

ANA CLAUDIA LANGARO

**SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM LATOSSOLO
VERMELHO-AMARELO APLICADO DE FORMA ISOLADA E EM
MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE**

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
2018

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

T

L269s
2018

Langaro, Ana Claudia, 1989-

Sorção e lixiviação do Sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de Glyphosate / Ana Claudia Langaro. – Viçosa, MG, 2018.

vii, 86f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Uso. 2. Solos - Efeito de herbicida. 3. Lixiviação. 4. Sorção. 5. Impacto ambiental. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Fitotecnia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. II. Título.

CDD 22 ed. 631.4

ANA CLAUDIA LANGARO

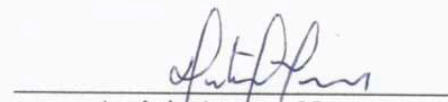
**SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM LATOSSOLO
VERMELHO-AMARELO APLICADO DE FORMA ISOLADA E EM
MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE**

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: 23 de fevereiro de 2018.



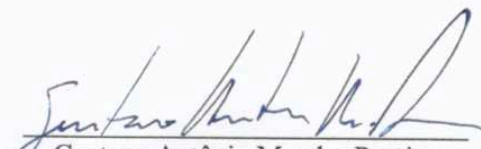
Silvério de Paiva Freitas



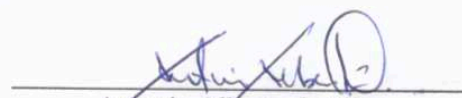
Antônio Augusto Neves



Renata Pereira Lopes Moreira



Gustavo Antônio Mendes Pereira



Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por ter me proporcionado força e coragem durante o transcorrer desta etapa.

Aos meus pais e meu irmão, os responsáveis pela formação de meu caráter e personalidade, que sempre estiveram ao meu lado e com muito carinho, amor e confiança não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao Professor Antonio Alberto da Silva, pela orientação, pelos ensinamentos, paciência, amizade, confiança, conselhos, disponibilidade, e por não ter medido esforços para ajudar-me na garantia do bom andamento da pesquisa.

Aos demais professores do programa Francisco Claudio Lopes de Freitas, Lino Roberto Ferreira e Leonardo D'Antonino apoio e incentivo durante a realização do doutorado.

A professora Nilda Roma Burgos, da University of Arkansas, pela oportunidade oferecida e pelos ensinamentos.

A Universidade Federal de Viçosa pela infraestrutura disponibilizada para a condução dos experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia pela oportunidade de realização do curso e aos professores que contribuíram para minha formação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de Doutorado Sanduíche.

Aos meus colegas, estagiários e amigos do grupo de Manejo Integrado de Plantas Daninhas da UFV pela amizade, incentivo, auxílio na execução dos trabalhos e pelos momentos de convívio.

Ao pós doutorando Gustavo Antônio Mendes Pereira, pela amizade, conversas, ensinamentos, discussões e conselhos.

Ao estudante de graduação e estagiário do MIPD, João Pedro Ambrosio Barros, pelo auxílio na execução dos experimentos e pela responsabilidade assumida durante meu estágio de Doutorado Sanduíche.

A todos os que contribuíram para a realização deste trabalho: Obrigada!

BIOGRAFIA

ANA CLAUDIA LANGARO, filha de Gilberto Langaro e Maria Inês Dametto Langaro, nasceu em 10 de maio de 1989, no município de Tapejara, Rio Grande do Sul, Brasil.

Em dezembro de 2006, concluiu o Ensino Médio na Escola Estadual de Ensino Médio e Fundamental Marquês de Maricá, Vila Lângaro – RS. Em setembro de 2012, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS. Em março de 2013, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade na Universidade Federal de Pelotas, concluindo-o em fevereiro de 2015. No mesmo ano ingressou no Doutorado no programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 23 de fevereiro de 2018.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO GERAL	1
Sorção e dessorção do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate	11
INTRODUÇÃO	13
MATERIAL E MÉTODOS.....	15
Reagentes	15
Local e Amostras de Solo.....	15
Determinação do tempo de equilíbrio	16
Cinética de sorção	17
Cinética de dessorção	17
Quantificação e condições cromatográficas	17
Validação.....	18
RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
LITERATURA CITADA.....	26
Estimativa da sorção do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com glyphosate pelo método biológico	30
INTRODUÇÃO	32
MATERIAL E MÉTODOS.....	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
Quantificação da lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate utilizando método cromatográfico	48
INTRODUÇÃO	50
MATERIAL E MÉTODOS.....	51
Local e amostras de solo	51
Delineamento experimental.....	52
Preparo das colunas	52
Aplicação dos herbicidas e simulação da chuva.....	52
Método de extração do sulfentrazone.....	53
Condições cromatográficas	53
Validação do método de extração.....	54

Seletividade	54
Linearidade.....	54
Limites de detecção e quantificação	55
Exatidão	55
Precisão	55
Análise dos Resultados.....	56
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
Seletividade	56
Linearidade.....	57
Limites de Detecção e Quantificação	60
Exatidão	60
Precisão	61
Lixiviação.....	63
LITERATURA CITADA.....	67
Estimativa da lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate por método biológico	70
MATERIAL E MÉTODOS.....	74
Local e amostras de solo	74
Delineamento experimental.....	74
Preparo das colunas	75
Aplicação dos herbicidas e simulação da chuva.....	75
Cultivo da planta indicadora.....	75
Análise dos Resultados.....	76
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
CONSIDERAÇÕES FINAIS	86

RESUMO

LANGARO, Ana Claudia, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Sorção e lixiviação do Sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de Glyphosate.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

A mistura do glyphosate com o sulfentrazone tem sido uma prática muito utilizada no Brasil para evitar a seleção de biótipos e controle de espécies de plantas daninhas resistentes a esse herbicida. Todavia, quando se misturam moléculas químicas podem ocorrer interações. Estas podem afetar o comportamento das moléculas dos herbicidas no ambiente, como a sorção e lixiviação. Vários estudos têm mostrado que a dinâmica do sulfentrazone depende das características físicas e químicas do solo, no entanto, pouco se sabe sobre a influência da mistura com glyphosate, em relação a sorção e lixiviação do herbicida. Nesta pesquisa foram avaliadas a sorção e lixiviação do sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo quando aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. As estimativas da sorção e da lixiviação foram realizadas utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ensaios biológicos. Para estimar a sorção, utilizou-se doses crescentes do sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com três formulações de glyphosate. Para estimar o potencial de lixiviação do sulfentrazone, colunas de PVC preenchidas com amostras do solo, foram submetidas a aplicação deste herbicida de forma isolada e misturas, seguido da simulação de chuva de 60 mm no topo das colunas. Amostras do solo foram coletadas a cada 5 cm da coluna, as quais foram submetidas a extração e quantificação do sulfentrazone por CLAE e cultivada a planta indicadora (*Sorghum bicolor*). Observou-se alteração na sorção e no potencial de lixiviação do sulfentrazone quando aplicado em mistura com glyphosate. Maior sorção foi observada quando aplicado sulfentrazone em mistura com Roundup Ultra[®], tanto pelo método químico quanto pelo biológico. Em contrapartida, a mistura com Roundup Ready[®] aumenta o potencial de lixiviação do sulfentrazone. Conclui-se que a associação de sulfentrazone com glyphosate altera a sorção e dessorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo, independente da formulação utilizada. Além disso, pode-se concluir que a utilização de glyphosate altera o potencial de lixiviação do sulfentrazone e por isso deve-se ter cautela ao recomendar a mistura para o uso no controle de plantas daninhas.

ABSTRACT

LANGARO, Ana Claudia, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Sorption and leaching of Sulfentrazone in Red-Yellow Latosol applied alone and mixed with Glyphosate formulations.** Adviser: Antonio Alberto da Silva.

The mixture of glyphosate with sulfentrazone has been widely used in Brazil to avoid the selection of biotypes and control weed species resistant to this herbicide. However, when chemical molecules are mixed, interactions may occur. These may affect the behavior of the herbicide molecules in the environment, such as sorption and leaching. Several studies have shown that the dynamics of sulfentrazone depends on the physical and chemical characteristics of the soil, however, little is known about the influence of the mixture with glyphosate in relation to sorption and herbicide leaching. In this research the sorption and leaching of sulfentrazone in Red-Yellow Latosol when applied in isolation and mixed with glyphosate formulations were evaluated. Estimates of sorption and leaching were performed using high-performance liquid chromatography (HPLC) and biological assays. To estimate sorption, increasing doses of sulfentrazone applied in isolation and in admixture with three formulations of glyphosate were used. To estimate the sulfentrazone leaching potential, PVC columns filled with soil samples were submitted to the application of this herbicide in isolation and mixtures, followed by the simulation of rainfall of 60 mm at the top of the columns. Soil samples were collected every 5 cm of the column, which were subjected to extraction and quantification of sulfentrazone by HPLC and cultivated the indicator plant (*Sorghum bicolor*). Changes in sorption and sulfentrazone leaching potential were observed when applied in a mixture with glyphosate. Higher sorption was observed when sulfentrazone was applied in combination with Roundup Ultra[®], both by chemical and biological methods. In contrast, mixing with Roundup Ready[®] increases the sulfentrazone leaching potential. It is concluded that the association of sulfentrazone with glyphosate alters the sorption and desorption of sulfentrazone in the Red-Yellow Latosol, regardless of the formulation used. In addition, it can be concluded that the use of glyphosate alters the leaching potential of sulfentrazone and caution should therefore be exercised when recommending the mixture for use in weed control.

INTRODUÇÃO GERAL

A utilização de herbicidas com longo período residual é uma prática rotineira, principalmente em culturas que não proporcionam a cobertura rápida do solo e, por isso, estão sujeitas a longos períodos de interferência das plantas daninhas. Para recomendações seguras desses produtos, do ponto de vista técnico e ambiental (alta eficiência de controle plantas daninhas, ausência de intoxicação da cultura e de contaminação do solo e água), é necessário conhecer as interações dos herbicidas com características químicas e físicas do solo (Silva et al., 2013), já que, a utilização incorreta tem aumentado os riscos de contaminação do meio ambiente.

A elevada utilização de herbicidas pode ser explicada pela presença constante das plantas daninhas nas lavouras, as quais, se não controladas na época adequada, podem causar perdas elevadas ou até mesmo totais na produtividade das culturas, devido à competição por água, luz e nutrientes (Silva et al., 2013).

Para o controle dessas plantas, cada vez mais tem sido utilizado o método químico, muitas vezes empregando-se a mistura em tanque. Essa prática não é prevista na legislação brasileira, mas é muito praticada pelos agricultores e pode gerar economia na aplicação e maior efetividade no controle (Gazziero, 2015). Além disso, a seleção de biótipos de espécies de plantas daninhas resistentes ao glyphosate tem aumentado a necessidade de sua utilização em mistura com outros herbicidas, como o sulfentrazone. Todavia, quando se misturam moléculas químicas podem ocorrer interações, e estas, podem afetar o comportamento dessas moléculas no ambiente.

