima HPPD, perturbando a biossíntese de carotenoides, o que leva ao branqueamento da folhagem das plantas tratadas e, no caso de plantas sensíveis, à morte (Dayan et al., 2007).

A beterraba foi a espécie mais sensível ao tembotrione na seleção final (Fig. 2). A variável matéria seca de parte aérea foi a mais adequada para estudar a sensibilidade ao tembotrione nas espécies, pois apresentou o menor valor de C_{50} (Tab. 2).

A maior redução da parte aérea das plantas de beterraba pela presença do tembotrione deve-se ao mecanismo de ação desse herbicida (Dayan et al., 2007), que influencia na biossíntese de carotenoides, minimizando a capacidade de dissipar o excesso de energia na parte aérea das plantas. Os carotenóides são essenciais na dissipação da energia em excesso na clorofila, após a excitação pela luz. Esse excesso de energia promove efeitos oxidativos na clorofila e nas membranas fotossintéticas, causando branqueamento dos tecidos jovens e posterior necrose dos tecidos fotossintetizantes, que resultam na morte da planta sensível submetida à aplicação (Hess, 2000). Todavia, o excesso de energia não ocorre nos tecidos não fotossintetizantes, a exemplo do sistema radicular (Tabela 2), e os efeitos não são prontamente observados nesses órgãos.



---◆	Pepino	$\hat{Y} = 99,9875 - 0,1979 * x \quad r^2 = 0,72$
.....◇	<i>B. decubens</i>	$\hat{Y} = 100,0122 + 0,6720 * x \quad r^2 = 0,95$
---▽	<i>Crotalaria</i>	$\hat{Y} = 48,7349 + 50,1687 * \exp(-0,3586 * x) \quad R^2 = 0,86$
---△	Soja	$\hat{Y} = 100,0068 - 1,1619 * x \quad r^2 = 0,99$
---■	Feijão	$\hat{Y} = 99,9893 - 4,8240 * x \quad r^2 = 0,99$
---□	Grassol	$\hat{Y} = 54,7907 + 44,8454 * \exp(0,3246 * x) \quad R^2 = 0,96$
---◆	Sorgo	$\hat{Y} = 100,0802 - 2,5684 * x \quad r^2 = 0,99$
---◇	Quiabo	$\hat{Y} = 104,2221 - 4,6736 * x \quad r^2 = 0,99$
---▲	Melância	$\hat{Y} = 71,7694 + 27,7468 * \exp(0,2907 * x) \quad R^2 = 0,97$
---▽	Abobora	$\hat{Y} = -17,4280 + 122,9978 * \exp(0,0767 * x) \quad R^2 = 0,85$
---○	Beterraba	$\hat{Y} = -3,7763 + 104,2767 * \exp(0,4441 * x) \quad R^2 = 0,99$
---+	Repolho	$\hat{Y} = -8,3042 + 109,8817 * \exp(0,3277 * x) \quad R^2 = 0,97$
---◇	Pimentão	$\hat{Y} = 99,9853 - 4,5937 * x \quad r^2 = 0,99$

Figura 1. Porcentagem de matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de pepino, *Brachiária decumbens*, *Crotalaria juncea.*, *Glycine max*, *Phaseolus vulgaris*, *Helianthus annuus*, *Sorghum bicolor*, *Hibiscus esculentus*, *Citrullus lanatus*, *Cucurbita maxima*, *Beta vulgaris*, *Brassica oleracea var. capitata* e *Capsicum anuum*, cultivadas após a aplicação de diferentes doses do tembotrione em areia.

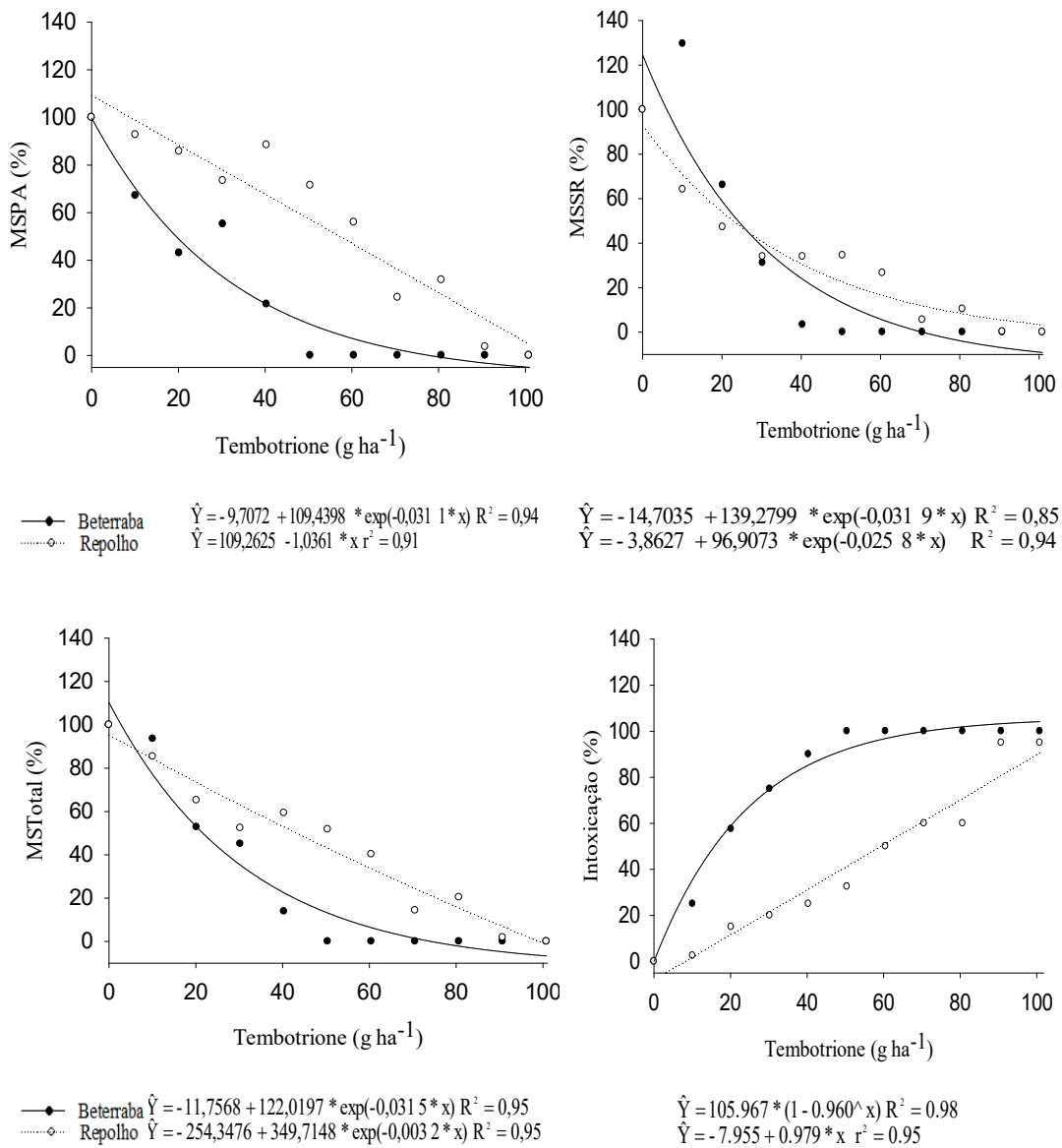


Figura 2- Porcentagem de matéria seca da parte aérea (MSPA), sistema radicular (MSSR), total (MSTotal) e intoxicação (%) de plantas de beterraba e repolho cultivadas em amostras de um Latossolo Amarelo, após a aplicação do herbicida tembotrione.

Tabela 2- Valores de C_{50} calculados em função da porcentagem de matéria de parte aérea (MSPA), de sistema radicular (MSSR) e Total (MSTotal) de plantas de beterraba cultivadas em amostras de um Latossolo Amarelo (LA), após a aplicação de tembotrione e as respectivas equações determinadas

LA	EQUAÇÃO	C_{50} (g ha ⁻¹)
MSPA	$\hat{Y} = \frac{(98,570)}{1 + \frac{X}{19,21}} R^2 = 0,93$	19,21
MSSR	$\hat{Y} = \frac{(114,777)}{1 + \frac{X}{22,663}} R^2 = 0,97$	22,66
MSTotal	$Y = \frac{(100,388)}{1 + \frac{X}{23,262}} R^2 = 0,98$	23,26
Intoxicação	$Y = \frac{(106,135)}{1 + \frac{X}{19,55}} R^2 = 0,99$	19,55

3.5.2 Sorção do tembotrione em diferentes solos por planta indicadora

A C_{50} e a razão de adsorção do tembotrione no Organossolo foram de 97,38 g ha⁻¹ e 34,54, respectivamente (Fig. 3 e Tab. 3), sendo ele mais sorvido no organossolo e menos sorvido no Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo. Verifica-se que no Latossolo Vermelho-Amarelo e no Latossolo Amarelo os valores de C_{50} foram de 16,78 e 19,21 g ha⁻¹, e a razão de adsorção, de 5,12 e 6,01, respectivamente.

A maior sorção do tembotrione ao Organossolo (Fig 3. e Tab. 3) deve-se ao seu maior teor de matéria orgânica (Tab. 1), à maior superfície específica e aos sítios de adsorção disponíveis nesse solo (Kearns et al. 2014). De modo geral, a interação do herbicida com os coloides do solo ocorre por meio das interações de superfície, como ligações de hidrogênio, e interações de Van der Waals (Clausen et al., 2001; Kovaios et al., 2006 e Vivian et al., 2007), podendo se ligar a grupos hidroxílicos e carboxílicos disponíveis (Liao et al., 2014). Além do teor de argila e matéria orgânica, o herbicida pode ser mais sorvido dependendo do estado de decomposição da matéria orgânica do solo (Li et al., 2003; Si et al., 2006 e García-Jaramillo et al., 2014).

A menor sorção do tembotrione no Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo (Fig. 3 e Tab. 3) deve-se aos altos teores de areia e baixos teores de matéria orgânica e argila relativamente (Tab. 1), como observado para o imazapyr (Firmino et al., 2008). Uma provável obstrução das argilas disponíveis por uma quantidade elevada de compostos amorfos de agrupamentos de Fe que dão suporte para os minerais oxídicos,

como a hematita, que podem se agregar aos sítios de ligações das argilas reduzindo a capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva dos solos (Stipičević et al., 2014), bem como a porosidade e a superfície específica (Paul et al., 2010). Associado ainda ao baixo teor de matéria orgânica nesses Latossolos (Li et al., 2003).

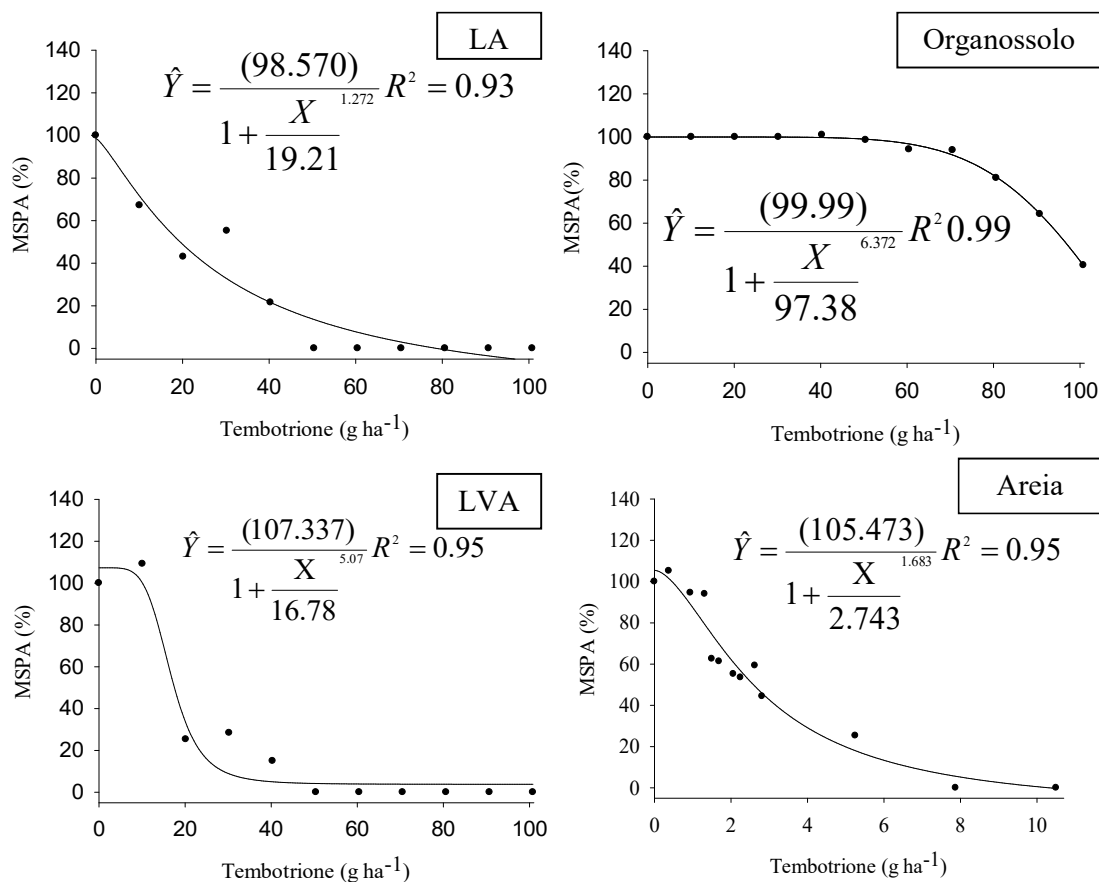


Figura 3- Porcentagem de matéria de parte aérea (MSPA) de plantas de beterraba cultivadas em um Latossolo Amarelo (LA), Organossolo, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e areia após a aplicação de tembotrione.