Ao mesmo tempo em que se busca maximizar o controle das plantas daninhas faz-se necessário conhecer a sorção, a mobilidade e a persistência de um agrotóxico no solo. Esses processos são importantes parâmetros que podem ser usados para avaliar o potencial de risco na contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Silva et al., 2010) e auxiliam na prevenção dos prejuízos ambientais e na predição da dinâmica e potencial residual a culturas em sucessão. Isto é necessário, pois a aplicação intensiva de herbicidas em solos cuja capacidade de sorção seja baixa pode resultar em danos produtivos às culturas posteriormente instaladas, assim como, favorecer a contaminação de reservas de água (Silva et al., 2012). Além disso, 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 (Bakouri et al., 2010).

Herbicidas que apresentam longo residual no solo, como o sulfentrazone, quando aplicados sem o conhecimento de suas interações com o ambiente, podem danificar a cultura tratada ou não ser eficientes no controle das plantas daninhas, além de contaminarem o solo e as águas superficiais e subterrâneas. Isso ocorre porque, independentemente de o herbicida ser aplicado em pré ou pós-emergência das plantas daninhas, o seu destino final geralmente é o solo (Law, 2001). Estima-se que 60 a 70% do total de agrotóxicos aplicados nos campos agrícolas não atingem o alvo de interesse e, de forma direta ou indireta, atingem o solo – principal receptor e acumulador desses compostos (Law, 2001).

Quando o herbicida atinge o solo ocorrem processos de redistribuição e degradação. O tempo necessário para esses processos podem ser extremamente curtos, como o que ocorre com algumas moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos, no caso de compostos altamente persistentes (Filizola et al., 2002). Quando uma molécula de herbicida entra em contato com o solo, ela estará sujeita a processos físicos, químicos e biológicos que podem resultar na sorção da molécula pelos coloides do solo, na absorção dessas pelas plantas e microrganismos. Essas moléculas podem ainda, ser degradadas ou lixiviadas para camadas mais profundas (Havens et al., 1995; Prata; Lavorenti, 2000 e Oliveira JR.; Regitano, 2009). Rocha et al. (2013) pressupõem que a absorção dos herbicidas pelas plantas, a eficácia no controle das plantas daninhas e a movimentação no solo, dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção.

Sorção refere-se a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. As forças responsáveis pelas reações e sorção dos herbicidas no solo incluem as forças físicas como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (Silva et al., 2013). Normalmente quanto maior for a sorção do herbicida pelos coloides do solo menor será a sua degradação e mobilidade no solo. Os processos de sorção e dessorção dos herbicidas são dependentes das propriedades físicas e químicas destes como acidez e basicidade da molécula (pKa ou pKb), solubilidade em

água, distribuição de carga nos cátions orgânicos, entre outras (Queiroz; Lanças, 1997).

A sorção dos herbicidas no solo normalmente é estudada por meio da estimativa de coeficientes. O coeficiente de sorção (K_d) pode ser estimado pela relação $K_d=C_s/C_e$, onde C_s e C_e representam, respectivamente, as concentrações de herbicida sorvido ao solo e a concentração que permanece em solução após o período de equilíbrio. Porém, este coeficiente (K_d) pode não ser suficientemente exato para descrever a sorção de um agrotóxico em uma faixa mais ampla de concentrações (Silva et al., 2013). As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas. A isoterma mais utilizada para descrever esse fenômeno é a de Freundlich que se constitui de um ajuste empírico que produz os coeficientes K_f e $1/n$. O coeficiente de Freundlich (K_f) representa a intensidade da sorção, enquanto que $1/n$ leva em conta a não linearidade da isoterma (Oliveira Jr, 2002).

Segundo Silva et al. (2013), o processo inverso à sorção é a dessorção. A dessorção representa a liberação da molécula do herbicida anteriormente sorvida. A intensidade que ocorre este fenômeno reflete o grau de reversibilidade do processo sorativo, podendo, em alguns casos, haver altíssima dessorção do herbicida. Quando a sorção é praticamente irreversível e não ocorre retorno do herbicida à solução do solo, ocorre um fenômeno denominado histerese (H).

Outro processo ao qual o herbicida está sujeito é o transporte. O transporte pode ocorrer através da lixiviação, escoamento superficial e volatilização. A lixiviação refere-se ao movimento descendente da molécula em solução ao longo do perfil do solo e está vinculado ao processo de sorção. Ambos dependem das características físico-químicas do herbicida e das características e propriedades do solo (Inoue, 2003). Em condições normais, a quantidade do herbicida que é lixiviado para camadas mais profundas do solo varia de 0,1 a 1% do total aplicado, mas, em determinadas circunstâncias, esse percentual pode ser muito elevado (Carter, 2000). A lixiviação excessiva além de reduzir a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, pode permitir que o herbicida atinja e contamine águas sub superficiais e subterrâneas tendo como consequência sério impacto ambiental (Inoue et al., 2003).

A retenção diferencial pelos coloides do solo promove variabilidade no potencial de lixiviação do herbicida no perfil do solo (Oliveira Jr; Bringhenti, 2001). Portanto, estudos correlacionando a retenção do herbicida pelos coloides do solo com a sua lixiviação são essenciais para o monitoramento ambiental dos herbicidas nos diferentes tipos de solos. Para isso, o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos que visem a identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas nos diferentes tipos de solos são necessários.

Dentre os herbicidas que possuem longa meia-vida no solo e vem sendo aplicado em grandes áreas no Brasil se destaca o sulfentrazone. Este pertence ao grupo das triazolonas e atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), a qual é responsável pela oxidação do protoporfirinogênio IX a protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (Silva et al., 2013). Ao inibir a enzima PROTOX, localizada nos cloroplastos, o sulfentrazone reduz a síntese das clorofilas, uma vez que essa enzima é a precursora das reações que transformam protoporfirinogênio IX em protoporfirina IX, e estes compostos são responsáveis pela formação das clorofilas. Com isso, ocorre o acúmulo de protoporfirinogênio IX e saída deste para o citoplasma, onde é oxidado formando a protoporfirina IX (Silva et al., 2013), que por sua vez interage com oxigênio e luz, formando oxigênio “singlet”, uma espécie reativa de oxigênio (ROS), que desencadeia processos oxidativos como a peroxidação de lipídios das membranas (Tripathy et al., 2007).

O sulfentrazone é utilizado em aplicação em pré-emergência das plantas daninhas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja e em pós-emergência das plantas infestantes na cultura da soja. Caracteriza-se por possuir baixa dissociação em água, comportando-se como ácido fraco ($pK_a = 6,56$), e sua solubilidade aumenta com o aumento do pH ($pH 6,0 = 110 \text{ mg L}^{-1}$; $pH 7,5 = 1600 \text{ mg L}^{-1}$), encontrando-se predominantemente na solução do solo na forma não-ionizada (FMC CORP, 1995). Apresenta meia-vida estimada no solo ($t_{1/2}$) entre 110 e 280 dias, variando de acordo com as condições edafoclimáticas locais (Werlang, 2005), sendo a atividade microbiológica seu mecanismo inicial de degradação (Vivian et al., 2006).

Nos últimos anos, esse herbicida vem sendo muito utilizado no Brasil nas culturas da cana-de-açúcar, soja e em áreas de reflorestamento (Melo et al., 2010; Blanco et al., 2010). A persistência desse herbicida aplicado em solo cultivado com

soja foi determinada em 376 dias após a aplicação (DAA) de 0,6 kg ha⁻¹, e quando aplicado 1,20 kg ha⁻¹, a persistência foi superior a 539 DAA (Blanco; Velini, 2005). Em solo cultivado com cana-de-açúcar, a persistência do sulfentrazone foi de 601 DAA na dose de 0,6 kg ha⁻¹ e 704 DAA na dose de 1,20 kg ha⁻¹ (Blanco et al., 2010). Sua meia-vida (t_{1/2}) no solo foi estimada entre 34 e 116 dias em solos do Mato Grosso (Brum et al., 2013). Além de persistente, o sulfentrazone é classificado como móvel e tem alto potencial de lixiviação (Paraíba et al., 2003; Martinez et al., 2008).

O glyphosate é caracterizado como um ácido fraco por pertencer ao grupo das glicinas substituídas, apresenta o nome químico N-(fosfonometil) glicina, fórmula molecular C₃H₈NO₅P (MM= 169,1 g/mol) (Who, 1994). Apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e alta solubilidade em água (12 g L⁻¹ a 25 °C). Este herbicida tem um coeficiente elevado de adsorção no solo (K_d= 61 g cm⁻³), apresentando dessa forma baixa mobilidade e um coeficiente de partição octanol/água muito baixo (log K_{ow}= -2.8), o que indica baixa tendência de bioacumulação (IPCS, 1994).

Moléculas de herbicidas que se comportam como ácidos fracos, como o glyphosate, podem ser alteradas para facilitar o manuseio e aumentar a estabilidade da formulação de herbicidas. Nesse caso, o hidrogênio do grupo OH, pode tanto ser substituído por outros íons pertencentes a um sal, ou colocados para reagir com um álcool de modo a formar um éster (Nordby; Hager, 2011). Atualmente, diversas formulações de glyphosate estão disponíveis no mercado, como por exemplo: sal de isopropilamina, sal de amônio, sal diamônio, sal de potássio, sal trimetilsulfônio e sal sesquisódio.

As formulações comerciais de glyphosate geralmente contêm um sal monovalente, devido à sua alta solubilidade em água. Os sais de glyphosate desempenham uma variedade de funções importantes. Em particular, a porção de sal do produto formulado pode permitir uma maior absorção do glyphosate através da sua penetração mais efetiva na folha (Nordby; Hager, 2011). No entanto, os sais não têm impacto na atividade herbicida, uma vez que apenas o ácido parental atua no local alvo dentro da planta.

O estudo do comportamento de herbicidas no solo e no ambiente é importante para alcançar pelo menos dois objetivos principais: primeiro, conhecer os fatores do

ambiente que afetam direta ou indiretamente na eficiência no controle de plantas daninhas; segundo, entender as interações do herbicida com os componentes do solo, de forma a minimizar os possíveis efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente, devido a sua natureza exógena (Oliveira Jr, 2002).

O conhecimento dos processos de retenção, transporte e transformação do sulfentrazone 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., 2013). 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).

Até o momento, pouco se sabe sobre os efeitos da mistura de herbicidas no solo, especialmente em regiões tropicais como o Brasil. Estudos sobre o comportamento de herbicidas no solo são geralmente realizados considerando moléculas únicas. Contudo, podem existir interações possíveis de aditividade, sinergismo e antagonismo entre moléculas herbicidas numa mistura, como discutido por Bonfleur et al. (2015). Assim, estudos são necessários para avaliar o efeito de misturas de herbicidas em tanque na sorção de herbicidas sob diferentes condições climáticas e de solo. Diante disso, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a sorção e lixiviação do sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo quando aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate, visando recomendações seguras dessa tecnologia quanto a eficiência agrônoma e risco ambiental.

LITERATURA CITADA

BAKOURI, H.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; VIDAL, H. 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**, v. 101, p. 5084-5091, 2010.

BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 693-700, 2005.

BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, n. 1, p. 71-75, 2010.

BONFLEUR, E.J.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B.; LAVORENTI, A. The effects of glyphosate and atrazine mixture on soil microbial population and subsequent impacts on their fate in a tropical soil. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 226, p. 1–10, 2015.

BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 558–564, 2013.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, p. 113-122, 2000.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FMC CORPORATION. **Technical bulletin of sulfentrazone**. Philadelphia, 1995. 6 p.

GAZZIERO, D.L.P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta daninha**, v. 33, n. 1, p. 83-92, 2015.

HAVENS P. L.; SIMS, G.K.; ERHARDT-ZABIK, S. Fate of herbicides in the environment. In. SMITH I. & ALBERT E. **Handbook of weed science management systems**. New York.1995.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação de herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**. v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

IPCS – International Programme on Chemical Safety. Environmental health criteria 159: glyphosate, 1994. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc159.htm>>. Acesso em:10 jan. 2018.

LAW, S.E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during the 20th century. **Journal of Electrostatics**, v. 51-52, p. 25-42, 2001.

MARTINEZ, C. O.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 4, p. 879-888, 2008.

MELO, C. A. D.; MEDEIROS, W. N.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, G. L.; PAES, F. A. S. V.; REIS, M. R. Efeito residual de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen em três solos. **Planta Daninha**, v. 28, n. 4, p. 835-842, 2010.

NORDBY, D.E.; HAGER, A.G. Herbicide Formulations and Calculations: Active Ingredient or Acid Equivalent, a Weed Fact Sheet. In **Integrated Pest Management Handbook**; University of Illinois: Champaign, IL, USA, 2011.

OLIVEIRA Jr, R. S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. **Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, n. 2, p.9-12. 2002.

OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinamica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.& ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Vicosa, 2009. p.187-248.

OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. ; CONSTANTIN, J. ; INOUE, M. H. (Eds.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

PASSOS, A.B.R.J; FREITAS, M.A.M.; TORRES, L.G.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B, v. 48, p. 646–650, 2013.

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

PRATA F. & LAVORENTI A. Comportamento de herbicidas no solo: Influencia da materia organica. **Revista biociência**, v.6, n.2, p.17-22, jul.-dez.2000.

QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on brazilian soils. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.

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

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.), InTech, DOI: 10.5772/13571. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/herbicides-theory-and-applications/the-bioassay-technique-in-the-study-of-the-herbicide-effects>

SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.

SILVA, F. A.; LOURENCETTI, C.; DORES, E.F.G.C. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diuron e sulfato de endosulfam em um solo tropical. **Química Nova**, v. 33, p. 1457-1463, 2010.

SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A.; D'ANTONINO, L.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F.; FREITAS, F.C.L.; Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

TRIPATHY, B.C.; MOHAPATRA, A.; GUPTA, I. Impairment of the photosynthetic apparatus by oxidase stress induced by photosensitization reaction of protoporphyrin IX. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1767, n.6, p.860-868, 2007.

VIVIAN, R.; REIS, M. R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A. F.; GUIMARÃES, A. A.; SANTOS, J. B.; SILVA, A. A. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, n. 4, p. 741-750, 2006.

WERLANG R. C. **Interação herbicida ambiente no manejo integrado de plantas daninhas**. 113f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Glyphosate: Environmental Health Criteria** 159; Genebra, 1994.

Sorção e dessorção do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate

Sorption and desorption of sulfentrazone in single application and mixed with glyphosate

Resumo: A seleção de biótipos de espécies de plantas daninhas resistentes ao glyphosate tem aumentado a necessidade de sua utilização em mistura com outros herbicidas, como o sulfentrazone. Todavia, quando se misturam moléculas químicas podem ocorrer interações, e estas, podem afetar o comportamento dessas moléculas no ambiente, como a sorção e dessorção. Vários estudos têm mostrado que a dinâmica do sulfentrazone depende das características físicas e químicas do solo, no entanto, pouco se sabe sobre a influência da mistura com glyphosate, em relação a sorção e dessorção do herbicida no solo. Neste trabalho foram avaliadas a sorção e dessorção do sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate em Latossolo Vermelho-Amarelo. A análise de sorção foi realizada utilizando concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de sulfentrazone em 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ em mistura com uma concentração fixa de glyphosate de 5 mg L⁻¹. Após agitação constante por período de seis horas, o sobrenadante remanescente foi quantificado através de cromatografia líquida de alta eficiência. O tempo de equilíbrio estimado para o sulfentrazone isolado foi de 2,7 horas, enquanto que para as misturas com glyphosate foi superior a quatro horas. A equação de Freundlich ajustou-se adequadamente para explicar o processo de sorção, resultando em coeficientes de sorção variando de 1,33 a 2,32. Observou aumento tanto na sorção como dessorção do sulfentrazone quando aplicado em mistura com glyphosate. Os K_f estimados para a dessorção indicaram que não houve dificuldade no retorno do analito sorvido à solução do solo. Conclui-se que a associação de sulfentrazone com glyphosate aumenta a sorção e dessorção do sulfentrazone, independente da formulação utilizada, e por isso deve-se ter cautela ao recomendar a mistura para o uso no controle de plantas daninhas.

Palavras-chave: herbicida, solo, coeficiente de sorção, impacto ambiental

Abstract: The selection weed biotypes resistant to glyphosate has increased the need for their use in combination with other herbicides, such as sulfentrazone. However, when chemical molecules are mixed, interactions can occur, and these can affect the behavior of these molecules in the environment, such as sorption and desorption. Several studies have shown that the dynamics of sulfentrazone depends on the physical and chemical characteristics of the soil, however, little is known about the influence of the mixture with glyphosate, in relation to sorption and desorption of the herbicide in the soil. In this work the sorption and desorption of sulfentrazone applied in isolation in a mixture with glyphosate formulations in Red-Yellow Latosol was evaluated. The sorption analysis was performed using concentrations of 0.5; 1.0; 2.5; 5.0 and 10.0 mg L⁻¹ of sulfentrazone in 0.01 mol L⁻¹ of CaCl₂ in a mixture with a fixed concentration of glyphosate of 5 mg L⁻¹. After constant stirring for six hours, the remaining supernatant was quantified by high performance liquid chromatography. The method used showed good linearity and selectivity for sulfentrazone detection and quantification. The estimated equilibration time for sulfentrazone alone was 2.7 hours, whereas for mixtures with glyphosate it was longer than 4 hours. The Freundlich equation was fitted adequately to explain the sorption process, resulting in sorption coefficients ranging from 1.33 to 2.34. It observed increase in both sorption and desorption of sulfentrazone when applied in mixture with glyphosate. The Kf estimates for desorption indicated that there was no difficulty in returning the sorbed analyte to the soil solution. It is concluded that the association of sulfentrazone with glyphosate increase sorption and desorption of sulfentrazone, regardless of the formulation used, and caution should therefore be exercised when recommending the mixture for use in weed control.

Key-words: herbicide, soil, sorption coefficient, environmental impact.

INTRODUÇÃO

O manejo de plantas daninhas é uma importante prática nos sistemas de produção, pois permite alta produtividade e qualidade dos produtos agrícolas. Dentre os métodos de controle, o químico tem sido o mais usado no controle de plantas daninhas, devido à alta eficiência, baixo custo e fácil utilização. Independentemente de ser aplicado em pré ou pós-emergência das plantas daninhas, o destino final do herbicida geralmente é o solo (Law, 2001), onde o qual pode ser sorvido, lixiviado ou degradado por processos físicos, químicos ou biológicos, além de poder ser absorvido pelas plantas (Silva et al., 2013).

O herbicida, ao atingir o solo pode sofrer diversos processos de transformação, transporte e retenção. Estes processos são influenciados tanto pelas propriedades físicas e químicas do herbicida (coeficiente de partição octanol-água, constante de dissociação ácida, solubilidade, pressão de vapor, tempo de meia vida, etc.) quanto pelas do solo (pH, matéria orgânica, CTC, teor de umidade, etc.) e, também, pelas condições climáticas (Silva et al., 2013). Dentre esses processos destaca-se a sorção que consiste na retenção do herbicida pelos coloides do solo. A sorção influencia os processos de transformação (degradação química e biológica do herbicida) e, também, o transporte do herbicida que pode ocorrer por escoamento superficial, volatilização e lixiviação através do perfil do solo (Silva et al., 2013).

Os estudos do comportamento de herbicidas no solo têm como objetivo conhecer as interações entre os atributos dos solos e dos herbicidas que afetam direta ou indiretamente a eficiência de controle das plantas daninhas por esses compostos e, também, seus eventuais efeitos negativos que possam causar ao ambiente (Silva et al., 2013). O conhecimento dos processos relacionados ao comportamento ambiental de agrotóxicos é importante para avaliar riscos de contaminação, sobretudo dos recursos hídricos (Mansilha et al., 2011; Shuai et al., 2012). Para recomendações seguras desses herbicidas, do ponto de vista técnico e ambiental (alta eficiência de controle plantas daninhas, ausência de intoxicação da cultura e de contaminação do solo e água), é necessário conhecer as interações dos herbicidas com características químicas e físicas do solo (Silva et al., 2013).

Um dos processos que mais influencia no comportamento de herbicidas no solo é a sorção. A sorção refere-se à atração e retenção das moléculas ou íons à superfície dos sólidos e constitui um processo fundamental para a dinâmica dos compostos fitossanitários nos solos (Monquero et al., 2010; Silva et al., 2013). A sorção engloba três mecanismos responsáveis pela diminuição da disponibilidade do herbicida na solução do solo: adsorção, absorção e precipitação, uma vez que esses não podem ser distinguidos no solo (Silva et al., 2013).

A dessorção é caracterizada pelo retorno das moléculas do composto sorvidas às partículas de solo para a solução. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, sendo que a sorção pode ser completamente reversível ou parcialmente reversível, se apenas parte do herbicida sorvido retorna à solução do solo, originando o fenômeno denominado histerese (Oliveira Jr; Regitano, 2009). Rocha et al. (2013) pressupõem que a absorção dos herbicidas pelas plantas, a eficácia no controle das plantas daninhas e a movimentação no solo, dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção.

Devido às dificuldades de controle de plantas daninhas resistentes ao glyphosate, novas alternativas têm surgido, como o uso de misturas de herbicidas pós-emergentes e residuais na dessecação, garantindo um maior espectro de controle. Uma das misturas amplamente utilizadas tem sido a de glyphosate e sulfentrazone na cultura de soja (Minozzi et al., 2014).

O glyphosate é sintetizado com diferentes tipos de sais. As formulações comerciais desse herbicida podem variar quanto aos surfactantes e outras moléculas que constituem a formulação específica de cada marca comercial. Este herbicida tem grande uso em todo o mundo por apresentar ação sistêmica e ter amplo espectro de ação sobre muitas espécies de plantas daninhas gramíneas, eudicotiledôneas e ciperáceas, aliado a um baixo custo e menor impacto ambiental comparado aos demais herbicidas (Silva et al., 2013).

O sulfentrazone é um herbicida recomendado para o controle de plantas daninhas mono e eudicotiledôneas na cultura do abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, fumo e soja (AGROFIT, 2016). Apresenta solubilidade em água de 490 mg L^{-1} e pressão de vapor de $1 \times 10^{-9} \text{ mm Hg}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. No solo, a mobilidade é moderada, de baixa adsorção, com Koc de 43, pKa de 6,56 e Kow de 1,48 (Rodrigues; Almeida,

2011). Sua meia-vida estimada no solo ($t_{1/2}$) varia de 110 a 280 dias, de acordo com as condições edafoclimáticas locais, sendo a atividade microbiológica seu mecanismo principal de degradação (Vivian et al., 2006).

Vários estudos têm mostrado que a dinâmica do sulfentrazone no solo depende das características físicas e químicas do solo, principalmente matéria orgânica, pH e mineralogia (Passos et al., 2013; Freitas et al., 2014). No entanto, pouco se sabe sobre a influência da mistura com outros herbicidas, como o glyphosate, na sorção do sulfentrazone. Efeitos sinérgicos, antagônicos ou aditivos podem ocorrer quando herbicidas são misturados, alterando assim a ação das moléculas. Vários estudos que avaliam a eficiência das misturas de herbicidas no controle de plantas daninhas são descritos na literatura. No entanto, há poucas informações se as interações entre moléculas implicam em alguma mudança no seu comportamento no ambiente (Dias et al., 2003). Diante disso, o objetivo do estudo foi avaliar a influência de diferentes formulações de glyphosate na cinética de sorção e dessorção do sulfentrazone.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

Os solventes utilizados eram de grau HPLC ou reagentes de grau analítico ao menos. O cloreto de cálcio foi fornecido pela Vetec, Brasil. O sulfentrazone (2',4'-dichloro-5-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl) foi obtido da Sigma-Aldrich, Alemanha. A partir da diluição de uma solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} do sulfentrazone em acetonitrila, foram feitas as soluções de trabalho em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

As formulações de glyphosate utilizadas foram: Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®].

Local e amostras de solo

O experimento foi realizado no Laboratório de Herbicidas no solo da Universidade Federal de Viçosa, em 2016. O solo utilizado foi classificado como

Latossolo Vermelho-Amarelo. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da análise física e química das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado no experimento^a.

Areia (%)			Silte (%)				Argila (%)		
76			7				17		
pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	MO
H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----						dag kg ⁻¹		
4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3	3,2	2,52

a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); SB- soma de bases; CTC – capacidade de troca de cátions; MO – matéria orgânica.

Determinação do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio da sorção do sulfentrazone pelos coloides dos solos foi realizada pelo método “*Batch Equilibrium*” (OECD, 2000). Para isto, foi preparada uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de sulfentrazone obtida a partir de uma solução-estoque de 1.000 mg L⁻¹ de sulfentrazone (Padrão Analítico, 92,01 % de pureza), em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ além das misturas com glyphosate na concentração de 5 mg L⁻¹. As formulações de glyphosate utilizadas foram Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]. Em seguida, 10 mL desta solução e 2 g de cada amostra de solo foram adicionadas a tubos de polipropileno. Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical por diferentes tempos (0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 24,0; e 28,0 horas) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g (3500 rpm), por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm, colocados diretamente em frasco com capacidade para 1,5 mL 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.

Cinética de sorção

A análise de sorção foi realizada utilizando soluções de trabalho provenientes da mesma solução-estoque, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de sulfentrazone em 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ em mistura com uma concentração fixa de cada uma das formulações de glyphosate de 5 mg L⁻¹. Adicionou-se aos tubos contendo 2,00 g de solo 10,0 mL destas soluções. Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação vertical, à temperatura ambiente, durante o tempo de equilíbrio determinado. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g (3500 rpm), por sete minutos. Uma parte do sobrenadante foi filtrado através de uma membrana de 0,45 µm e transferido para frascos de 1,5 mL para análise por CLAE.

Cinética de dessorção

A dessorção foi realizada imediatamente após a sorção em todos os pontos das isotermas da sorção. O sobrenadante proveniente da sorção foi removido e os tubos permaneceram a temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente. Em seguida, adicionou-se 10 ml de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ isento do herbicida. Os tubos foram agitados para dispersar os aglomerados de solo, e as suspensões foram agitadas mecanicamente durante o tempo de equilíbrio determinado, a temperatura ambiente. As suspensões foram centrifugadas a 2260 g (3500 rpm) por sete minutos e os sobrenadantes também foram filtrados e analisados por CLAE. A quantidade de herbicida ainda sorvido nos solos em cada etapa de dessorção foi calculada como a diferença entre a quantidade do herbicida sorvido e a quantidade dessorvida.

Quantificação e condições cromatográficas

A quantificação do sulfentrazone foi realizada segundo método proposto por Ohmes et al. (1999) e adaptada por Passos et al. (2013) utilizando um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (modelo Shimadzu LC 20AT, Japão), detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas foram: fase móvel de acetonitrila:água (acidificada com 0,1% de ácido ortofosfórico) a uma proporção de 50:50, volume de

injeção de 20 μL , fluxo de 1 mL min^{-1} , comprimento de onda de 207 nm e temperatura da coluna de 30 $^{\circ}\text{C}$. Nestas condições, o tempo de retenção para o sulfentrazone foi de aproximadamente 7,2 minutos. A comparação do tempo de retenção da amostra com um padrão analítico de sulfentrazone permitiu a identificação do herbicida, e sua quantificação foi determinada pelo método de calibração externa.

A concentração de herbicida que foi sorvida ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , foi calculada a partir da diferença entre as soluções padrão que foi inicialmente adicionada ao solo (C_p), em mg L^{-1} , e a quantidade que foi encontrada na solução de equilíbrio (C_e), em mg L^{-1} . A equação de Freundlich foi utilizada ($C_s = K_f * C_e^{1/n}$) para interpretar os resultados do processo de sorção e dessorção, com base nos valores de C_s e C_e . De posse dos resultados das isotermas de dessorção, o índice de histerese foi calculado dividindo-se o $1/n$ da sorção por $1/n$ da dessorção, segundo Peruchi et al. (2015).

Validação

O método para determinação do sulfentrazone em solução aquosa foi validado segundo os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação.

A linearidade foi determinada utilizando sete concentrações em triplicata de 0,1 a 12 mg L^{-1} em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} isenta e com presença de sulfentrazone. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, onde esses parâmetros são expressos por $3,3x$ (s/S) e $10x$ (s/S), respectivamente, nos quais s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método utilizado para estimar a sorção e dessorção do sulfentrazone mostrou-se seletivo devido a não apresentar interferentes no tempo de retenção do analito em estudo (Figura 1). Os resultados apresentaram boa linearidade ($y=5664x - 167,38$) com coeficiente de determinação de 0,9998. Os limites de quantificação e de detecção foram 0,0744 e 0,2255 mg kg^{-1} , respectivamente.

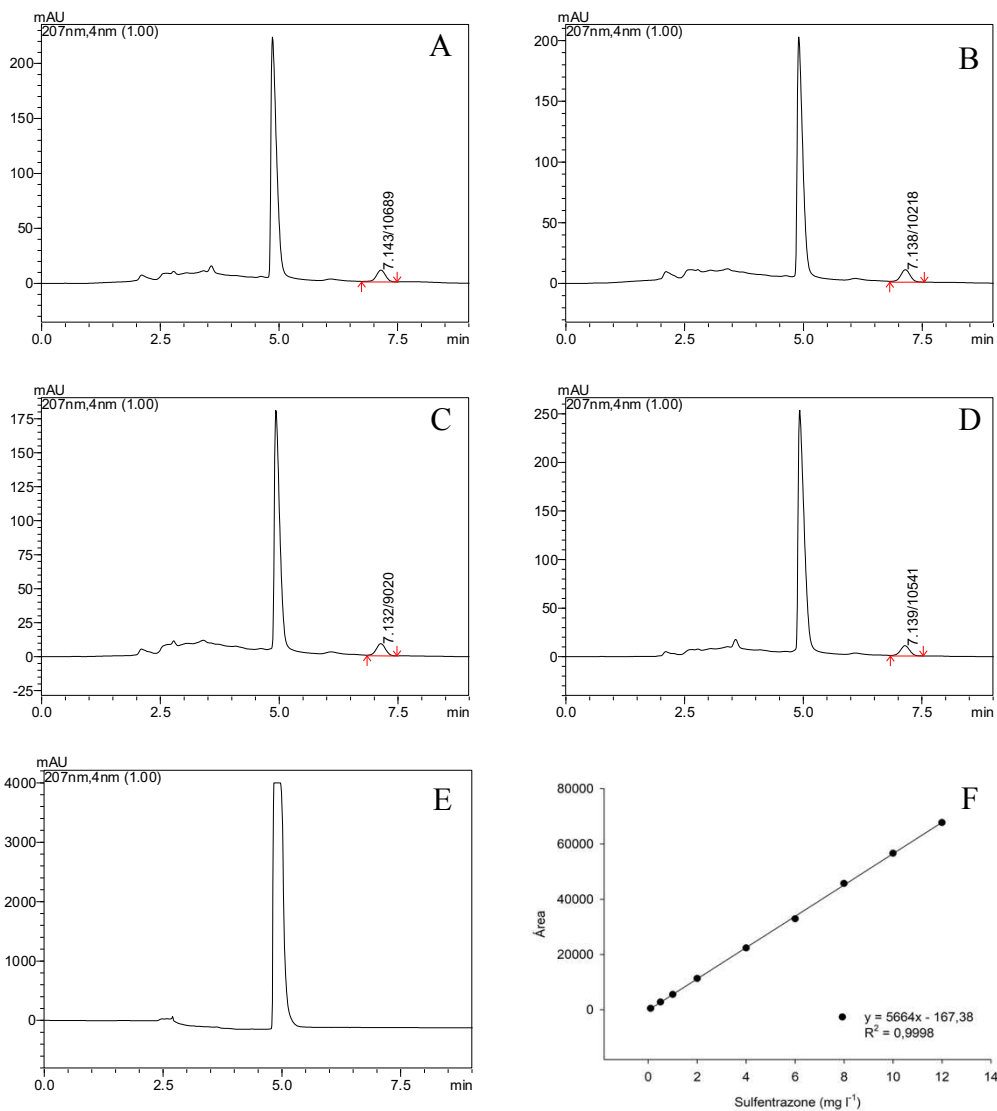
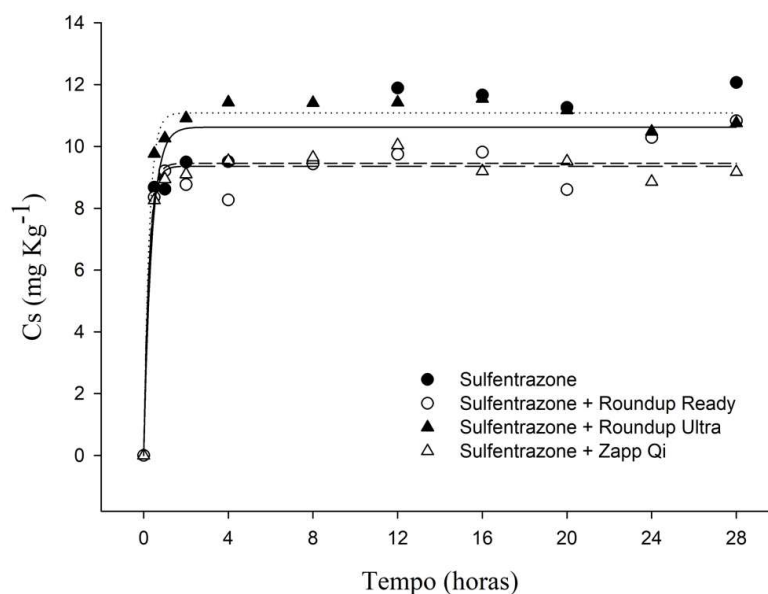


Figura 1. Cromatogramas de extratos do solo, obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, fortificados com 2 mg L^{-1} com sulfentrazone em aplicação isolada (A) e em mistura com Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C), Zapp Qi[®] (D) e solo isento de herbicida (E) e curva analítica para o sulfentrazone em acetonitrila (F).