Tabela 3- Valores de C₅₀ calculados em função da porcentagem de matéria de parte aérea (MSPA) de plantas de beterraba e razão de adsorção (RA) do tembotrione em amostras de um Latossolo Amarelo (LA), Organossolo, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e areia.

SOLOS	C ₅₀	RA
LA ¹	19,21	6,01
ORGANOSSOLO ²	97,38	34,54
LVA ³	16,78	5,12
AREIA	2,74	1,00

¹Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES. ²/ Organossolo do município Venda Nova do Emigrante-ES; ³/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG.

3.6 CONCLUSÕES

A beterraba (*Beta vulgaris*), pela alta sensibilidade, facilidade de cultivo e rápido crescimento inicial, pode ser utilizada como espécie indicadora da presença do tembotrione na solução do solo. A sorção desse herbicida foi maior no Organossolo e está diretamente relacionada ao teor de matéria orgânica.

3.7 REFERÊNCIAS

- Andrade, A. I. A. S. S., Stigter, T. Y. 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*, 96(12): 1751-1765.
- Celis, R., Real, M., Hermosín, M. C., Cornejo, J. 2005. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. *European Journal of Soil Science*, 56(3): 287-297.
- Clausen, L., Fabricius, I., Madsen, L. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -alumina. *Journal of Environmental Quality*, 30(3): 846–857.
- Dayan, F. E., Duke S. O., Sauldubois A., Singh N., Mccurdy C., Cantrell C. 2007. p-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase is a herbicidal target site for β -triketones from *Leptospermum scoparium*. *Phytochemistry*, 68(1):2004–2014.
- Firmino, L. E., Tuffi Santos, L. D., Ferreira, F. A., Ferreira, L. R., Tiburcio, R. A. S. 2008. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. *Planta daninha* 26(2): 395-402.
- Flessner, M. L. Dute, R. R., McElroy, J. S. 2011. Anatomical response of St. Augustinegrass to aminocyclopyrachlor treatment. *Weed Science*, 59(2):263-269.
- García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J., Hermosín, M. C. 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Science of the Total Environment*, 467(1): 906-913.
- Guerra, N., Oliveira Neto, A. M., Oliveira Jr, R. S., Constantin, J., Takano, H. K. 2014. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. *Planta Daninha*, 32(3): 609-617.
- Hess, F.D. 2000. Light-dependent herbicides: an overview. *Weed Science*, 48(2):160-170.
- Howard, F., Harrison, Jr., Chandrasekar, S., Kousik, L., Amnon L. 2011. Identification of *Citrullus lanatus* germplasm accessions tolerant to clomazone herbicide. *Hortscience*, 46(5):684-687.
- Kearns, J. P., Wellborn, L. S., Summers, R. S., Knappe, D. R. U. 2014. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and

comparison with commercial activated carbon literature data. *Water Research*, 62(1): 20-28.

Kovaios, I. D., Paraskeva, C. A., Koutsoukos, P. G., Payatakes, A. C. 2006. Adsorption of atrazine on soils: model study. *Journal of Colloid And Interface Science*, 299(1): 88-94.

Li, H., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T., and Boyd, S. A. 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1): 122-131.

Liao, R., Ren, S., Yang, P. 2014. Quantitative fractal evaluation of herbicide effects on the water-absorbing capacity of superabsorbent polymers. *Journal of Nanomaterials*, 14(1): 10-19.

Passos, A. B. R. J., Freitas, M. A. M., Torres, L. G., Silva, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Lima, C. F. 2013. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. *Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 48(2): 646-650.

Paul, B., Yang, D., Yang, X., Ke, X., Frost, R., Zhu, H. 2010. Adsorption of the herbicide simazine on moderately acid-activated beidellite. *Applied Clay Science*, 49(2): 80-83.

Pires, F. R., Souza, C. M., Silva, A. A., Cecon, P. R., Procópio, S. O., Santos, J. B., Ferreira, L. R. 2005. Fitorremediação de solos contaminados com tebutiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. *Planta Daninha*, 23(4): 711-717.

Sandín-España, P., Loureiro, I., Escorial, C., Chueca, C., Santín-Montanya, I. 2011. The Bioassay Technique in the Study of the Herbicide Effects, *Herbicides, Theory and Applications*, Prof. Marcelo Larramendy (Ed.), ISBN: 978-953-307-975-2, InTech,

Seefeldt, S.S.; Jensen, J. E.; Fuerst, E. P. 1995. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. *Weed Technology*, 9(1): 218-227.

Si, Y., Zhang, J., Wang, S., Zhang, L., Zhou, D. 2006. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, 130(1):66-76.

Souza, A.P.1994. Atividade de oxyfluorfen, 2,4-D e glyphosate em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico. Viçosa - MG, UFV. Dissertação de mestrado), 71p.

Stipičević, S., Sekovanić, L., Drevenkar, V. 2014. Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. *Applied Clay Science*, 89 (1): 56-62.

USEPA. 2007. United States – Environmental Protection Agency. EFED risk assessment for the registration of the new chemical, 232p.

Vivian, R., Queiroz, M. E. L. R., Jakelaitis, A., Guimarães, A. A., Reis, M. R., Carneiro, P. M., e Silva, A. A. 2007. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta daninha*, 25(1): 111-124,

4 MEIA-VIDA DO TEMBOTRIONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

4.1 RESUMO

Antes de fazer a recomendação de um herbicida, é preciso conhecer suas interações com os atributos do solo que irão influenciar a sua sorção e a meia-vida no solo. Esse conhecimento é condição essencial para serem minimizados os eventuais efeitos negativos que possam resultar de sua aplicação. Todavia, devido a grande diversidade de solo e clima do Brasil, principalmente para os produtos de uso recente no País, como é o caso do herbicida tembotrione, esse conhecimento na maioria das vezes não está disponível. Essa pode ser a principal causa da ocorrência de relatos de intoxicação em cultivos realizados em sucessão a cultura do milho pulverizada com o esse herbicida. Visando reduzir possíveis impactos em culturas sucessoras e a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, neste trabalho foi determinada a meia-vida do tembotrione em solos com diferentes atributos. Os solos avaliados foram: Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG com e sem calagem, Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG, Latossolo Amarelo de Sooretama-ES e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO com e sem calagem. Conclui-se que a calagem pode favorecer a degradação do tembotrione no solo e que existem relações diretas entre valores da meia-vida do tembotrione e teores de argila e matéria orgânica dos solos. A meia-vida do tembotrione em amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos municípios de Viçosa (que não recebeu calagem) e do Rio Paranaíba - MG foi superior a 90 dias, indicando riscos de *carryover* em cultivos sucessivos ao milho pulverizados com o tembotrione nessas regiões.

Palavras-chave: herbicida, impacto ambiental, persistência no solo.

TEMBOTRIONE HALF-LIFE IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

4.2 ABSTRACT

Before making the herbicide recommendation is necessary to know their interactions with soil attributes that will influence their sorption and the half-life in soil. This knowledge is a prerequisite for being minimized any negative effects that might result from its application. However, given the great diversity of soil and climate in Brazil, mainly to the recent products use in the country such as the herbicide tembotrione this knowledge in most cases is not available. This may be the main cause of the occurrence of poisoning have been reported in cultivations performed in succession corn crop sprayed with this herbicide. In order to reduce potential impacts on succeeding crops and surface and groundwater contamination, using high performance liquid chromatography, in this study it was determined tembotrione half-life in soils with different attributes. The evaluated soils were (Red-Yellow Latossol of Viçosa, MG with and without limestone, Red-Yellow Latossol of Rio Paranaíba, MG, Yellow Latossol Sooretama-ES and Red-Yellow Latossol Gurupi-TO with and without limestone). It is concluded that limestone may favor degradation tembotrione the ground and that there are direct links between half-life of tembotrione values and clay and organic matter in the soil. The tembotrione half-life in samples of Red-Yellow Latossol collected in the Viçosa municipalities (not received limestone) and Rio Paranaíba MG were more than 90 days indicating *carryover* risks in successive crops to powdered corn with tembotrione these regions.

Keywords: herbicide, environmental impact, persistence in soil.

4.3 INTRODUÇÃO

Conhecer os fatores do ambiente que afetam direta ou indiretamente a eficiência de herbicidas e as suas interações com os atributos do solo é condição essencial para minimizar os eventuais efeitos negativos que possam resultar de sua aplicação. Isso tem maior importância quando os herbicidas são de longo período de atividade no solo, garantindo o controle das plantas daninhas. Esses produtos, preferencialmente, devem ser aplicados em culturas que possuem longo período crítico de prevenção da interferência (Silva et al., 2007; Oliveira Jr & Regitano, 2009). A utilização desses produtos sem o conhecimento de suas interações com os colóides do solo pode resultar

em sérios problemas agronômicos, como intoxicação de culturas cultivadas em sucessão à cultura tratada com o referido herbicida, além das águas superficiais e subterrâneas (Andrade and Stigter 2009; Andrade et al., 2010).

No Brasil são comuns recomendações de herbicidas sem conhecimento de sua meia-vida nas condições ambientais (atributos do solo e clima) do local a ser aplicado. Entre esses herbicidas, destaca-se o tembotrione, utilizado em extensas áreas do Brasil, cultivadas com o milho; nos últimos anos têm ocorrido relatos de *carryover* desse composto em cultivos em sucessão ao milho. O tembotrione pertencente ao grupo químico das tricetonas, inibe a enzima 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase (HPPD), importante na síntese de carotenoides, e controla muitas espécies plantas daninhas gramíneas e algumas dicotiledôneas (Silva et al., 2007; Abit et al., 2009).

A persistência e a movimentação dos herbicidas no solo são dependentes da sorção e da degradação física, química e biológica, que contribuem para a transformação biogeoquímica da molécula (Ahmad et al., 2001; Andréa & Luchini, 2002; Oliveira jr & Regitano, 2009). Todas essas variáveis são afetadas pelas características químicas, biológicas e físicas do solo e também pelas propriedades químicas dos herbicidas (Inoue et al., 2003; Lourencetti et al., 2008). A ampla utilização de herbicidas que apresentam longa persistência no solo nos últimos anos tem provocado acúmulo de resíduos desses compostos no solo e águas (Pareja et al. 2012; Delwiche et al., 2014). Este fato está causando contaminação dos ecossistemas e efeitos negativos sobre a biota do solo, efeito da volatilização, erosão pelo vento, escoamento superficial e lixiviação dos herbicidas (Sarmah et al., 2004).

A meia-vida de um herbicida no solo refere-se ao tempo para a dissipação de 50% da quantidade inicial do produto no solo (Silva et al., 2012). Esse parâmetro depende de fatores como matéria orgânica, propriedades físicas e pH do solo, além da degradação microbiana e pela luz, entre outros (Pires et al., 2005; Sarmah and Close, 2009). Quanto maior a meia-vida, maior o risco de problemas ambientais como a contaminação do solo e de mananciais superficiais e subterrâneos de água (Inoue et al., 2003; Pires et al., 2005; Andrade et al., 2010). Essa variável é essencial para estimar a persistência do herbicida no ambiente e também o potencial de contaminação de águas subterrâneas (Cohen et al., 1984; Gustafson, 1989).

Para o sucesso no emprego de herbicidas no manejo de plantas daninhas, é importante conhecer os fatores que influenciam sua atividade e estabilidade no solo (Zabaloy et al., 2011). O tembotrione registrado para uso no manejo de plantas daninhas

na cultura do milho (Karam et al., 2009) para controle sobretudo de gramíneas (Dan et al., 2010) foi classificado como altamente móvel e de persistência variável no solo (PMRA, 2012). No entanto, para o Brasil, com grande diversidade de solos e condições climáticas, é necessário estudar a cinética de dissipação desse herbicida em solos com diferentes atributos (Dong et al., 2015). Considerando a importância da utilização do tembotrione e diante dos poucos estudos sobre o seu comportamento no solo, são necessárias pesquisas que elucidem a dinâmica desse herbicida no solo. Na busca desse conhecimento, foi realizada esta pesquisa com o objetivo de determinar, por cromatografia líquida de alta eficiência, a meia-vida do tembotrione em diferentes tipos de solo cultivados com milho no Brasil.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Coleta e preparo do solo

O experimento foi realizado em casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa. Foram coletadas, nas profundidades de 0 a 20 cm, amostras de: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (LVAV), Latossolo Vermelho do município de Rio Paranaíba-MG (LV), Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES (LA) e Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (LVAG). As amostras dos Latossolos Vermelho-Amarelo provenientes dos municípios de Viçosa-MG e Gurupi-TO foram submetidas a calagem com CaCO_3 , utilizando uma curva de neutralização de acidez, o que resultou em mais duas amostras, totalizando seis solos (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados nesta pesquisa^a

Solos	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	m	MO	
	H ₂ O	-----cmol _c dm ⁻³ -----				---%---				
LVAG ¹	5,70	0,99	0,52	0,00	4,70	1,71	26,70	0,00	3,00	
LVAG cc ²	6,50	1,30	0,70	0,00	4,50	2,30	33,50	0,00	3,00	
LVAV ³	5,10	0,04	0,06	1,60	5,30	1,66	2,90	90,70	2,07	
LVAV cc ⁴	6,50	0,34	0,15	0,00	2,52	0,79	60,00	0,00	2,07	
LVAR ⁵	6,50	1,20	0,40	0,00	2,64	1,70	39,00	0,00	2,18	
LA ⁶	6,30	2,90	1,00	0,00	1,32	4,18	76,00	0,00	2,20	
		A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural				
		-----dag kg ⁻¹ -----								
LVAG	25,00	30,00	6,00	39,00	Argilo arenoso					
LVAV	11,00	10,00	17,00	62,00	Muito argiloso					
LVAR	10,00	33,00	16,00	41,00	Argiloso					
LA	60,00	19,00	1,00	20,00	Franco arenoso					

^a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ¹/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ²/ Latossolo

Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ^{3/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; ^{4/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ^{5/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ^{6/} Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES .

4.4.2 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido no delineamento de blocos inteiramente casualizados, no arranjo de parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas por seis tipos de solo; as subparcelas, por sete épocas de avaliação (0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias após aplicação do herbicida - DAA); e as subsubparcelas foram dotadas de dois manejos (sem e com aplicação do herbicida). Foram utilizadas quatro repetições, e cada vaso tinha capacidade volumétrica de 1 dm³. Em um segundo experimento utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, no arranjo de parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas de três doses de tembotrione (0; 100,8 e 302,4 g ha⁻¹), e as subparcelas, por sete épocas de avaliação (0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias após aplicação do herbicida - DAA), sendo utilizado como substrato um Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG.

4.4.3 Aplicação do herbicida e amostragem

O tembotrione foi aplicado nas doses de 302,4 g ha⁻¹ (3x a dose comercial), em todos os solos, e de 100,8 g ha⁻¹ (dose comercial) no Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG, nos vasos com pulverizador de alta precisão, pressurizado a CO₂ (pontas TTI 110 02 calibrado para aplicar 150 L ha⁻¹). Os recipientes utilizados foram de 1dm³, preenchidos com 1 kg de solo, sendo homogeneizado após aplicação e também no momento da amostragem (Fator A). A coleta foi feita em triplicata, e as amostras transferidas para recipientes de cor escura e armazenadas em freezer até o início das análises laboratoriais.

4.4.4 Extração e determinação do tembotrione por cromatografia

Para extração do tembotrione dos solos, adicionaram-se 5,0 mL de uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram colocados sob agitação vertical à velocidade de 80 rpm por uma hora, na temperatura de 27 ± 2 °C. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 x g, por seis minutos. Posteriormente, foi retirado o sobrenadante e adicionado mais 5,0 mL de uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ aos tubos que passaram novamente por agitação de uma hora e centrifugação por seis minutos. Esse sobrenadante foi adicionado ao anterior

(5 + 5 mL), retirando-se dessa mistura uma alíquota de 1,5 mL que foi filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A determinação do tembotrione foi feita em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector DAD (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d. i. x 4,6 µm d.p.). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 40:60 (v/v); fluxo de 1,4 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; e comprimento de onda de 225 nm. O tempo de retenção do tembotrione nessas condições foi de aproximadamente 5,9 minutos. A concentração do herbicida foi estimada através dos parâmetros da curva analítica obtidos por cromatografia, pelo método de calibração externa.

4.4.5 Modelos utilizados

O modelo utilizado foi o exponencial de decaimento com dois parâmetros; o para o ajustamento, foi considerado o comportamento do fenômeno, a significância dos parâmetros e os valores de R². O T_½ (tempo de meia-vida) foi calculado como sendo o tempo necessário para que 50% da concentração inicial fosse degradada.

4.4.6 Programa estatístico

As análises de regressão foram feitas utilizando o programa SigmaPlot 12.0 (Exact Graphs e Data Analysis) para Windows.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A degradação do tembotrione foi mais rápida no Latossolo Amarelo; a menor concentração do herbicida foi verificada aos 90 dias após a aplicação, com meia-vida de 32 dias (Fig. 1e Tab. 2).

A maior degradação do tembotrione no Latossolo Amarelo deve-se à menor sorção do herbicida nesse solo, em razão do maior teor de areia e dos menores teores de argila e matéria orgânica, como relatado para herbicidas polares em um Cambissolo da Alemanha (Dechene et al., 2014). De modo geral, a maior ligação de uma substância com coloides do solo ocorre por adsorção em superfície, por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (Vivian et al., 2007), e, em solos arenosos, há menor

disponibilidade de sítios de ligação. Como o herbicida fica menos sorvido, maior porcentagem do herbicida fica disponível para degradação pelos microrganismos (Andrighetti et al., 2014), devido às moléculas sorvidas estarem protegidas da degradação microbiana (Villaverde et al., 2008). De forma geral, a meia-vida é função da sorção, lixiviação, degradação e, ou, transformação biológica, regulando a concentração e o fluxo no solo (Oliveira jr & Regitano, 2009), que são afetados pelas características químicas, biológicas e físicas do solo (Lourencetti et al., 2008). Essa relação entre sorção e degradação é evidente para outros compostos, como o mesotrione, herbicida de mesmo mecanismo de ação do tembotrione, onde a rápida degradação tornou-se limitada pela taxa de adsorção de moléculas no solo (Shaner et al., 2012).

A meia-vida do tembotrione foi maior no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa sem calagem, sendo superior a 90 dias, enquanto no solo corrigido ela foi de 51 dias (Fig. 1 e Tab. 2).

A maior meia-vida do tembotrione no Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa sem calagem, quando comparada à observada no mesmo solo com calagem, pode ser atribuída em grande parte à ação dos microrganismos edáficos, que pode ocorrer com maior intensidade no herbicida disponível na solução do solo, ocorrendo degradação de maneira mais rápida (Andrighetti et al., 2014). A redução da meia-vida com o aumento do pH do solo pela calagem pode ser explicada pelo decréscimo do número das moléculas catiônicas (Trigo et al., 2014), reduzindo a sorção do tembotrione. Em razão de esse herbicida apresentar caráter ácido com característica aniônica e ser carregado negativamente em solução, sofre repulsão com os grupos negativos na superfície do solo; Assim, apenas a porção na forma molecular seria adsorvida (Trigo et al., 2014) e essa porção sorvida não está disponível para ser degradada pelos microrganismos. Já que o catabolismo e o metabolismo microbianos são os principais meios de mineralização de defensivos, devido à capacidade de utilizá-los como substrato, nutrientes e energia pela ação de suas enzimas, degradando até moléculas mais simples, como água, CO₂, entre outras (Zabaloy et al., 2008; Zhang et al., 2015), a meia-vida desse herbicida em solos sem calagem é maior. Como para o inseticida clorpirifós a sorção aumenta a persistência no meio ambiente, reduzindo a sua capacidade disponível para a dissipação/ degradação (Gebremariam et al., 2012).

A degradação do tembotrione é mais rápida nos solos com calagem (Latosolos Vermelho-Amarelo de Viçosa e Gurupi), com menores valores de meia-vida (Fig. 1 e Tab. 2).

A maior degradação do tembotrione com calagem deve-se ao fato de que a calagem favoreceu a degradação, já que em solos com menores valores de pH há maior disponibilidade e toxicidade de elementos minerais, como Mn e Al (Tab. 1) e a deficiência de cátions metálicos, como Ca, Mg e K, nos solos, podendo prejudicar a microbiota (Andrighetti et al., 2014). A correção dos pH do solos, e a maior fertilidade favoreceu a degradação do diuron, o que foi atribuído a maior atividade microbiana em condições de maior fertilidade (Rocha et al., 2013), pois solos com melhor fertilidade podem ter maior atividade da microbiota (Silva et al., 2010). Microrganismos do solo podem utilizar herbicidas como fonte de nutrientes e energia, ou mesmo modificar a estrutura química do composto, sem obtenção de energia para seu crescimento em um processo de cometabolismo. Isto foi observado para o diuron, que apresentou meia-vida em solo esterilizado ou não de 129 e 15 dias respectivamente (Barra Caracciolo et al., 2005). Além da menor sorção do tembotrione, o que favorece a disponibilidade aos microrganismos, de forma geral, existe alta correlação positiva entre o pH do solo e a degradação de herbicidas de caráter ácido (Quan et al., 2015).

A meia-vida do tembotrione é menor quando aplicado em maior dose e maior quando aplicado em doses menores, sendo de 61 dias em um Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba, quando aplicado na dose de 302,4 g ha⁻¹, e maior que 90 dias, quando aplicado na dose de 100,8 g ha⁻¹ de tembotrione (Fig. 1 e Tab.2).

A menor meia-vida do tembotrione quando aplicado em maior dose (Fig. 1 e Tab. 2), comparada à aplicação de menor dose no Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba, pode ser explicada por sua maior concentração inicial, que pode ser influenciada pela frequência e taxa de aplicação, tempo (luz solar, temperatura, umidade e vento), microrganismos, pH do solo e da água e espécies vegetais (Lu et al., 2014; Zhang et al., 2015). A maior concentração inicial do herbicida pode potencializar os resultados, devido ao desenvolvimento da capacidade anormal das comunidades microbianas em utilizar o herbicida como fonte de carbono; no entanto, em alguns casos pode também retardar a degradação, por dificultar a adaptação e até mesmo apresentar toxicidade a comunidades microbianas nativas (Mercurio et al., 2015). Em contrapartida, em menores concentrações do herbicida pode haver limitação na adaptação na comunidade microbiana para que ocorra a metabolização do herbicida, por menor disposição de carbono (Ahtiainen et al., 2003). Isso também pode ocorrer quando a sorção do herbicida é rápida e alta, fazendo com que a degradação seja lenta. Dessa forma, nos próximos experimentos

devem ser utilizadas doses comerciais para cada solo, para determinação da persistência agrônômica do herbicida.

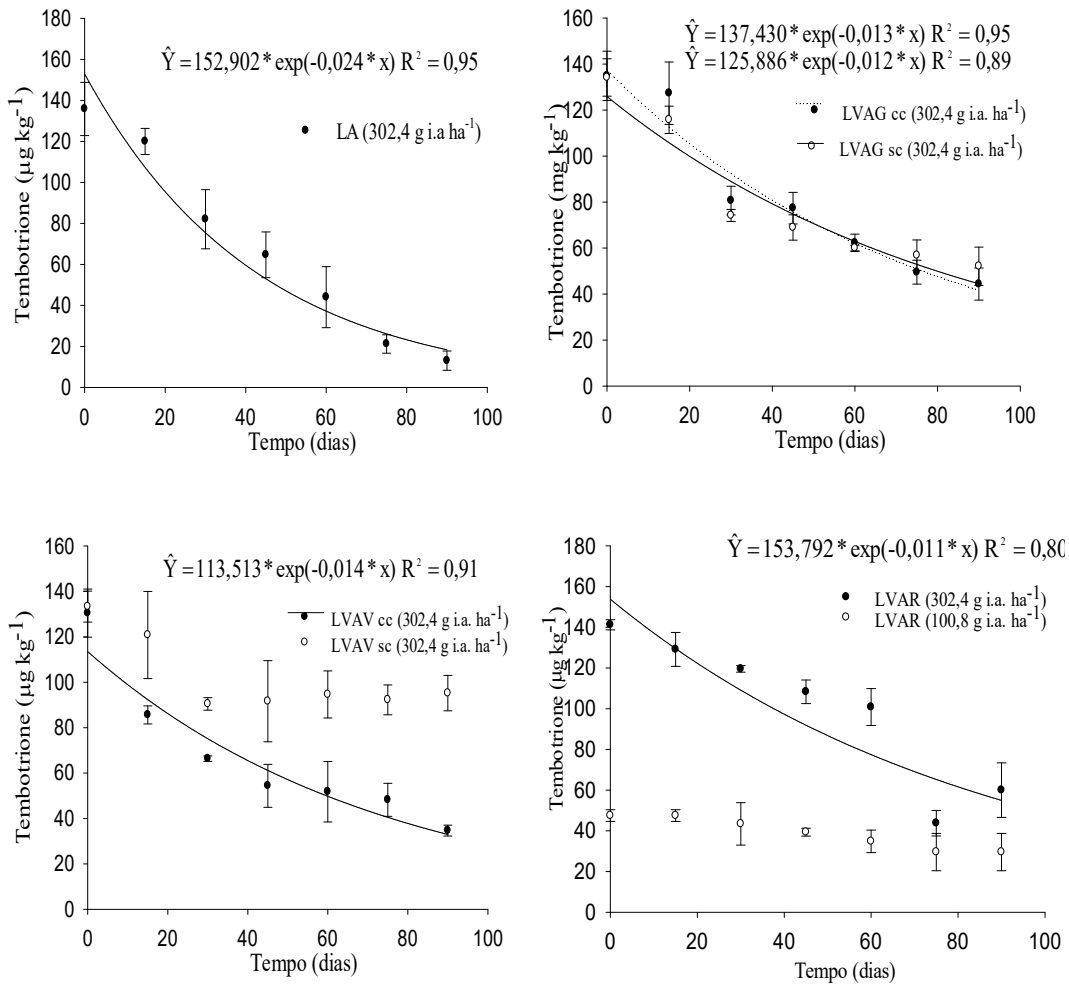


Figura 1- Concentração de tembotrione ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras de um Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem, coletadas de 0 aos 90 dias após a aplicação de tembotrione.

Tabela 2- Valores de meia-vida ($T_{1/2}$) determinados em função da concentração de tembotrione ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ao longo do tempo em amostras de Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa (LVAV) com e sem calagem e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi (LVAG) com e sem calagem, coletadas de 0 aos 90 dias após a aplicação de tembotrione

SOLO	EQUAÇÃO	$T_{1/2}$ (DIAS)
LA ¹ (302,4 g ha ⁻¹)	$\hat{Y} = 152,902 * \exp(-0,024 * x) R^2 = 0,95$	32
LVAG CC ² (302,4 g ha ⁻¹)	$\hat{Y} = 137,430 * \exp(-0,013 * x) R^2 = 0,95$	52
LVAG SC ³ (302,4 g ha ⁻¹)	$\hat{Y} = 125,886 * \exp(-0,012 * x) R^2 = 0,89$	60
LVAV CC ⁴ (302,4 g ha ⁻¹)	$\hat{Y} = 113,513 * \exp(-0,014 * x) R^2 = 0,91$	51
LVAV SC ⁵ (302,4 g ha ⁻¹)	Sem ajuste	>90
LVAR ⁶ Tembotrione* (302,4 g ha ⁻¹)	$\hat{Y} = 153,792 * \exp(-0,011 * x) R^2 = 0,80$	61
LVAR ⁶ Tembotrione* (100,8 g ha ⁻¹)	Sem ajuste	>90

*Aplicação de 3X ou 1X a dose de 100,8 g ha⁻¹ de tembotrione. ^{1/} Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ^{2/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ^{3/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ^{4/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ^{5/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; e ^{6/} Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG.