A presença do glyphosate alterou o tempo de equilíbrio do sulfentrazone (Figura 2). Analisando a equação, foi possível observar que, quando em mistura, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi maior. Isso pode ser explicado pelo fato de que as moléculas de glyphosate ocupam os sítios de sorção do solo em uma velocidade maior que as do sulfentrazone. A sorção do sulfentrazone atingiu o equilíbrio após 2,7 horas sob agitação para o sulfentrazone em aplicação isolada e após 4 horas quando aplicado em mistura com glyphosate. A partir desse período de agitação não observou-se variação na concentração do herbicida na solução

remanescente. Entretanto, para estimativa da sorção e dessorção, os tubos contendo solo e a solução de herbicida, foram agitados durante seis horas para assegurar o estabelecimento do equilíbrio.



Sulfentrazone	$y = 10,6254*(1-\exp^{-2,7459x})$; $R^2=0,90$
Sulfentrazone + Roundup Ready [®]	$y = 09,4574*(1-\exp^{-4,2419x})$; $R^2=0,94$
Sulfentrazone + Roundup Ultra [®]	$y = 11,0851*(1-\exp^{-4,0236x})$; $R^2=0,99$
Sulfentrazone + Zapp Qi [®]	$y = 09,3610*(1-\exp^{-4,1673x})$; $R^2=0,99$

Figura 2. Estimativas da curva de cinética de sorção para o sulfentrazone isolado e em mistura com formulações de glyphosate.

A cinética de sorção caracterizou-se por uma rápida sorção nas primeiras horas seguida por uma fase lenta a partir das quatro horas (Figura 2). O mesmo comportamento foi observado por Passos et al. (2013), independentemente do substrato utilizado. Esse comportamento se dá devido ao grande número de sítios disponíveis no solo num primeiro momento. Com o passar das horas, ocorre redução no número de sítios disponíveis, bem como repulsão entre as moléculas sorvidas e as moléculas em solução (Liu et al., 2010; Mirzaei et al., 2013). Em altas concentrações, a sorção não aumenta devido a saturação dos sítios pelos elementos disponíveis, diferente do que ocorre em baixas concentrações (Khadinia et al., 2014).

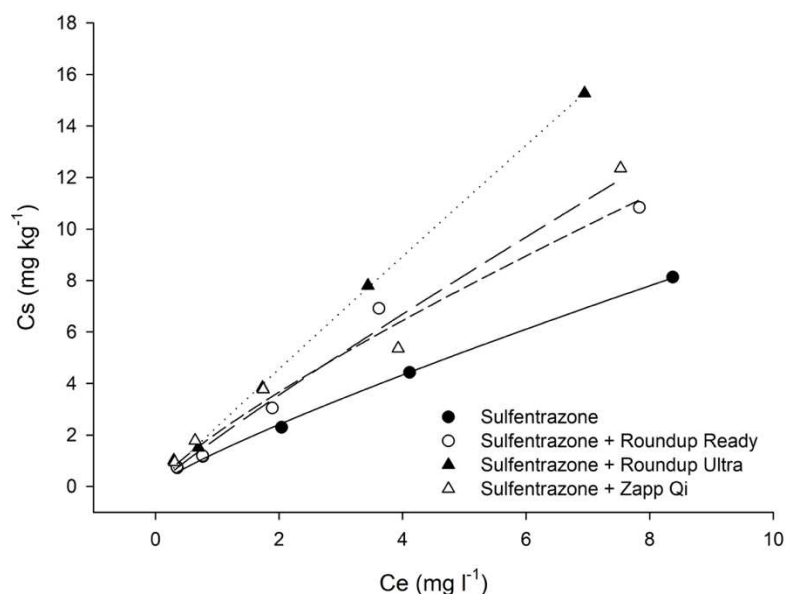
O tempo de sorção de um herbicida no solo é variável devido ao processo envolver um complexo sistema de cinética, que pode ser descrito em três estágios em

função da mudança da concentração da solução. No estágio inicial ocorre a rápida difusão do soluto na interface do solo, podendo ocorrer em minutos. Posteriormente, o herbicida movimenta-se lentamente entre as fases sólido/líquido que pode ocorrer em horas ou demorar dias para chegar ao equilíbrio. A terceira etapa da sorção é caracterizada por ser muito lenta e por isso, chamada de reação de envelhecimento (Oliveira Jr.; Brighenti, 2011). Essa etapa é caracterizada também, por ocorrer de forma irreversível. Desta forma, o herbicida sorvido não mais retorna a solução do solo. Esse fenômeno pode ocorrer em semanas ou até em anos, impossibilitando a detecção do composto por ensaios de “*batch equilibrium*”, os quais duram em média dois dias (Regitano et al., 2006).

A isoterma de Freundlich ajustou-se para descrever a sorção do sulfentrazone isolado e em mistura com glyphosate, obtendo-se coeficientes de determinação variando de 0,97 a 0,99 e valores de Kf de 1,3368 a 2,3270 (Figura 3). Os valores de Kf obtidos corroboram com estudos realizados por Passos et al. (2013) e indicam a mistura com glyphosate resultou em maior sorção do sulfentrazone no solo, independente da formulação. O aumento nos valores de Kf foram de 57, 75 e 44% quando em mistura com Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®], respectivamente. A sorção é influenciada pela transferência de massa do soluto a partir da solução para o filme na superfície do coloide, da difusão do filme em torno das partículas adsorventes, da difusão dos poros do adsorvente e da adsorção sobre a superfície sólida (Rojas et al., 2015).

A competição por sítios de adsorção do solo ou uma possível interação entre eles podem influenciar na disponibilidade de suas moléculas na solução do solo. Assim, afetam sua mobilidade e conseqüentemente seu destino no ambiente (Dias et al., 2003). Os herbicidas sulfentrazone e glyphosate possuem propriedades distintas e a sorção desses ao solo envolvem mecanismos diferentes que ocorrem simultaneamente. No entanto, podem ocorrer interações entre os herbicidas quando já sorvidos. Resultados semelhantes a estes foram encontrados quando avaliadas as misturas de ametryn e glyphosate, onde a presença do glyphosate aumentou em até três vezes a sorção do ametryn, quando comparada a aplicação deste herbicida de forma isolada (Alves, 2012).

A mobilidade do glyphosate nos solos é limitada devido a alta capacidade de sorção desse herbicida ao solo (Borggaard; Gimsing, 2008). No entanto, alguns estudos mostram que o glyphosate pode alcançar águas superficiais devido ao transporte pelas partículas do solo ou até mesmo pela água (Coupe et al., 2012; Aparicio et al., 2013).



Sulfentrazone	$y = 1,3368x^{0,8482}; R^2=0,99$
Sulfentrazone + Roundup Ready [®]	$y = 2,0844x^{0,8140}; R^2=0,97$
Sulfentrazone + Roundup Ultra [®]	$y = 2,3270x^{0,9711}; R^2=0,99$
Sulfentrazone + Zapp Qi [®]	$y = 1,8845x^{0,9142}; R^2=0,97$

Figura 3. Estimativas da isoterma de sorção para o sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate.

A persistência e transporte de glyphosate no solo depende da composição do solo, condições climáticas e atividade microbiana (Gimsing et al., 2004), bem como das práticas de manejo empregadas (Laitinen et al., 2006). O glyphosate não degradado pela microbiota do solo é instantaneamente inativado pela sorção as partículas do solo reduzindo o transporte por lixiviação. Em solos com alto teor de fósforo inorgânico, o fósforo compete com o glyphosate pelos sítios de ligação reduzindo a sorção do glyphosate e aumentando sua mobilidade (Borggaard; Gimsing, 2008). No presente estudo, mesmo os teores de fósforo sendo baixos, observou-se alteração na sorção do sulfentrazone quando em mistura com glyphosate.

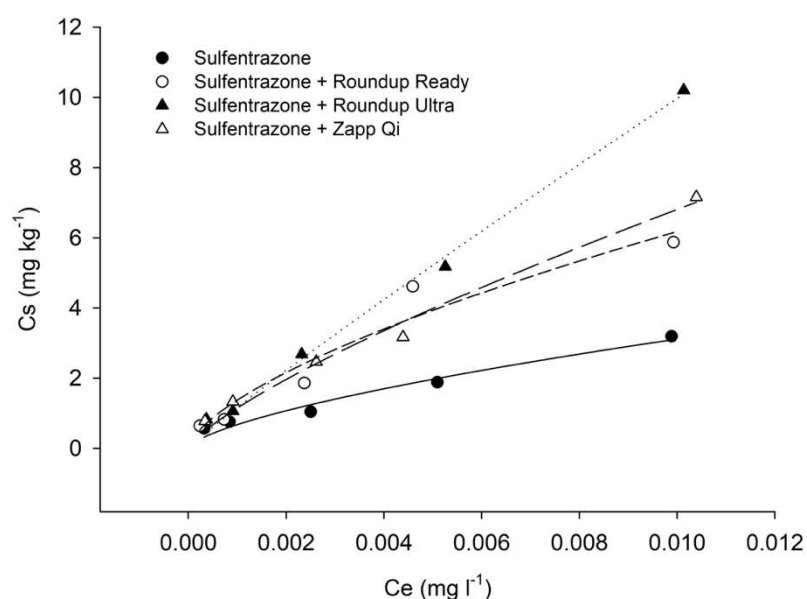
Os valores de $1/n$ para todas as equações foram menores que 1 (Figura 3), o que caracteriza as isotermas como não lineares do tipo L. Isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. As isotermas de adsorção podem ser divididas em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva.

Quando o coeficiente angular da reta ($1/n$) for igual a um, as isotermas são do tipo lineares (Tipo C) e quando o coeficiente angular da reta for maior ou menor que um, as isotermas são do tipo S e tipo L, respectivamente (Falone; Vieira, 2004). As isotermas tipo C correspondem a uma partição constante do soluto (herbicida) entre a solução e o adsorvente (solo); as isotermas do tipo L representam redução dos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida; já as isotermas do tipo S indicam que adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, o que significa que houve uma associação entre moléculas adsorptivas chamadas de adsorção cooperativa (Giles et al., 1960; Archangelo et al., 2004).