4.6 CONCLUSÃO

A meia-vida do tembotrione em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos municípios de Viçosa (que não recebeu calagem) e do Rio Paranaíba, MG, foi superior a 90 dias, indicando riscos de *carryover* em cultivos sucessivos ao milho pulverizados com esse herbicida nessas regiões. Há relações diretas entre valores da meia-vida do tembotrione e teores de argila e matéria orgânica dos solos. Além disso, a calagem do solo pode favorecer a degradação do desse herbicida.

4.7 REFERÊNCIAS

- Abit, J. M., Kassim, A.Regehr, D. L., Tuinstra, M. R., Claassen, M. M., Geier, P. W., Stahlman, P. W., Gordon, B. W., Currie, R.S. 2009. Differential response of grain sorghum hybrids to foliar-applied mesotrione. *Weed Technology*, 23(1): 28-33.
- Ahmad, R., Kookana R.S., Alston A.M. 2001. Sorption of ametryn and imazethapyr in twenty five soils from Pakistan and Australia. *Journal of Environmental Science Health B*,36(2): 143-160.
- Andrade, A. I. A. S. S., Stigter, T. Y. 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*, 96(12): 1751-1765.
- Andrade, S.R.B., Silva, A.A., Lima, C.F., D'Antonino, L., Queiroz, M.E.L.R., Franca, A.C., Felipe, R.S., Victoria Filho, R., 2010. Ametryn leaching on red-yellow latosol and red-yellow ultisol with different pH values. *Planta Daninha* 28 (3): 655-663.
- Andréa, M. M., Luchini, L. C. 2002. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Boletim Informativo*, 27(2): 22-24.
- Andrighetti, M.S., Nachtigall, G.R., Queiroz, S.C.N., Ferracini, V.L., Ayub, M.A.Z. 2014. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 38(5):1643-1653.
- Ahtiainen, J., Aalto, M., Pessala, P. 2003. Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions. *Chemosphere*, 51(6):529-537.
- Barra Caracciolo, A., Giuliano, G., Grenni, P., Guzzella, L., Pozzoni, F., Bottoni, P., Fava, L., Crobe, A., Orru, M., 2005. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. *Environmental Pollution*, 134(3): 525-534.
- Cohen, S., Creeger, S., Carsel, R., Enfield, C. 1984. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural uses. In: Krueger, R. F.; Seiber, J. N. (Eds.). *Treatment and disposal of wastes. American Chemistry Symposium Series*: 297-325.
- Dan, H.A.; Barroso, A.L.L.; Dan, L.G.M.; Oliveira Jr. R.S.; Procópio, S.O.; Freitas, A.C.R.; Correa, F.M. 2010. Seletividade do herbicida tembotrione à cultura do milho. *Planta Daninha*, 28(4): 793-799.
- Dechene, A., Rosendahl, I., Laabs, V., Amelung, W. 2014. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere*, 109(109): 180-186.
- Delwiche, K. B., Lehmann, J., Walter, T. M. 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere* 95(1):346 – 352.

- Dong, B., Qian, W., Hu, J., 2015. Dissipation kinetics and residues of florasulam and tribenuron-methyl in wheat ecosystem. *Chemosphere*, 120(1): 486-491.
- Gebremariam, S.Y., Beutel, M.W., Yonge, D.R., Flury, M., Harsh, J.B. 2012. Adsorption and desorption of chlorpyrifos to soils and sediments. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 215(1):123-175.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology Chemistry*, 8(4): 339-357.
- Quan, G., Yin, C., Chen, T., Yan, J. 2015. Degradation of Herbicide Mesotrione in Three Soils with Differing Physicochemical Properties from China. *Journal Environmental Quality*, 44(5):1631-1637.
- Inoue, M.H., Oliveira Jr, R.S., Regitano, J.B., Tormena, C.A., Tornisielo, V.L., Constantin, J., 2003. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. *Planta Daninha*, 21(4): 313-323.
- Karam, D., Silva, J.A.A., Foloni, L.L. 2009. Potencial de contaminação ambiental de herbicidas utilizados na cultura do milho. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 8(3): 247-262.
- Lourencetti, C., Rodrigues, M.R., Ribeiro, M.L., 2008. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. *Talanta*, 77(2): 701-709.
- Lu, M.X., Jiang, W.W., Wang, J.L., Jian, Q., Shen, Y., Liu, X.-J., Yu, X.-Y., 2014. Persistence and dissipation of chlorpyrifos in *Brassica chinensis*, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant, and Pepper in a Greenhouse. *PLoS ONE*, 9(6):1-8
- Mercurio, P., Mueller, J. F., Eaglesham, G., Flores, F., Negri1, A. P. 2015. Herbicide Persistence in Seawater Simulation Experiments. *PLOS ONE*, 10(8): 1-19.
- Pareja, L., Colazzo, M., Pe, A., Besil, N., Heinzen, H., Bocking, B., Cesio, V., Fernandez-Alba, A. R. 2012. Occurrence and distribution study of residues from pesticides applied under controlled conditions in the field during rice processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(18):4440- 4448.
- Pires, F.R., Souza, C.M., Silva, A.A., Cecon, P.R., Procópio, S.O., Santos, J.B., Ferreira, L.R. 2005. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. *Planta Daninha*, 23(4): 711-717.
- PMRA - Pest Management Regulatory Agency. Evaluation Report ERC2012-02, Tembotrione. Ottawa, ON, Canada: Health Canada. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/pest/_decisions/erc2012-02/index-eng.php, acessado em: 08 de fevereiro de 2016.
- Oliveira, M. F., Brighenti, A.M. 2011. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: Oliveira Jr., R. S., Constanti, J., Inoue, M. H. *Biologia e manejo de planta daninha*. Curitiba, PR: Omnipax, 264-304.

Oliveira JR., R. S., Regitano, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. 2009. In: Melo V. F., Alleoni, L. R. F. (Ed.). Química e mineralogia do solo: parte II, aplicações. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 187-248.

Rocha, P.R.R., Faria, A.T., da Silva, G.S., de Queiroz, M., Guimaraes, F.C.N., Tironi, S.P., Galon, L., da Silva, A.A. 2013. Half-life of diuron in soils with different physical and chemical attributes. *Ciencia Rural* 43(11): 1961-1966.

Sarmah, A.K., Close, M.E. 2009. Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* 44(6): 507-517.

Sarmah, A.K., Muller, K., Ahmad, R. 2004. Fate and behaviour of pesticides in the agroecosystem - a review with a New Zealand perspective. *Australian Journal of Soil Research* 42(2): 125-154.

Seefeldt, S. S., Jensen, S. E., Fuerst, E. P. 1995. Log logistic analysis of herbicide dose-response relationship. *Weed Technology*, 9(2): 218-227.

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

Shaner, D., Brunk, G., Nissen, S., Westra, P., Chen, W. 2012. Role of soil sorption and microbial degradation on dissipation of mesotrione in plant-available soil water. *Journal Environmental Quality*, 41(1):170-178.

Silva, L.O.C., Silva, A.A., Queiroz, M.E.L.R., Lima, C.F., Rocha, P.R.R., D'Antonino, L., 2012. Action of *Eleusine coracana* in the remediation of soils contaminated with picloram. *Planta Daninha*, 30(3): 627-632.

Silva, R.R.D., Silva, M.L.N., Cardoso, E.L., Moreira, F.M.D.S., Curi, N., Alovisei, A.M.T., 2010. Biomassa e atividade microbiana em solo sob diferentes sistemas de manejo na região fisiográfica Campos das Vertentes - MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 34(5): 1584-1592.

Trigo, C., Spokas, K. A., Cox, L., Koskinen, W. C. 2014. Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethylidiaminotriazine. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 62(45):10855-10860.

Villaverde, J., Kah, M., Brown, C. D. 2008. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. *Pest Manag Science* 64(7):703-710.

Vivian, R., Queiroz, M. E. L. R., Jakelaitis, A., Guimarães, A. A., Reis, M. R., Carneiro, P. M., E Silva, A. A. 2007. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta daninha*, 25(1): 111-124.

Zabaloy, M.C., Zanini, G.P., Bianchinotti, V., Gomez, M.A., Garland, L. 2011. Herbicides in the Soil Environment: Linkage between Bioavailability and Microbial

Ecology Herbicides. In: Larramendy, M. (Ed.) Theory and Applications, ISBN: 978-953-307-975-2, InTech.

Zabaloy, M. C., Garland, J. L., Gómez, M. A. 2008. An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2,4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina. *Applied Soil Ecology*, 40(1): 1-12.

Zhang, Z., Jiang, W., Jian, Q., Song, W., Zheng, Z., Wang, D., Liu, X., 2015. Residues and dissipation kinetics of triazole fungicides difenoconazole and propiconazole in wheat and soil in Chinese fields. *Food Chemistry* 168(1): 396-403.

5. LIXIVIAÇÃO DO TEMBOTRIONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

5.1 RESUMO

O tembotrione, em aplicação isolada ou em mistura com outros herbicidas é amplamente utilizado na cultura do milho no Brasil, porém a sua recomendação tem sido feita sem o conhecimento de suas interações com os colóides do solo. Isso pode resultar na eficiência desse herbicida no controle das plantas daninhas, na contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, além da intoxicação de cultivos feitos em sucessão ao milho. Na busca desse conhecimento foi realizada esta pesquisa, com o objetivo de determinar o potencial de lixiviação do tembotrione em solos de diversas regiões do Brasil com diferentes atributos. O potencial de lixiviação foi determinado por método biológico, utilizando-se a beterraba (*Beta vulgaris L.*) como espécie indicadora da presença do tembotrione em amostras dos solos coletadas em diferentes profundidades de colunas previamente preparadas para esse fim. Os resultados obtidos pelo método biológico foram confirmados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Constatou-se que o potencial de lixiviação do tembotrione depende dos atributos dos solos (teores de matéria orgânica e de argila, além do pH). A menor lixiviação do tembotrione ocorreu no Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi, TO, e a maior, nos solos com calagem (pH mais elevado). Conclui-se que aplicações do tembotrione em solos com altos teores de areia com argilas de baixa atividade e, com baixos teores de matéria orgânica, podem resultar em alto risco ambiental, além da redução da eficiência desse herbicida no controle das plantas daninhas. O uso de plantas de *Beta Vulgaris* foi eficiente para detectar a presença do tembotrione em baixas doses, na solução do solo, podendo ela ser utilizada como indicadora.

Palavras-chave: bioensaio, impacto ambiental, herbicidas, CLAE.

TEMBOTRIONE LEACHING IN SOIL WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

5.2 ABSTRACT

The tembotrione-alone application or in combination with other herbicides is widely used in corn in Brazil. However, the recommendation has been made without the knowledge of their interactions with soil colloids. This can result in the herbicide efficiency in weed control, soil contamination and surface and groundwater; besides poisoning crops made in succession to corn. In pursuit of this knowledge was conducted this research in order to determine the tembotrione leaching potential in soils from different Brazil regions with different attributes. The leaching potential was determined by biological method, using beet (*Beta vulgaris* L.) as tembotrione presence indicator species in soil samples collected at different depths columns previously prepared for this purpose. The results obtained by biological method were confirmed by high-performance liquid chromatography (HPLC). It was found that the tembotrione leaching potential depends on soil attributes (soil organic matter and clay, besides the pH). Less tembotrione leaching occurred in Red-Yellow Latossol of Gurupi, TO and higher in soils with lime (higher pH). It concludes that tembotrione applications in soils with high sand content with low activity clays, and with low levels of organic matter, can result in high environmental risk, and reduced efficiency of this herbicide in weed control. The *Beta vulgaris* plants use was efficient to detect the tembotrione presence, at low doses, in the soil solution in the soil and can be used as an indicator.

Keywords: Bioassay, Environmental impact, Herbicide, HPLC.

5.3 INTRODUÇÃO

O tembotrione é um herbicida pertencente ao grupo químico das tricetonas, inibidor da enzima 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase (HPPD), que atua na síntese de carotenoides e controla, principalmente, plantas daninhas gramíneas. Entre as tricetonas, o tembotrione é o que causa menor injúria às plantas de milho (Bollman et al., 2008) e tem sua seletividade conferida pela adição do safener isoxadifen-ethyl (Waddington & Young, 2006).

Herbicidas como o tembotrione, dependendo dos atributos dos solos (Capítulo 1 desta tese), podem permanecer ativos por muito tempo no solo. Dependendo da capacidade no solo, esse herbicida ficará predisposto a ser transportado (lixiviado) para as camadas mais profundas e contaminar águas subterrâneas, acarretando danos

econômicos e ambientais altamente negativos (Skinner et al., 1997). A lixiviação de um composto químico no solo é influenciada pelas suas características físico-químicas, seja ele iônico (básico ou ácido) ou não iônico (neutro) (Inoue et al., 2003), e também pelos atributos do solo, como pH e matéria orgânica, principalmente (Silva et al., 2007). Solos com elevada capacidade de adsorção tornam os herbicidas pouco móveis, resultando em maior permanência desses compostos nas camadas superficiais do solo (Queiroz et al., 2011).

Desse modo, acredita-se ser essencial o conhecimento do potencial de lixiviação do tembotrione no perfil de solos com diferentes atributos. Esse conhecimento será uma importante ferramenta para recomendações mais seguras do ponto de vista ambiental e econômico desse herbicida. Não há trabalhos científicos sobre lixiviação desse produto no solo. Nesta pesquisa, objetivou-se determinar o potencial de lixiviação do tembotrione em solos de diversas regiões do Brasil por método biológico utilizando a beterraba (*Beta vulgaris*) como planta indicadora do herbicida com comprovação dos resultados utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 Preparo dos solos

O experimento foi realizado em casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa. Foram coletadas, nas profundidades de 0 a 20 cm, amostras de: Latossolo Vermelho-amarelo do município de Viçosa-MG (LVAV), Latossolo Vermelho do município de Rio Paranaíba-MG (LV), Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES (LA) e Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (LVAG). As amostras dos Latossolos Vermelho-Amarelo provenientes dos municípios de Viçosa-MG e Gurupi-TO foram divididas em duas. Metade do solo foi mantida na forma natural, e a outra metade foi submetida à calagem com CaCO_3 , utilizando uma curva de neutralização de acidez, o que resultou em mais duas amostras, totalizando seis solos (Tab. 1).

Tabela 1. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados nesta pesquisa^a

Solos	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al (t)		V	m	MO
	H ₂ O	-----cmol _c dm ⁻³ -----			-----		---%---		
LVAG ¹	5,70	0,99	0,52	0,00	4,70	1,71	26,7	0,00	3,00
LVAG cc ²	6,50	1,30	0,70	0,00	4,50	2,30	33,5	0,00	3,00
LVAV ³	5,10	0,04	0,06	1,60	5,30	1,66	2,90	90,70	2,07
LVAV cc ⁴	6,50	0,34	0,15	0,00	2,52	0,79	60,00	0,00	2,07
LVAR ⁵	6,50	1,20	0,40	0,00	2,64	1,70	39,00	0,00	2,18
LA ⁶	6,30	2,90	1,00	0,00	1,32	4,18	76,00	0,00	2,20
	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural				
	----- dag kg ⁻¹ -----								
LVAG	25,00	30,00	6,00	39,00	Argilo arenoso				
LVAV	11,00	10,00	17,00	62,00	Muito argiloso				
LVAR	10,00	33,00	16,00	41,00	Argiloso				
LA	60,00	19,00	1,00	20,00	Franco arenoso				

^a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica; ¹/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ²/ Latossolo Vermelho Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ³/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; ⁴/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ⁵/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ⁶/ Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES e ⁷/ Organossolo do município de Venda nova do Imigrante-ES.

5.4.2 Preparo das colunas de lixiviação

Para estudar a lixiviação do herbicida no perfil do solo, foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, preenchidas com as diferentes amostras de solos correspondentes. No interior das colunas foi aplicada parafina, para evitar o escorrimento lateral da água. Todas as colunas foram marcadas e seccionadas a cada 5 cm de distância, com tampa lateral removível. Após o seu preenchimento com as amostras de solo, estas foram saturadas com água, para eliminar as bolhas de ar presas nos poros, por um período de 48 horas. Posteriormente, as colunas foram deixadas na posição vertical. Depois disso, foram deixadas em repouso por 72 horas, para drenar o excesso de água.

5.4.3 Delineamento experimental

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram arranjados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes ao solo estudado. As subparcelas foram constituídas das profundidades do solo: 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 35-40, 40-45 e 45-50 cm.

5.4.4 Aplicação do herbicida e simulação de chuva

O tembotrione foi aplicado na dose de 302,4g ha⁻¹ no topo das colunas, com pulverizador de alta precisão, pressurizado a CO₂ (pontas TTI 110 02, calibrado para aplicar 150 L ha⁻¹). Doze horas após a aplicação do herbicida, 60 mm de chuva foram simulados durante 2 h, com as colunas na vertical. Setenta e duas horas depois, as colunas foram desmontadas sendo coletadas, a cada 5 cm de profundidade da coluna, amostras do solo, as quais foram homogeneizadas. Uma parte dessas amostras foi armazenada em freezer a -20 °C, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência. A outra parte foi colocada em vasos de 0,33 dm³, para cultivo da espécie indicadora (*Beta vulgaris*). Outra parte de amostra foi colocada em recipientes de 0,15 dm³, para realização do ensaio biológico.

5.4.5 Cultivo da planta indicadora

A beterraba foi cultivada em amostras de solo coletadas em cada segmento da coluna nas diferentes profundidades, espaçadas de 5 cm, por 21 dias. Durante esse período manteve-se a umidade do solo nos vasos próxima à capacidade de campo, repondo diariamente a água evapotranspirada. A avaliação do experimento foi feita aos 21 dias após a emergência (DAE). Nessa ocasião, fez-se avaliação visual dos sintomas intoxicação dessas plantas, atribuindo-se nota 0 (ausência de sintomas de intoxicação) a 100 (morte da planta), e também colheita e determinação da matéria seca da parte aérea das plantas. Para determinação da matéria seca, as plantas coletadas foram secas em estufa (70 ± 2 °C) até massa constante.

5.4.6 Extração e determinação do tembotrione por cromatografia

Para extração do tembotrione dos solos, adicionaram-se-se 5,0 mL de uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram colocados sob agitação vertical por uma hora, e com velocidade de 80 rpm e temperatura de 27 ± 2 °C. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 x g, por seis minutos. Posteriormente, foi retirado o sobrenadante e adicionados mais 5,0 mL de uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ em tubos, que passaram novamente por agitação de uma hora e centrifugação por seis minutos. O novo sobrenadante foi adicionado ao anterior (5 + 5 mL), sendo uma alíquota filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A determinação do tembotrione foi realizada em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, com detector DAD (Shimadzu SPD 20A)

e coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d. i. x 4,6 μm d.p.). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 40:60 (v/v); fluxo de 1,4 mL min^{-1} ; volume de injeção de 20 μL ; comprimento de onda de 225 nm. O tempo de retenção do tembotrione nessas condições foi de aproximadamente 5,9 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio, pelo método de calibração externa. A identificação foi realizada pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico do tembotrione. A metodologia utilizada foi validada e os resultados satisfatórios as figuras de mérito

5.4.7 Modelos utilizados

Para os gráficos de intoxicação da planta indicadora do tembotrione em função da profundidade (Fig. 1), utilizou-se o modelo de barras com desvio-padrão, (no eixo Y a profundidade e, no eixo X, a intoxicação).

Para representação da matéria seca da parte aérea da planta indicadora do tembotrione em função da profundidade (Fig. 2), utilizou-se o modelo de barras com desvio-padrão (no eixo Y a profundidade e, no eixo X, a matéria seca em porcentagem em relação à testemunha).

Na representação concentração do tembotrione em função da profundidade (Fig. 3) foi utilizado o modelo de barras com desvio-padrão (no eixo Y a profundidade, e no eixo X concentração do tembotrione em $\mu\text{g kg}^{-1}$).

5.4.8 Programa estatístico

As análises de regressão foram feitas utilizando-se o programa SigmaPlot 12.0 (Exact Graphs e Data Analysis) para Windows .

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Intoxicação da planta indicadora por tembotrione

Em todos os solos, as plantas de beterraba tiveram alta intoxicação até maiores profundidades da coluna; na maioria dos solos, até 50 cm da coluna (exceto o Latossolo de Gurupi) (Fig. 1).

A alta intoxicação, até maiores profundidades, das plantas de beterraba em todos os solos (Fig. 1) deve-se à maior concentração do tembotrione e à sorção rápida nos solos,

posteriormente, em razão de os sítios superficiais vagos serem mais dificilmente ocupados devido às forças de repulsão entre as moléculas do herbicida no solo e aquelas em solução (Liu et al., 2010; Rocha et al., 2013). Além disso, a chuva pode ter sido insuficiente para reduzir a concentração do tembotrione nessas profundidades, pois maiores intensidades de chuva podem distribuir o herbicida na coluna (Assis et al., 2011; Włodarczyk, 2014).

O aumento do pH do solo favoreceu a intoxicação das plantas de beterraba pelo tembotrione até maiores profundidade nos Latossolos Vermelho-Amarelo de Viçosa e Gurupi (Fig. 1).

A maior intoxicação das plantas de beterraba nos solos onde se realizou calagem (Fig. 1) pode ser explicada pela elevação do pH nessas condições e devido ao herbicida ser de caráter ácido. Compostos como o imazapyr, inibidor de ALS, que tem comportamento semelhante, tem sua sorção reduzida em solos com maiores valores de pH, pela repulsão da molécula aniônica com a superfície carregada negativamente das argilas (Gianelli et al., 2014). O fato de a sorção ser dependente do pH decorre principalmente pelas diferentes proporções de formas iônicas e neutras do herbicida para cada nível de pH e de diferenças na sua força de sorção (Kah & Brown, 2006). Herbicidas ácidos fracos sorvem menos nos solos com maiores valores de pH, dependendo da fração de moléculas neutras e aniônicas, que é função do pH e do pKa. Quando o pKa do herbicida for maior que o pH, o herbicida estará proporcionalmente na forma molecular (neutra), e as hidroxilas nas superfícies de óxidos e complexos da matéria orgânica estarão carregadas positivamente em valores de pH abaixo do ponto de carga zero, proporcionando assim sítios de ligação para o herbicida (Muller et al., 2014). Essas ligações são denominadas de sorção (Hiradate et al., 2007).

Quanto se comparou a lixiviação nos diferentes solos, verificou-se que a intoxicação das plantas de beterraba cultivada nas amostras de solos coletadas nas diferentes profundidades das colunas foi menor em solos com maior teor de matéria orgânica (Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi com e sem calagem). Nesses solos ocorreu também menor lixiviação do tembotrione (Fig. 1).

A menor intoxicação das plantas de beterraba pelo tembotrione em solos com maior teor de matéria orgânica deve-se à presença de grupos carboxílicos, fenólicos, entre outros constituintes da matéria orgânica, que podem atrair moléculas desse herbicida, deixando-o menos disponíveis na solução do solo (Tavares et al., 2005; Vivian et al.,

2007), diminuindo a lixiviação. Compostos orgânicos podem sorver o herbicida, reduzindo a lixiviação e o *run off* ou o escoamento superficial (Langenbach et al., 2008).

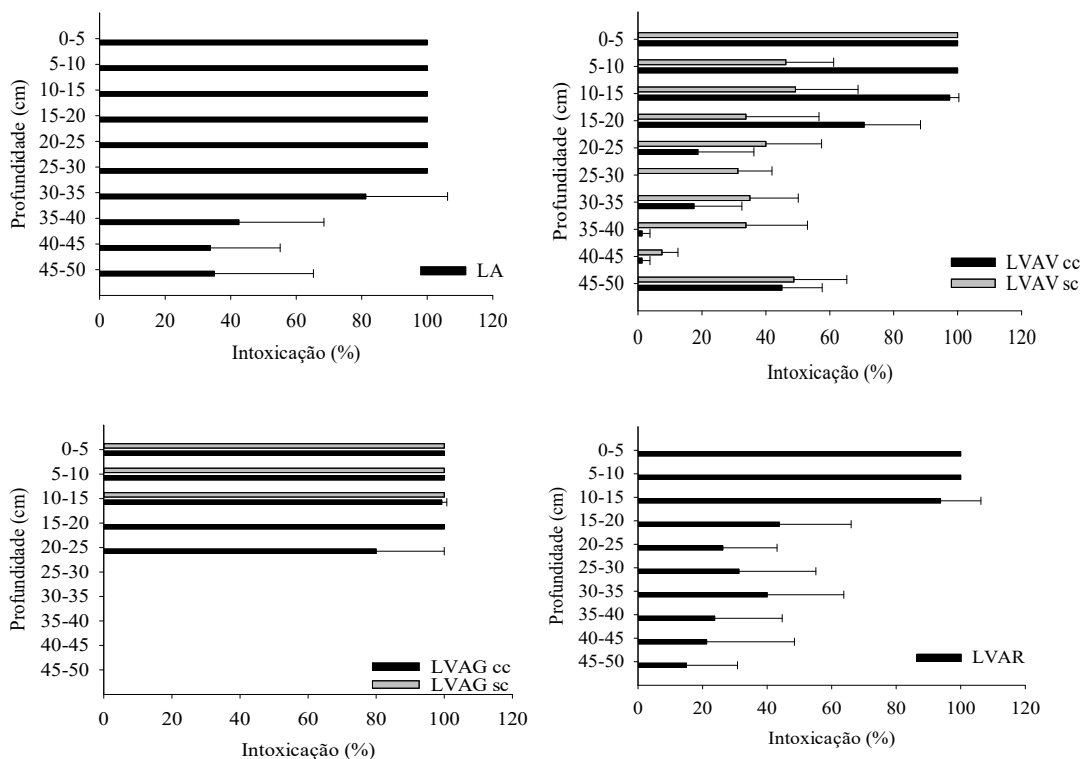


Figura 1. Porcentagem de intoxicação de plantas de beterraba aos 28 dias após a aplicação (DAP), cultivadas em amostras de Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem, Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem, em função de diferentes profundidades da coluna, após a aplicação de tembotrione e simulação de chuva de 60 mm.

5.5.2 Concentração de tembotrione e acúmulo de matéria seca de plantas indicadoras

A lixiviação do tembotrione foi menor nos solos com maiores teores de matéria orgânica e argila: Latossolos Vermelho-Amarelo de Gurupi e Viçosa, respectivamente. Além de apresentarem menor concentração do tembotrione em profundidade, houve maior acúmulo de matéria seca das plantas indicadoras quando essas foram cultivadas em amostras coletadas nas diferentes profundidades da coluna (Figs. 2 e 3).

A menor redução de matéria seca nas maiores profundidades em solos com maiores teores de matéria orgânica e argila está associada ainda à maior concentração de

tembotrione retida nesses solos (menor lixiviação) (Figs 2 e 3), que pode ser explicada pela maior superfície específica e pelos sítios de adsorção neles disponíveis (Kearns et al., 2014). A baixa superfície de trocas eletrostáticas da areia no solo pode ser o principal fator relacionado à baixa sorção em solos com elevados teores de areia (Firmino et al., 2008). Para o 2,4-D, mimetizador de auxinas, as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica são mais importantes em solos com maior pH (Muller et al., 2014); mesmo em solos com baixo teor de matéria orgânica, superfícies minerais hidrofóbicas tornam-se importantes e podem contribuir significativamente para a retenção de compostos hidrofóbicos (Stipičević et al., 2014). Quanto a argila, em alguns casos não há correlações entre a sorção do herbicida e as concentrações de argila, porque as características químicas das argilas dependem do material de origem do solo e do grau de intemperismo deste, o que pode variar muito em condições tropicais (Lindsay, 2001).