A isoterma de Freundlich ajustou-se satisfatoriamente para descrever a dessorção do sulfentrazone isolado e em mistura com glyphosate, obtendo-se coeficientes de determinação variando de 0,94 a 0,99 (Figura 4).

Os valores de K_f para a dessorção do sulfentrazone foram superiores aos valores obtidos na sorção (Tabela 2). Coeficientes de dessorção maiores em relação aos da sorção dos herbicidas isolados e em mistura indicam que no equilíbrio sorção-dessorção, a dessorção é favorecida.

As moléculas herbicidas podem interagir de diversas formas com os colóides do solo. Dentre os fatores que influenciam na sorção e dessorção dessas moléculas na matriz do solo, podemos citar as características físico-químicas dos herbicidas tais como coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de dissociação ácida (pK_a), caráter ácido-base, massa molecular e solubilidade juntamente com as características dos solos como matéria orgânica, textura, mineralogia e pH (Silva et al., 2013).



$$\begin{aligned} \text{Sulfentrazone} & y = 65,71x^{0,6621}; R^2=0,96 \\ \text{Sulfentrazone + Roundup Ready}^{\text{®}} & y = 125,19x^{0,6532}; R^2=0,94 \\ \text{Sulfentrazone + Roundup Ultra}^{\text{®}} & y = 733,28x^{0,9333}; R^2=0,99 \\ \text{Sulfentrazone + Zapp Qi}^{\text{®}} & y = 239,75x^{0,7732}; R^2=0,98 \end{aligned}$$

Figura 4. Estimativas da isoterma de dessorção para o sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate.

Tabela 2. Coeficiente de sorção/dessorção (K_f_s e K_f_d), coeficiente de linearidade ($1 n^{-1}$), coeficiente de determinação (R^2) e índice de histerese para o sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate.

Coeficiente	Sulfentrazone +			
	Sulfentrazone	Roundup Ready [®]	Roundup Ultra [®]	+ Zapp Qi [®]
Sorção				
K_f_s	1,3368	2,0844	2,3270	1,8845
$1 n^{-1}$	0,8482	0,8140	0,9711	0,9142
R^2	0,99	0,97	0,99	0,97
Dessorção				
K_f_d	65,71	125,19	733,28	239,75
$1 n^{-1}$	0,6621	0,6532	0,9333	0,7732
R^2	0,96	0,94	0,99	0,98
Índice de Histerese	1,2810	1,2461	1,0405	1,1823

Os valores de índice de histerese variaram de 1,0405 a 1,2810, o que indica que não houve dificuldades no retorno do herbicida do solo para a solução do solo. Elevados índices de histerese, indicam maior dificuldade do herbicida sorvido retornar

a solução do solo, possibilitando maior permanência do pesticida no ambiente (Ma et al., 1993).

A sorção e a dessorção dos herbicidas no solo são aspectos importantes a serem estudados, por influenciarem diretamente na capacidade de lixiviação desses compostos. As propriedades mais importantes no que diz respeito ao processo de lixiviação de um herbicida são a sorção (K_d , K_{oc} , K_f) e a meia-vida ($t_{1/2}$) da molécula (Oliveira Jr. & Regitano, 2009). Desta forma, a baixa capacidade de sorção, se associada a um alto potencial de lixiviação, fazem com que um herbicida tenha alto potencial de contaminação ambiental.

Conclui-se que a associação de sulfentrazone com glyphosate altera a sorção e dessorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo, independente da formulação utilizada, e por isso deve-se ter cautela ao recomendar a mistura para o uso no controle de plantas daninhas.

LITERATURA CITADA

AGROFIT – AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acessado em novembro de 2016.

ALVES, PAULO ALEXANDRE DE TOLEDO. **Comportamento dos herbicidas ametrina e glifosato aplicados em associação em solo cultivado de cana-de-açúcar**. 2012, 90 p. Dissertação de Mestrado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

APARICIO, V.C; GERÓNIMO, E.; MARINO, D.; PRIMOST, J.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COSTA, J.L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 93, p. 1866–1873, 2013.

ARCHANGELO, E. R.; KARAM, D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de dimethenamid em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v.22, n.3, p.467-477, 2004.

BORGGGAARD, O.K.; GIMSING, A.L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest and Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

COUPE, R.H.; KALKHOFF, S.J.; CAPL, P.; GREGOIRE, C. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. **Pest Management Science**, v. 68, p. 16–30, 2012.

DIAS, N. M. P.; REGITANO, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Absorção e translocação do herbicida diuron por espécies suscetível e tolerante de capim-colchão (*Digitaria* spp.). **Planta Daninha**, v.21, p.293-300, 2003.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho-amarelo. **Química Nova**, v. 27, v. 6, p. 849-854, 2004.

FREITAS, M.A.M.; PASSOS, A.B.R.J.; TORRES, L.G.; MORAES, H.M.F.; FAUSTINO, L.A.; ROCHA, P.R.R.; SILVA, A.A. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. **Planta daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.

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

GIMSING, A.L.; BORGGGAARD, O.K., BANG, M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. **European Journal of Soil Science**, v. 55, p. 183–191, 2004.

KHADIVINIA, E.; SHARAFI, H.; HADI, F.; ZAHIRI, H.S.; MODIRI, S.; TOHIDI, A.; MOUSAVI, A.; SALMANIAN, A.H.; NOGHABI, K.A. Cadmium biosorption by a glyphosate-degrading bacterium, a novel biosorbent isolated from pesticide-contaminated agricultural soils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4304-4310, 2014.

LAITINEN, P.; SIIMES, K.; ERONEN, L.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; OINONEN, S.; MATTSOFF, L.; RUOHONEN-LEHTO, M. Fate of the herbicides glyphosate, glufosinateammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamitron in two Finnish arable soils. **Pest Management Science**, v. 62, p. 473–491, 2006.

LAW, S.E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during the 20th century. **Journal of Electrostatics**, v. 51-52, p. 25-42, 2001.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.462-468, 2010.

MA, L.; SOUTHWICK, L.M.; WILLIS, G.H.; SELIM, H.M. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. **Weed Science**, v. 41, p. 627.633, 1993.

- MANSILHA, C.; MELO, A.; FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; PINHO, O.; DOMINGUES, V.; PINHO, C.; GAMEIRO, P. Groundwater from infiltration galleries used for small public water supply systems: Contamination with pesticides and endocrine disruptors. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.87, p.312-318, 2011.
- MINOZZI, G.B.; MONQUERO, P.A.; PEREIRA, P.A. Eficácia de diferentes manejos das plantas daninhas na cultura da soja transgênica. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 406-412, 2014.
- MIRZAEI, A.; EBADI, A.; KHAJAVI, P. 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**, v.231, p.550–560, 2013.
- MONQUERO P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone Imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **OECD - guidelines for testing of chemicals**, adsorption, 106. OECD, Paris, France, 2000.
- OHMES, G. A., MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **Journal of AOAC International**, vol.82, n.5, p.1214-1216, 1999.
- OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, 2009. p.187-248.
- OLIVEIRA, M. F.; BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.
- PASSOS, A.B.R.J; FREITAS, M.A.M.; TORRES, L.G.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B, v. 48, p. 646–650, 2013.

PERUCHI, L.M.; FOSTIER, A.H.; RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**, v. 119, p. 310–317, 2015.

REGITANO, J.B.; KOSKINEN, W.C.; SADOWSKY, M.J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 1373-1379, 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.L.F; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004 .

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

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 4.ed. Londrina: Os autores, 2011. 591p.

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

SHUAI, X.; CHEN, J.; RAY, C. Adsorption, transport and degradation of fipronil termiticide in three Hawaii soils. **Pest and Management Science**, v.68, p.731-739, 2012.

SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.

VIVIAN, R.; REIS, M.R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A.F.; GUIMARÃES, A.A.; SANTOS, J.B.; SILVA, A.A. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, n. 4, p. 741-750, 2006.

Estimativa da sorção do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com glyphosate pelo método biológico

Estimation of sulfentrazone sorption in isolated application and mixed with glyphosate by the biological method

Resumo: A utilização de herbicidas pertencentes a um único mecanismo de ação por vários anos consecutivos na mesma área pode levar a seleção de biótipos de plantas daninhas resistentes a herbicidas. Plantas daninhas resistentes ao glyphosate têm sido problema no mundo inteiro. Como alternativa de controle, os agricultores têm utilizado glyphosate em mistura com sulfentrazone. Quando se misturam duas moléculas herbicidas, os parâmetros que governam o comportamento de herbicidas no solo podem ser alterados. Neste estudo foi estimada a sorção do sulfentrazone quando aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. Para isso, doses crescentes de sulfentrazone foram aplicadas utilizando-se como substrato Latossolo Vermelho-Amarelo e areia lavada. Cada uma das doses de sulfentrazone foi aplicada em mistura com 1080 g ha⁻¹ de glyphosate comercializado nas formulações Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]. Para avaliar a presença do sulfentrazone na solução do solo utilizou-se o *Sorghum bicolor* como espécie indicadora. Os sintomas de intoxicação foram avaliados aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura. Aos 21 dias após a semeadura, as plantas foram coletadas e secadas em estufa a 70 ± 1^oC para determinação da matéria seca. Com base na intoxicação das plantas indicadoras, verificou-se que, independente da formulação, a presença de glyphosate na mistura, aumentou a sorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo. No entanto com base no acúmulo de matéria seca, constatou-se que a sorção do sulfentrazone aumentou em função da mistura com Roundup Ultra[®], mas diminuiu devido a presença de Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®]. Conclui-se que a aplicação de sulfentrazone em mistura com glyphosate altera as forças sortivas do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo.

Palavras-chave: herbicida, comportamento, solo, bioensaio

Abstract: The use of herbicides belonging to a single mechanism of action for several consecutive years in the same area may lead to selection of weed biotypes resistant to herbicide. Weeds resistant to glyphosate have been problem worldwide. As an alternative control, farmers have used glyphosate mixed with sulfentrazone. When two herbicidal molecules are mixed, the parameters that govern the behavior of herbicides in the soil can be altered. In this study, sorption of sulfentrazone was estimated when applied in isolation with glyphosate formulations. For this, increasing doses of sulfentrazone were applied using Red-Yellow Latosol substrate and washed sand. Each dose of sulfentrazone was applied in a mixture with 1080 g ae ha⁻¹ Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] and Zapp Qi[®]. To evaluate the presence of sulfentrazone in the soil solution, *Sorghum bicolor* was used as indicator species. Symptoms of intoxication were evaluated at 7, 14 and 21 days after sowing. At 21 days after sowing, the plants were collected and dried in an oven at 70 ± 10 °C to determine the dry matter. Based on the intoxication of the indicator plants, it was verified that, regardless of the formulation, the presence of glyphosate in the mixture increased the sorption of sulfentrazone in the Red-Yellow Latosol. However, based on dry matter accumulation, sulfentrazone sorption increased as a result of the mixture with Roundup Ultra[®], but decreased due to the presence of Roundup Ready[®] and Zapp Qi[®]. It is concluded that the application of sulfentrazone in mixture with glyphosate alters the sorptive forces of sulfentrazone in the Red-Yellow Latosol.

Key-words: herbicide, behavior, soil, bioassay

INTRODUÇÃO

A sorção e a mobilidade do sulfentrazone no solo dependem principalmente das características físico químicas do solo e do pH. Geralmente em solo de baixo pH, alta matéria orgânica e alto teor de argila, a sorção do sulfentrazone na fase sólida do solo aumenta e a mobilidade diminui (Grey et al., 1997; Ohmes; Mueller, 2007). O sulfentrazone é relativamente persistente no solo, com uma meia-vida relatada para experiências de campo e laboratoriais na faixa de 24 a 302 dias (Hatzios, 1998; FMC Corporation 1999; Ohmes et al., 2000; Martinez et al., 2008). A dissipação no solo ocorre principalmente através da degradação microbiana. Em função da lenta degradação podem ocorrer problemas de *carryover*, sendo essa uma preocupação para as culturas em rotação e sucessão (Ohmes et al., 2000; Main et al., 2004).

Todos esses processos citados anteriormente são fortemente influenciados pelo processo de sorção, o qual corresponde à capacidade de retenção da molécula do herbicida à superfície do solo. Normalmente quanto maior for sorção do herbicida pelos coloides do solo menor será a sua degradação e mobilidade (Marchese, 2007). Estudos envolvendo a sorção de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais para avaliar a eficiência de controle das plantas daninhas do local, pois índices elevados de sorção podem comprometer a eficiência de herbicidas utilizados em pré-emergência. Porém quando são pouco sorvidos podem ter altos riscos de contaminação de águas subterrâneas (Silva et al., 2013).

A quantificação da sorção de um herbicida no solo normalmente é realizada por cromatografia. Contudo, diversas pesquisas têm evidenciado a possibilidade de estimar a sorção utilizando-se testes biológicos. 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). Este método pode ser eficiente tanto para herbicidas aplicados em altas doses quanto em doses extremamente baixas (Pessala et al., 2004).

Nos ensaios biológicos é realizada a biomonitoração ativa, pois neles são utilizados organismos-teste, altamente sensíveis ao herbicida. Normalmente são realizados em ambiente protegido que permite ótimo crescimento da espécie indicadora (Raya-Rodriguez, 2000). Sua utilização fundamenta-se na exposição dos

organismos-teste a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um período de tempo suficiente para ocorrer à resposta biológica (Gherardi-Goldstein et al., 1990).

Utilizando a curva de dose-resposta é possível determinar a C_{50} , ou seja, a dose de sulfentrazone necessária para causar uma intoxicação de 50% nas plantas. Este índice pode ser utilizado para calcular a razão de sorção através da relação solo/areia. O uso da regressão linear descrito por Streibig et al. (1993) e adaptado por Seefeldt et al. (1995) tem sido o método mais utilizado para avaliar e interpretar os resultados obtidos no bioensaio.

Embora esteja disponível na literatura algumas pesquisas referentes ao comportamento do sulfentrazone no solo (Ohmes et al., 2000; Szmigielski et al., 2009; Shaner, 2012; Mashayamombe et al., 2013; Nalini et al., 2016), pouco ou nada se sabe sobre a dinâmica do sulfentrazone quando aplicado em mistura com glyphosate. Este fato justifica este trabalho que teve por objetivo estimar a sorção do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com diferentes formulações de glyphosate.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em casa de vegetação, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, em 2016. As amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da análise física e química das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado no experimento^a.

Areia (%)			Silte (%)				Argila (%)		
76			7				17		
pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	MO
H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----							dag kg ⁻¹	
4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3	3,2	2,52

a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); SB- soma de bases; CTC – capacidade de troca de cátions; MO – matéria orgânica.

Como substrato inerte, para elaboração da curva-padrão de sorção, foi utilizada areia lavada. A areia foi peneirada em malha de 2 mm e, em seguida, tratada durante 36 horas com ácido clorídrico P.A., diluído em água, numa proporção de 600 mL de ácido para cada 10 L de água, mantendo-se uma lâmina de 10 cm da solução ácida acima do nível do substrato. Em seguida, a areia foi lavada com água corrente, até que fosse retirado o excesso de ácido, alcançando pH próximo de 7,0 em água deionizada.

A fim de determinar a dose de glyphosate a ser utilizada em mistura com sulfentrazone, realizou-se um ensaio preliminar utilizando doses crescentes de cada uma das formulações de glyphosate, no Latossolo Vermelho-Amarelo e na areia lavada. Além disso, esse ensaio teve como objetivo assegurar que o efeito visual de intoxicação das plantas fosse apenas decorrente da aplicação de sulfentrazone, e não do glyphosate.

Para o ensaio preliminar, amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo foram peneiradas e colocadas em vasos plásticos com capacidade volumétrica de 0,3 L, no qual aplicou-se glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]). As doses de glyphosate utilizadas neste ensaio preliminar variaram de 0 a 2160 g ha⁻¹ para o Latossolo Vermelho-Amarelo e de 0 a 540 g ha⁻¹ para areia lavada. Para determinar o efeito do glyphosate, utilizou sorgo (*Sorghum bicolor*) como planta indicadora.

Para o ensaio de sorção do sulfentrazone, amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo foram peneiradas e colocadas em vasos plásticos com capacidade volumétrica de 0,3 L. A seguir fez-se a semeadura de cinco sementes por vaso da espécie indicadora (*Sorghum bicolor*) e aplicação do sulfentrazone (Boral[®]) nas diferentes doses conforme o substrato (Tabela 2).

Para aplicação do herbicida na superfície dos vasos preenchidos com o substrato utilizou-se um pulverizador de precisão pressurizado a CO₂, equipado com pontas TTI 110 02, calibrado para aplicar um volume de calda de 150 L ha⁻¹. Visando evitar a deriva, as aplicações foram realizadas a temperatura ambiente de 25 °C e a umidade relativa de 70%.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições. Os tratamentos corresponderam a doze doses do sulfentrazone em aplicação isolada ou em mistura com 1080 g ha⁻¹ das diferentes formulações de

glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]) (Tabela 2). Na areia lavada aplicou-se apenas sulfentrazone de forma isolada.

Tabela 2. Doses de sulfentrazone (g ha^{-1}) aplicadas no Latossolo Vermelho-Amarelo e areia. Todas as doses de sulfentrazone relativas ao Latossolo Vermelho-Amarelo foram acrescidas de 1080 g ha^{-1} de glyphosate nas formulações Roundup Ultra[®], Roundup Ready[®] and Zapp Qi[®], exceto para dose zero.

Dose	Latossolo Vermelho - Amarelo	Areia Lavada
D0	0	0
D1	10	2,5
D2	25	5
D3	50	7,5
D4	100	12,5
D5	150	25
D6	200	50
D7	250	75
D8	300	100
D9	400	150
D10	500	200
D11	600	250
D12	700	300

O sorgo foi cultivado em amostras de solo submetidas a aplicação de cada uma das doses de sulfentrazone isolado e em mistura com glyphosate por 21 dias. Durante esse período manteve-se a umidade do solo nos vasos próxima à capacidade de campo, repondo diariamente a água evapotranspirada. Avaliações de intoxicação foram realizadas, por três avaliadores, aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura (DAS). Nessa ocasião, fez-se avaliação visual dos sintomas intoxicação dessas plantas, atribuindo-se notas de 0 (ausência de sintomas de intoxicação) a 100 (morte da planta) (Frans et al., 1986). Aos 21 DAS realizou-se a coleta da parte aérea das plantas para determinação da matéria seca. Para isso, as plantas coletadas foram secas em estufa ($70 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) até atingir massa constante e em seguida, determinou-se, utilizando uma balança de precisão de 0,001 g, a matéria seca da parte aérea.

Para avaliar a intoxicação e a matéria seca da planta indicadora do sulfentrazone em função das crescentes doses, utilizou-se gráfico dispersão (no eixo Y a intoxicação e, no eixo X, a dose do sulfentrazone). Os dados foram ajustados ao

modelo de regressão não linear proposto por Streibig et al. (1993) e adaptado por Seefeldt et al. (1995):

$$y = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{x}{C_{50}}\right)^b} \quad (\text{equação 1})$$

onde, y = intoxicação; x = dose do herbicida (g ha^{-1}); C , D , C_{50} e b = parâmetros estimados da equação, de tal forma que: D = limite superior da curva; C = limite inferior da curva; C_{50} = dose que proporciona 50% de resposta da variável e b = declividade da curva ao redor da C_{50} .

A partir dos dados da C_{50} calculou-se a razão de sorção para o sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com glyphosate, através da equação:

$$RS = \frac{C_{50 \text{ solo}} - C_{50 \text{ areia}}}{C_{50 \text{ areia}}} \quad (\text{equação 2})$$

onde, RS = razão de sorção e C_{50} = parâmetro estimado da curva que representa a dose que proporciona 50% de resposta da variável.

A fim de verificar se a diferença entre a C_{50} do sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com glyphosate é significativa foi realizada a comparação entre os intervalos de confiança de cada tratamento. O software R Version 1.0.1433.4.3 – © 2009-2018 foi utilizado para as análises, com o auxílio dos pacotes *drm*, *Rcpp* e *drc*.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados do ensaio preliminar, observou-se que o glyphosate quando aplicado ao solo em pré-emergência não causa intoxicação nas plantas de sorgo, mesmo quando aplicado na maior dose (dados não apresentados). Dessa forma, adotou-se a dose de 1080 g ha^{-1} , em todas as formulações de glyphosate, para ser utilizada em mistura com o sulfentrazone. A sorção do glyphosate está relacionada às forças de van der Waals, à formação de ligações de hidrogênio com as substâncias húmicas do solo, à troca iônica e à formação de ligação covalente com os átomos

metálicos dos óxidos do solo, principalmente com óxidos de ferro e alumínio (semelhante à adsorção específica dos fosfatos inorgânicos). Esse último é o mecanismo mais importante para solos oxidicos (Prata et al., 2005), fazendo com que o glyphosate permaneça adsorvido ao solo, não sendo absorvido pela planta indicadora (Prata et al., 2000; Coutinho e Mazzo, 2005; Toni et al., 2006).

O método do bioensaio mostrou-se eficiente para determinar a sorção do sulfentrazone em função do tratamento aplicado. Os gráficos de intoxicação das plantas de sorgo em função das doses crescentes de sulfentrazone, cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo e areia lavada, são apresentados na Figura 1. As equações referentes ao modelo de regressão não linear proposto por Streibig et al. (1993) e adaptado por Seefeldt et al. (1995) encontram-se na Tabela 3.