As plantas indicadoras tiveram maior redução no acúmulo de matéria seca em solos onde se realizou a calagem (Latosolos Vermelho-Amarelo de Gurupi e Viçosa), aumentando-se o pH; e também nesses solos a lixiviação do tembotrione foi maior, com maior concentração desse herbicida até 40 cm de profundidade no Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba, com valor de pH próximo a 6 (Figs 2 e 3 e Tab. 1).

A maior redução de matéria seca nos solos com calagem e a maior lixiviação do tembotrione nos Latossolos Vermelho-Amarelo de Gurupi e Viçosa com maiores valores de pH devem-se à menor sorção pelas argilas presente nesses solos, como a caulinita, que é dependente de pH. Em razão da presença de grupos aluminol, silanol e anéis de siloxano, nesses solos há aumento da capacidade de troca catiônica em maior valor de pH (Stipičević et al., 2014), principal mecanismo de troca nesses solos (Spadotto et al., 2003; Koskinen et al., 2006). Como o tembotrione ($pK_a=3,2$) apresenta caráter ácido, em maiores valores de pH (maiores que o pK_a) esse herbicida fica predominantemente com carga negativa, havendo assim repulsão entre o herbicida e o solo (baixa sorção). Já em baixos valores de pH, as hidroxilas de ficam protonadas, formando cargas positivas (Hu & Liu, 2003), ocorrendo a atração entre as cargas do solo e o herbicida, o que resulta no aumento da sorção (Freitas et al., 2014). Dessa forma, observa-se que com a calagem ocorreu maior intoxicação em profundidade (Fig. 1) e redução no acúmulo de matéria seca pela beterraba (Fig. 2), devido à maior lixiviação do tembotrione até maiores profundidades (Fig. 3).

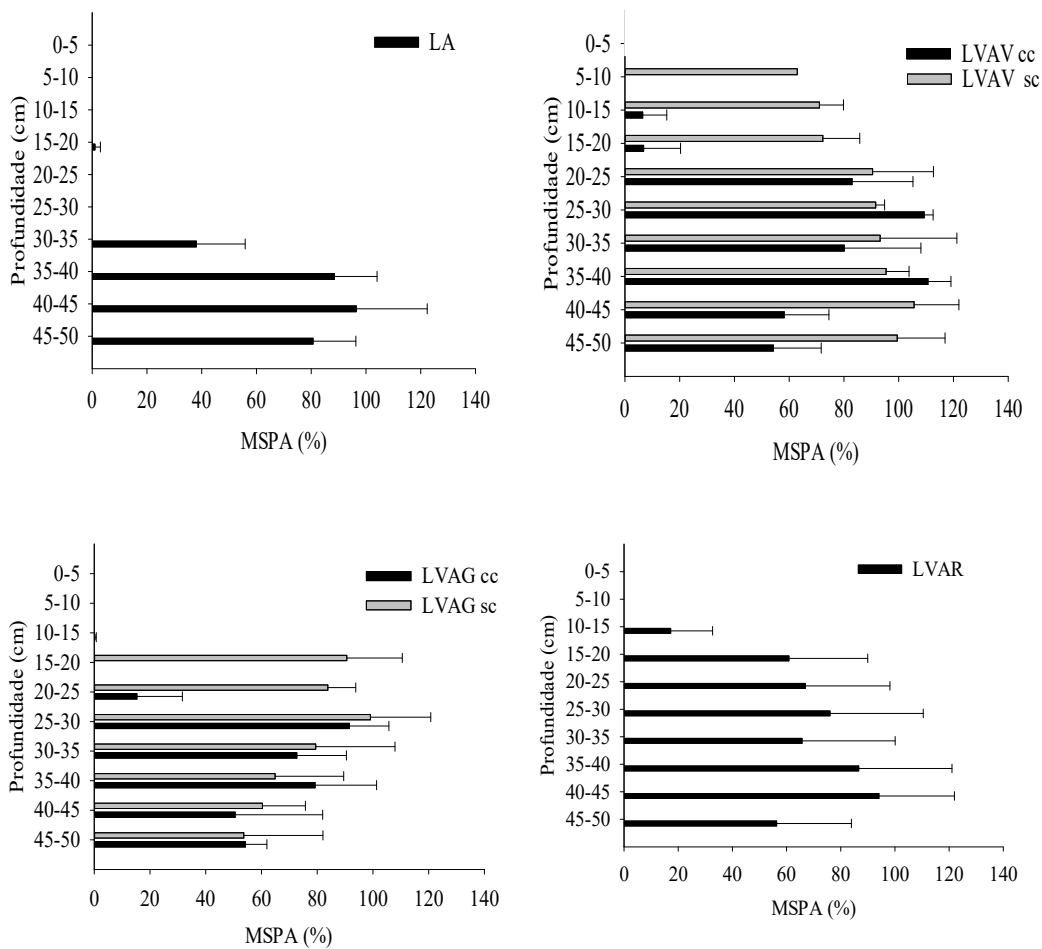


Figura 2. Matéria seca de parte aérea de plantas de beterraba em amostras coletadas em diferentes profundidades de Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem, em função de diferentes profundidades da coluna, após a aplicação de tembotrione e simulação de chuva de 60 mm.

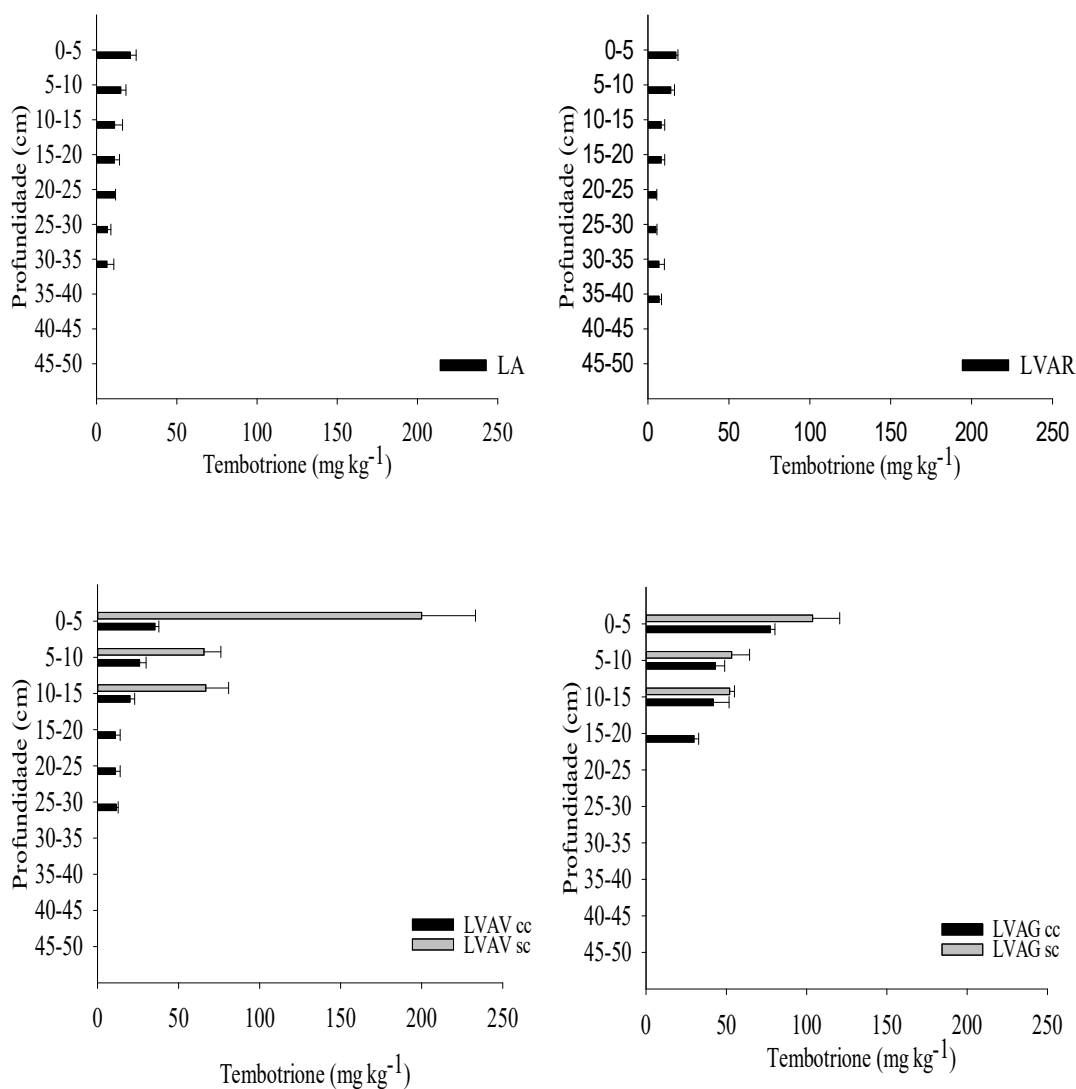


Figura 3. Concentração de tembotrione em amostras coletadas em diferentes profundidades de Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem, em função de diferentes profundidades da coluna, após a aplicação de tembotrione e simulação de chuva de 60 mm.

5.6 CONCLUSÕES

Aplicações do tembotrione em solos com altos teores de areia com argilas de baixa atividade e com baixos teores de matéria orgânica podem resultar em alto risco ambiental e redução da eficiência desse herbicida no controle das plantas daninhas. Esse risco é ainda maior em solos com valores elevados de pH. A utilização de plantas *Beta Vulgaris* foi eficiente para detectar a presença do tembotrione, em baixas doses, na solução do solo,

, podendo ser utilizada como indicadora quando não houver a disponibilidade de um cromatógrafo.

5.7 REFERÊNCIAS

Assis, E. C., Silva, A. A., D'antonino, L., Queiroz, M. E. L. R., Barbosa, L. C. 2011. Leaching of picloram in ultisol under different rainfall volumes. *Planta Daninha*, 29(4): 1129-1136.

Bollman, J. D., Boerboom, C. M., Becker, R. L., Fritz, V. A. 2008. Efficacy and tolerance to HPPD-inhibiting herbicides in sweet corn. *Weed Technology*, 22(4): 666-674.

Ferri, M. V. W., Vidal, R. A. 2003. Persistência do herbicida acetochlor em função de sistema de preparo e cobertura com palha. *Ciência Rural*, 33(3): 399-404.

Firmino, L. E., Tuffi Santos, L. D., Ferreira, F. A., Ferreira, I. R., Tiburcio, R. A. S. 2008. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. *Planta daninha*, 26(2): 395-402.

Freitas, M. A. M., Passos, A. B. R. J., Torres, L. G., Moraes, H. M. F., Rocha, P. R. R., Silva, A. A. 2014. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. *Planta Daninha*, 32(2): 385-392.

Gianelli, V. R., Bedmar, F., Costa, J. L. 2014. Persistence and sorption of imazapyr in three argentinean soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(1): 29-34..

Hiradate, S. Furubayashi, A., Uchida, N.; Fujii, Y. 2007. Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by an andosol. *Journal of Environmental Quality*, 36(1): 101-109.

Hu, Y., Liu, X. 2003. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11): 1279-1284. 2003.

Inoue, M. H., Oliveira Jr., R. S., Regitano, J. B., Tormena, C. A., Tornisielo, V. L., Constantin, J. 2003. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. *Planta Daninha*, 21(2).

Kah, M., Brown, C. D. 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Revista Environmental Contamination Toxicology*, 188(1):149-217.

Kearns, J. P., Wellborn, L. S., Summers, R. S., Knappe, D. R. U. 2014. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water research*, 62(1): 20-28.

Koskinen, W. C., Calderon, M. J., Rice, P., Cornejo, J. 2006. Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazone and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Management Science*, 62(7): 598-602.

Langenbach, T., Correia, F. V., Macrae, A., Vargas, E. A., Campos, T.M. 2008. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 43(3), 214-218

- Lindsay, W. L. 2001. Chemical equilibria in soils. New Jersey: Blackburn, 449 p.
- Liu, Y. H.; Xu, Z. Z.; Wu, X. G.; Gui, W. J.; Zhu, G. N. 2010. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3): 462-468.
- Muller, K., Deurer, M., Kawamoto, K., Kuroda, T., Subedi, S., Hi, S., Komatsu, T., Clothier, B. E. 2014. A new method to quantify how water repellency compromises soils' filtering function. *European Journal of Soil Science*, 65(3): 348-359.
- Queiroz, G. M. P., Silva, M. R., Bianco, R. J. F. 2011. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Quimica Nova*, 34(2): 190-195.
- Rocha, P. R.R., Faria, A. T., Borges, L. G. F. C., Silva, L. O. C., Silva, A. A., Ferreira, E. A. 2013. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, 31(1): 231-238.
- Silva, A. A., Silva, J. F. 2007. (Editores). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa, MG. Ed. UFV, 367p.
- Sindag – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 02/01/2016.
- Skinner, J. A., Lewis, K. A., Bardon, K. S., Tucker, P., Catt, J. A., Chambers, B. J. 1997. An overview of the environmental impact of agriculture in the U.K. *Journal Environmental Management*, 50(1): 111-128.
- Spadotto, C. A., Hornsby, A. G. 2003. Soil sorption of acidic pesticides: modeling pH effects. *Journal of Environmental Quality*, 32(3): 949-956.
- Stipičević, S., Sekovanić, L., Drevenkar, V. 2014. Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. *Applied Clay Science*, 89 (1): 56-62.
- Tarara, G., Filege, R., Desmarteau, D., Kley, C., Peters, B. 2009. Environmental fate of Tembotrione. *Bayer Crop Science Journal*, 62(1).
- Tavares, A. Morais, S., Paíga, P., Delerue-Matos, C. 2005. Determination of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(2):477-484.
- Vivian, R., Queiroz, M. E. L. R., Jakelaitis, A., Guimarães, A. A. Reis, M. R. Carneiro, P. M., Silva, A. A. 2007. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 25(1): 111-124.
- Waddington, M. A., Young, B. G. 2006. Interactions of herbicides and adjuvants with AE 0172747 on post emergence grass control. *Weed Science*, 61(4): 108-115.
- Włodarczyk, M. 2014. Influence of formulation on mobility of metazachlor in soil. *Environmental monitoring and assessment*, 186(6): 3503-3509.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi avaliado o comportamento do tembotrione (sorção, dessorção, potencial de lixiviação e meia-vida) em solos de diversas regiões brasileiras cultivados com milho. Os locais de coletas e as amostras foram: Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG, Viçosa-MG e Gurupi-TO, Latossolo Amarelo de Sooretama-ES e um Organossolo coletado em Venda Nova do Imigrante-ES. Para essas avaliações, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), fazendo em alguns casos a confirmação dos resultados utilizando-se métodos biológicos. Os resultados mostraram que a sorção, dessorção e lixiviação e meia-vida do tembotrione nesses solos estão relacionados aos teores de matéria orgânica, argila e pH do solo. Isso confirma a necessidade de estudos sobre o comportamento desse herbicida no solo para se garantir a sustentabilidade de cultivos quando utilizado na cultura do milho.

Solos com maiores teores de matéria orgânica favoreceram a sorção do tembotrione. Nestes solos a meia-vida do herbicida será maior e ocorrerá menor lixiviação do tembotrione, havendo nesses casos maior risco nos cultivos de culturas sensíveis a esse herbicida em sucessão ao milho. Ao contrário nos solos com baixo teor de matéria orgânica e de textura arenosa, além de maiores valores de pH, haverá maior risco de lixiviação e maior probabilidade da contaminação do perfil do solo e de águas subterrâneas.

Os resultados desta pesquisa evidenciam a importância da continuidade dos trabalhos nessa linha, envolvendo os diversos herbicidas em uso no Brasil, visando à formação de recursos humanos qualificados e resultados que serão ferramentas indispensáveis para uma agricultura sustentável.

7. APÊNDICES

APÊNDICE A-VALIDAÇÃO

O método de extração e análise do tembotrione modificado foi validado para as principais figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão, de acordo com as recomendações do INMETRO (2003) e ANVISA (2003).

A seletividade foi validada por meio da comparação de análises dos cromatogramas dos extratos obtidos dos solos isentos do tembotrione e fortificados com esse herbicida na dose de 2 mg kg^{-1} de solo. A seletividade do método utilizado fica evidente nos cromatogramas obtidos dos extratos dos solos (Figuras A1, A2, A3, A4, A5 e A6). Nestes não foi observada a presença de picos interferentes para o tempo de retenção do tembotrione, o qual foi de aproximadamente 5,7 min.

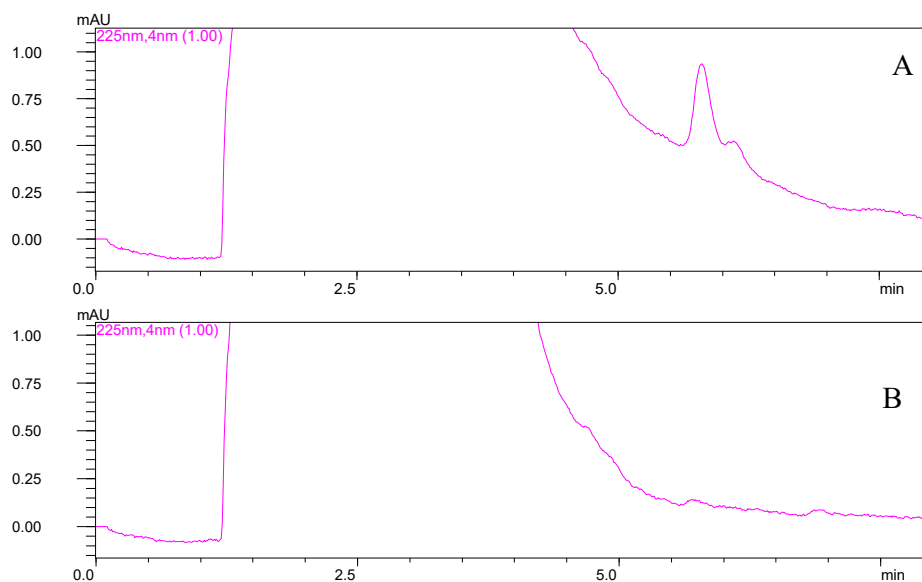


Figura A1 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES, fortificado com tembotrione na concentração de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo; (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

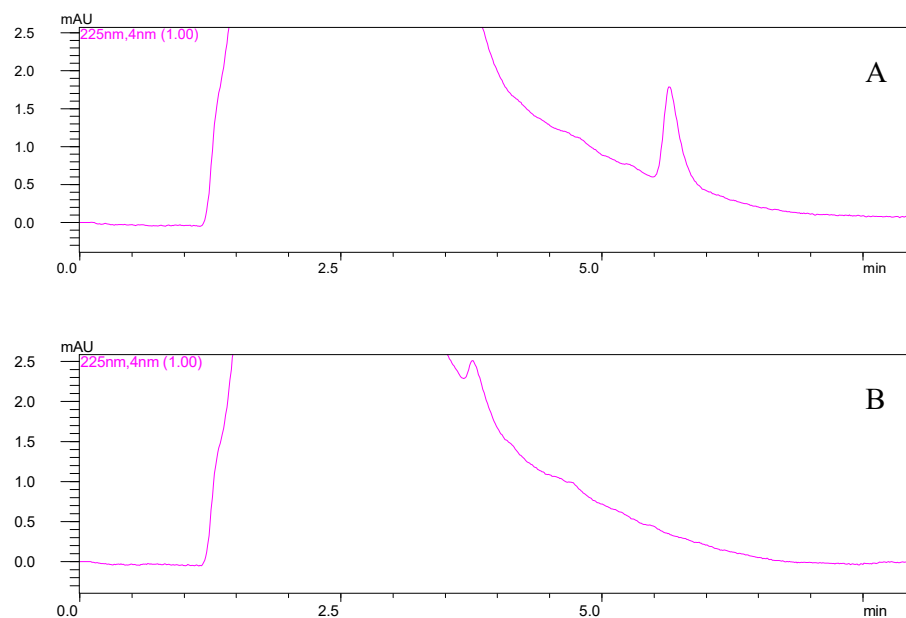


Figura A2 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG, fortificado com tembotrione na concentração de 2,0 mg kg⁻¹ de solo; (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

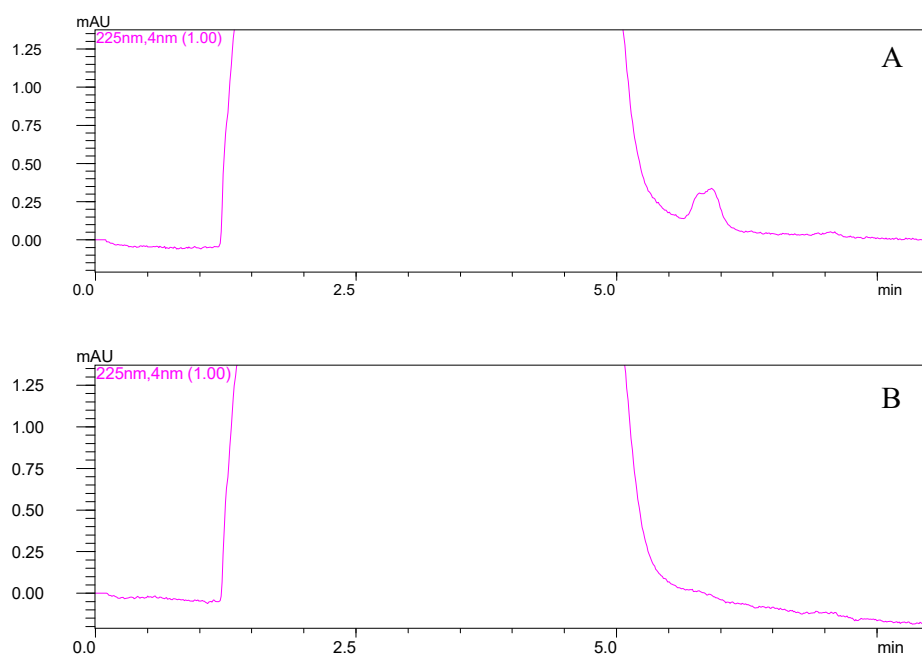


Figura A3 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa após calagem, fortificado com tembotrione na concentração de 2,0

mg kg⁻¹ do solo; (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

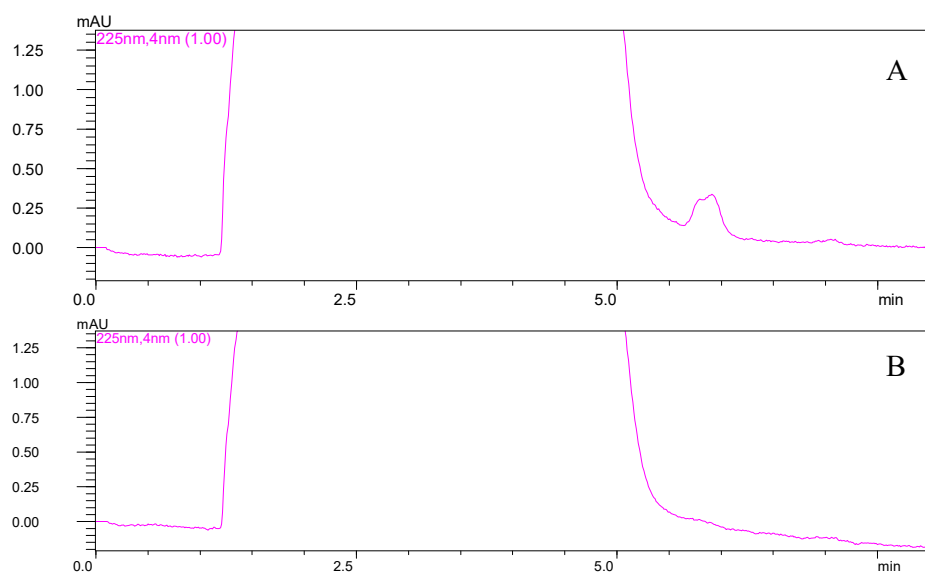


Figura A4 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do Município de Viçosa-MG fortificado com tembotrione na concentração de 2,0 mg kg⁻¹ do solo; (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

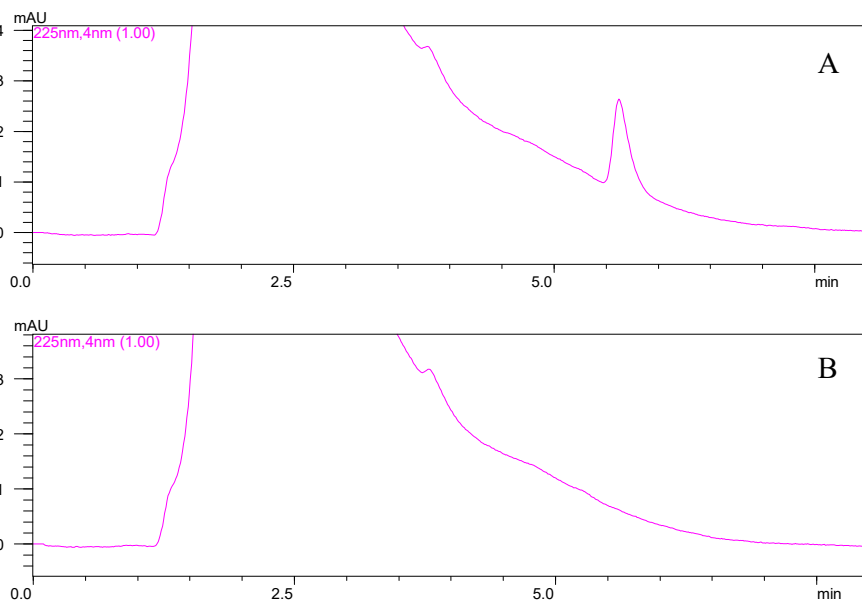


Figura A5 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do Município de Gurupi-TO após calagem fortificado com tembotrione na dose de 2,0 mg

kg⁻¹ do solo (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

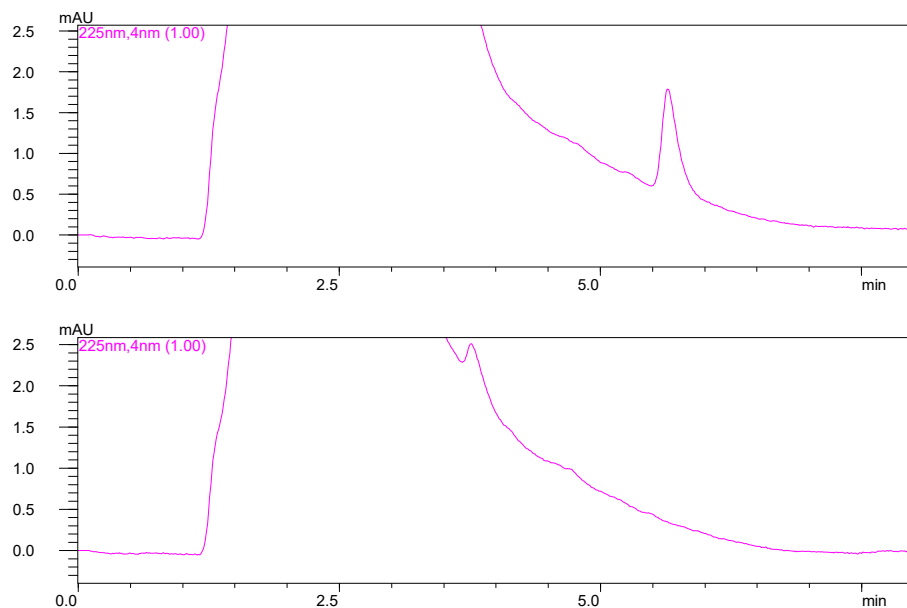


Figura A6 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do Município de Gurupi-TO fortificado com tembotrione na concentração de 2,0 mg kg⁻¹ do solo; (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tembotrione = 5,7 minutos.

A linearidade do aparelho foi avaliada antes da linearidade do método proposto. Para isso injetaram-se soluções contendo o tembotrione nas concentrações de 7,5 a 3.000 µg L⁻¹ em metanol. Com as áreas obtidas, foram construídas para cada concentração uma curva analítica com coeficientes de correlação de 0,99 (Figura A7). A linearidade é a capacidade de o método fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto em análise, dentro da faixa de estudo (Ribani et al., 2004).

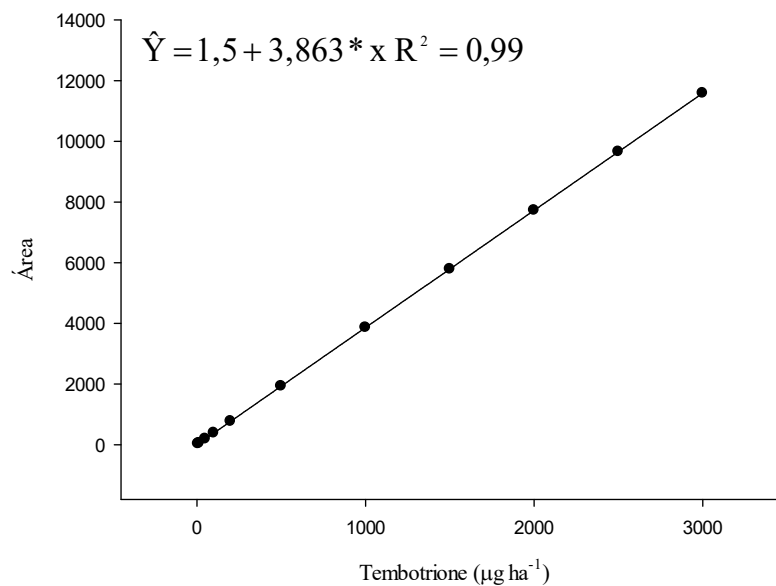


Figura A7 - Linearidade do tembotrione em metanol.

Posteriormente, foram fortificadas amostras dos seis solos em concentrações crescentes e equidistantes e estas submetidas ao método de extração. Os extratos obtidos foram injetados e, com as áreas encontradas, foram plotadas as curvas analíticas do método para cada solo (Figuras A8). Os coeficientes de correlação observados em todos os solos foram maiores que 0,99 e atendem às normas da ANVISA (2003); INMETRO (2003) e Ribani et al. (2004), os quais recomendam que, para se obter ajuste ideal dos dados de linearidade, esses devem apresentar coeficiente de correlação maior que 0,90.

Os parâmetros limite de detecção (LD) que é a "concentração mínima da substância de interesse possível de ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão", dado em função de três vezes o ruído, e limite de quantificação (LQ) que é a "concentração mínima da substância de interesse possível de ser quantificada com exatidão", dado em função de 10 vezes o ruído do aparelho (Tabela A1), foram determinados pela relação entre a estimativa do desvio-padrão da resposta do branco e a inclinação da curva analítica segundo Ribani et al. (2004).

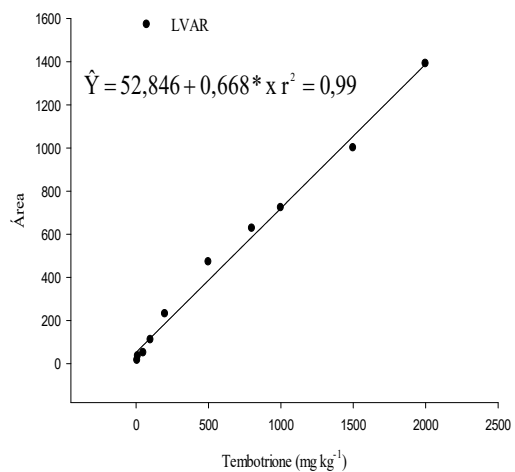
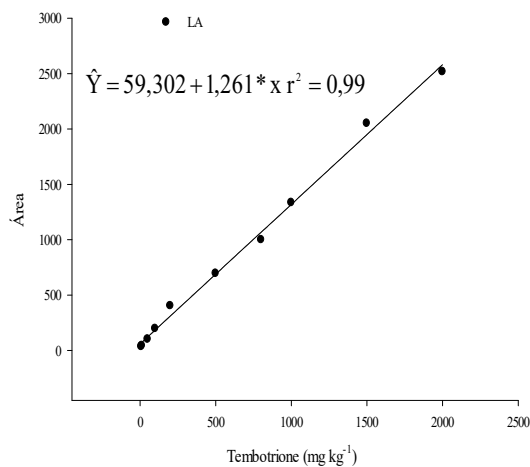
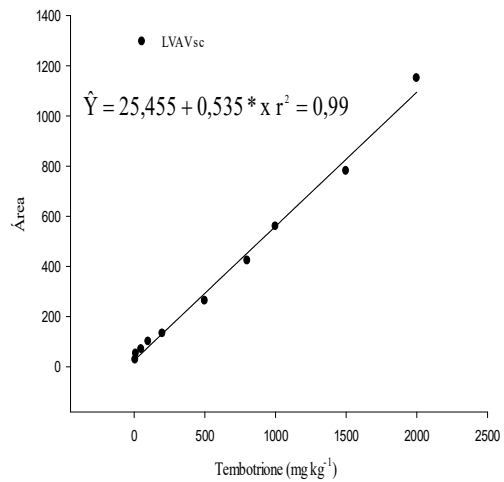
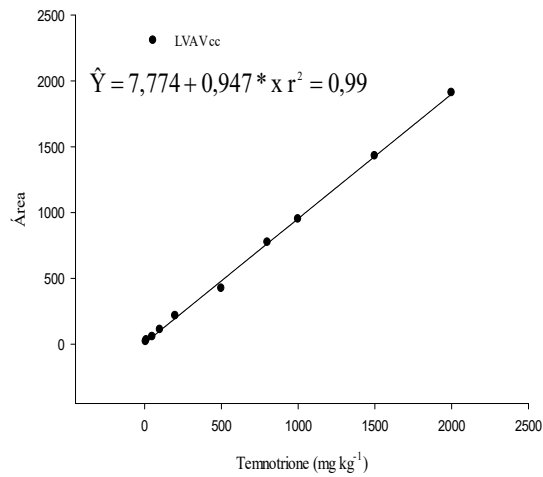
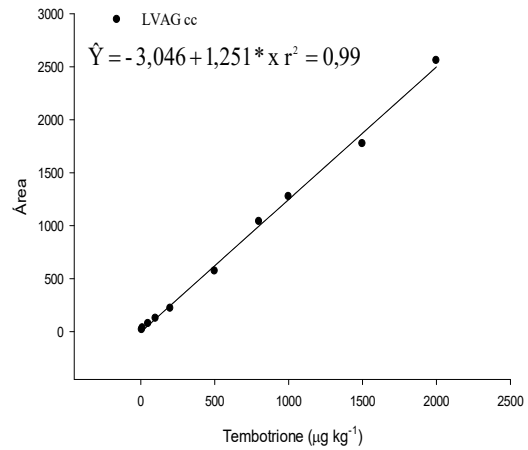
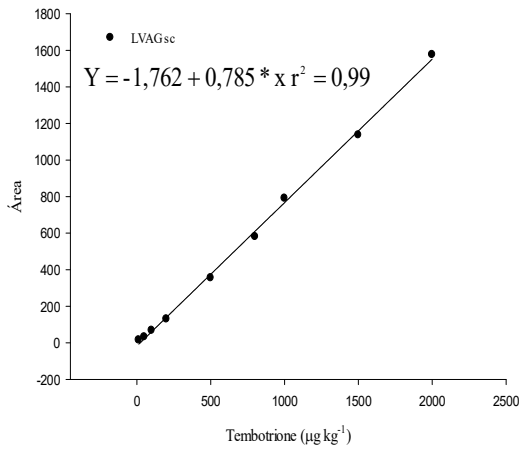


Figura A8 - Linearidade do método de análise do tembotrione utilizado em um Latossolo Amarelo de Sooretama-ES (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG (LVAR), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) com e sem calagem e Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG) com e sem calagem.

Tabela A1 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do tembotrione ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de solo) utilizando o método proposto

Solos	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
LA ¹	1,93	5,85
LVAR ²	1,56	4,75
LVAG cc ³	1,52	4,60
LVAG sc ⁴	3,57	11,9
LVAV cc ⁵	1,72	5,21
LVAV sc ⁶	3,90	11,82

¹/Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ²/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ³/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ⁴/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ⁵/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ⁶/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

A precisão do método avalia a dispersão entre as repetições de ensaios em uma mesma amostra realizados de forma independente (INMETRO, 2003). A avaliação desse parâmetro foi feita em dois níveis: repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade é a concordância entre resultados de análises realizadas por um mesmo analista utilizando a mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo (ANVISA, 2003). Para determinação quantitativa desse parâmetro, em termos de dispersão dos resultados, determinou-se o coeficiente de variação em sete repetições (INMETRO, 2003). Para isso, foi utilizada a concentração do extrato de duas vezes o limite de quantificação determinado do método em cada solo. Nos solos (Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG, Latossolo Vermelho-Amarelo de Rio Paranaíba-MG, Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO e Latossolo Amarelo de Sooretama-ES) são aceitos valores, para coeficiente de variação (CV), inferiores a 20% de amostras complexas (Ribani, 2004); dessa forma, o método proposto possui boa repetitividade (Tabela A2).

Tabela A2 - Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (CV%) obtidos após sete extrações do tembotrione, em amostras dos solos fortificados

Solos	% R	CV (%)
LA ¹	93,00	5,14
LVAR ²	96,00	3,14
LVAG cc ³	104,00	6,38
LVAG sc ⁴	102,00	5,38
LVAV cc ⁵	109,00	10,3
LVAV sc ⁶	84,7	4,0

¹/Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ²/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ³/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ⁴/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ⁵/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ⁶/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

A precisão intermediária indica as variações em laboratório, como diferentes dias, analistas, equipamentos ou a combinação destes (Ribani, 2004). Sendo determinada através das porcentagens de recuperação do herbicida em cada solo. O coeficiente de variação (CV) em três dias (1º, 7º e 14º dia), na concentração de duas vezes o limite de quantificação nos solos o CV(%) é inferior a 20%, com boa precisão intermediária do método (Tabela A3).

Tabela A3 - Porcentagens de extração do tembotrione, desvio-padrão e coeficientes de variação (CV%) obtidos após análise em 1, 7 e 14 dias

Solo	1º dia	7º dia	14º dia	CV (%)
	% R	% R	% R	
LA ¹	93,00±4,9	95,00±5,9	91,00±6,9	2,15
LVAR ²	96,00±3,5	99,00±4,5	94,00±1,5	2,62
LVAG cc ³	104,00±4,9	109,00±3,9	107,00±6,9	2,35
LVAG sc ⁴	102,00±5,5	106,00±6,5	109,00±4,5	3,31
LVAV cc ⁵	109,00±10,2	105,00±11,2	101,00±8,2	3,81
LVAV sc ⁶	84,7±4,0	87,7±3,0	82,7±2,5	2,97

¹/Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ²/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ³/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ⁴/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ⁵/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ⁶/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

A exatidão representa a proximidade dos resultados obtidos em relação ao valor verdadeiro (ANVISA, 2003). Dessa forma, utilizaram-se ensaios de recuperação (%R), definida como a quantidade de substância de interesse adicionada à matriz, que é extraída e passível de ser analisada (INMETRO, 2003). Os ensaios de recuperação foram realizados com concentrações finais dos extratos de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação (Tabela A4).

Os intervalos de recuperação podem variar de 70 a 120%, e o coeficiente de variação pode ser inferior a 20%. Assim, os resultados obtidos estão de acordo com o especificado para os valores de exatidão.

Tabela A4 – Valores da porcentagem de recuperação e coeficiente de variação do método utilizado nas concentrações de 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação

Solos		Concentrações					
LA ¹	7,5 µg L ⁻¹		12,5 µg L ⁻¹		50,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	93,5	3,49	95,0	3,17	96,0	2,44	
LVAR ²	7,5 µg L ⁻¹		12,5 µg L ⁻¹		50,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	96,0	4,62	97,0	4,87	100,75	1,13	
LVAG cc ³	7,5 µg L ⁻¹		12,5 µg L ⁻¹		50,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	104,6	3,89	105,0	7,34	106,54	5,89	
LVAG sc ⁴	12,5 µg L ⁻¹		25,0 µg L ⁻¹		100,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	104,78	4,12	106,12	4,12	101,00	1,96	
LVAV cc ⁵	7,5 µg L ⁻¹		12,5 µg L ⁻¹		50,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	105,5	4,0	105,2	4,5	103,00	2,90	
LVAV sc ⁶	12,5 µg L ⁻¹		25,0 µg L ⁻¹		100,0 µg L ⁻¹		
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)	
	86,00	3,0	87,5	3,5	88,1	3,90	

¹/Latossolo Amarelo do município de Sooretama-ES; ²/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Rio Paranaíba-MG; ³/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO após calagem; ⁴/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; ⁵/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG após calagem; ⁶/ Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG.

6.1.1 Referências

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

Brito, N. M., Amarante Jr., O. P., Polese, L., Ribeiro, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13,p. 129-146, 2003.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

Ribani, M., Bottoli, C. B. G., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.