De forma geral, observou-se aumento nos sintomas de intoxicação das plantas de sorgo em função do aumento da dose de herbicida, independente da formulação do glyphosate. Os dados ajustaram-se adequadamente ao modelo proposto, em todas as épocas de avaliação (7, 14 e 21 DAS) e para todos tratamentos aplicados. O coeficiente de determinação variou de 0,9754 a 0,9989, exceto para o sulfentrazone+Zapp Qi[®] aos 21 DAS.

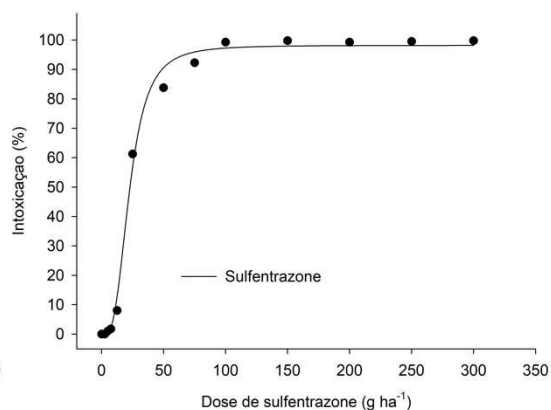
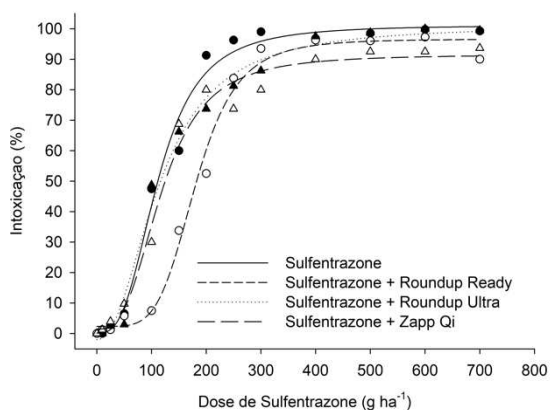
Os valores de C_{50} determinados para o sulfentrazone em areia lavada foram de 22,48, 30,66 e 43,89 g ha⁻¹, aos 7, 14 e 21 DAS, respectivamente. Os baixos valores são decorrentes do reduzido número de sítios de ligação presentes na areia lavada (material inerte) quando comparada ao solo. Nesse caso, o herbicida fica predominantemente disponível na solução do solo, podendo ser prontamente absorvido pela planta indicadora e alterando o crescimento e desenvolvimento da mesma. A determinação da C_{50} em areia lavada é extremamente importante para o cálculo da razão de sorção.

Em relação a C_{50} obtida em função da variável intoxicação no Latossolo Vermelho-Amarelo, observou-se que, em geral, maiores doses foram necessárias para causar 50% de resposta quando o sulfentrazone foi aplicado em mistura com glyphosate. Esse resultado indica que, quando em mistura com glyphosate, a sorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo é maior se comparada a aplicação isolada de sulfentrazone.

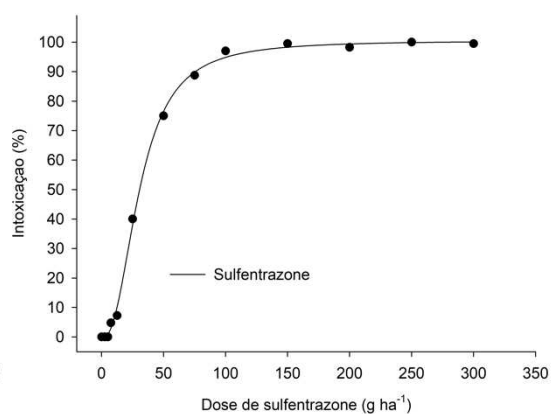
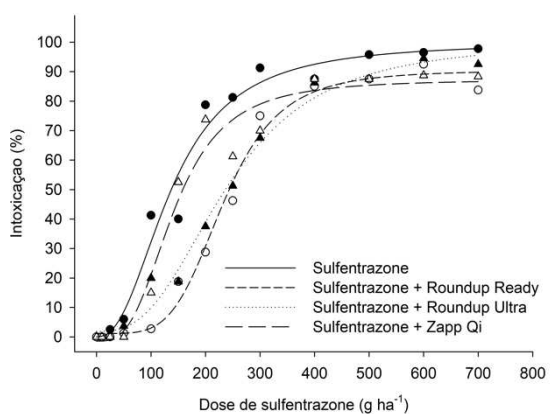
Latossolo Vermelho-Amarelo

Areia Lavada

7 DAS



14 DAS



21 DAS

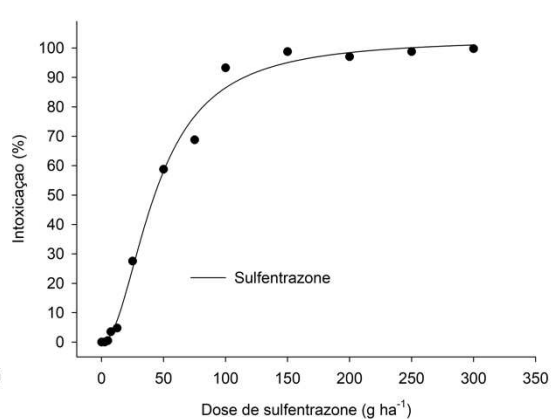
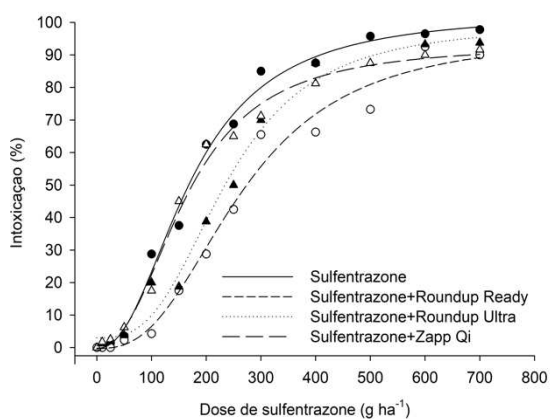


Figura 1. Intoxicação de plantas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo (esquerda) e areia lavada (direita) submetidas a doses crescentes de sulfentrazone isolado e em mistura com formulações de glyphosate aos 7,14 e 21 dias após a semeadura da espécie bioindicadora. A dose de glyphosate utilizada foi de 1080 g ha⁻¹ para todos os tratamentos, exceto na areia.

Tabela 3. Equação para a sorção de sulfentrazone isolado e em mistura com diferentes formulações de glyphosate com base na intoxicação aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura da espécie bioindicadora.

Tratamentos	Equação	R ²
7 DAS		
Areia Lavada	$y = -1,433 + \frac{98,1953 + 1,0443}{1 + (\frac{x}{22,4775})^{-3,1122}}$	0,9954
Sulfentrazone	$y = 0,1772 + \frac{101,1552 - 0,1772}{1 + (\frac{x}{112,4377})^{-2,9568}}$	0,9905
Sulfentrazone+Roundup Ready®	$y = 2,3565 + \frac{96,6135 - 2,3565}{1 + (\frac{x}{181,5155})^{-4,8184}}$	0,9920
Sulfentrazone+Roundup Ultra®	$y = -1,9752 + \frac{101,0695 + 1,9752}{1 + (\frac{x}{115,3912})^{-2,1989}}$	0,9905
Sulfentrazone+Zapp Qi®	$y = 1,4739 + \frac{91,5532 - 1,4739}{1 + (\frac{x}{118,4768})^{-2,9494}}$	0,9871
14 DAS		
Areia Lavada	$y = -0,4867 + \frac{100,5302 + 0,4867}{1 + (\frac{x}{30,6591})^{-2,3856}}$	0,9989
Sulfentrazone	$y = 0,0712 + \frac{99,9043 - 0,0712}{1 + (\frac{x}{137,0630})^{-2,3580}}$	0,9788
Sulfentrazone+Roundup Ready®	$y = 1,1543 + \frac{90,3998 - 1,1543}{1 + (\frac{x}{233,4120})^{-4,5246}}$	0,9898
Sulfentrazone+Roundup Ultra®	$y = 1,8672 + \frac{100,4211 - 1,8672}{1 + (\frac{x}{240,0190})^{-2,7788}}$	0,9898
Sulfentrazone+Zapp Qi®	$y = -1,4147 + \frac{91,5532 - 1,4147}{1 + (\frac{x}{142,3854})^{-3,0459}}$	0,9754
21 DAS		
Areia Lavada	$y = -0,4026 + \frac{103,1837 + 0,4026}{1 + (\frac{x}{43,8862})^{2,0020}}$	0,9939
Sulfentrazone	$y = -0,2108 + \frac{102,7828 + 0,2108}{1 + (\frac{x}{171,7148})^{2,2558}}$	0,9940
Sulfentrazone+Roundup Ready®	$y = -0,2817 + \frac{96,0664 + 0,2817}{1 + (\frac{x}{264,9434})^{2,6432}}$	0,9847
Sulfentrazone+Roundup Ultra®	$y = 3,0237 + \frac{99,2447 - 3,0237}{1 + (\frac{x}{237,9700})^{2,9599}}$	0,9890
Sulfentrazone+Zapp Qi®	$y = 0,6530 + \frac{92,9007 - 0,6530}{1 + (\frac{x}{164,4350})^{2,3677}}$	0,9431

O processo de sorção é o fator primário que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo. Do ponto de vista toxicológico, a retenção do herbicida reduz sua concentração disponível na solução do solo para a degradação microbiana, absorção pelas plantas, e sua lixiviação no perfil do solo (Souza et al., 2016). As características

físicas e químicas da molécula de um herbicida e do solo definem a capacidade e intensidade da sorção e dessorção de um herbicida ao solo, e conseqüentemente, a capacidade desses compostos de contaminarem o ambiente (Souza et al., 2016; Čadková et al., 2013). Quando aplicados em mistura, interações entre essas moléculas podem ocorrer, alterando os processos sortivos e conseqüentemente o comportamento de uma ou ambas as moléculas.

Comportamento semelhante foi observado por Souza (2017) ao estudar a influência do glyphosate no comportamento do atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo. Por meio de ensaio biológico, utilizando pepino como planta indicadora, o autor observou maior sorção do atrazine quando aplicado em mistura com a Roundup Ultra[®] e redução na sorção quando aplicado em mistura com Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®].

A presença de surfactantes e adjuvantes no produto formulado Roundup Ultra[®] pode causar alteração nas características físico-químicas da água presente na solução do solo, tais como a condutividade elétrica, tensão superficial e o pH (Da Cunha; Alves, 2009; Baio et al., 2015). A redução do pH pode favorecer a sorção do sulfentrazone no solo, já que este possui comportamento de ácido fraco. Nesse caso, quando o pH do solo é menor que o pKa do herbicida, prevalece a forma molecular, favorecendo a sorção do herbicida no solo.

A matéria seca das plantas de sorgo cultivadas no Latossolo Vermelho-Amarelo e areia lavada, em função das doses crescentes de sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com glyphosate pode ser observada na Figura 2. Observou-se redução na matéria seca da planta indicadora com o aumento da dose do herbicida, independente do tratamento.

Com base na matéria seca da planta indicadora, observa-se que maior quantidade de sulfentrazone é necessária para reduzir em 50% o acúmulo de matéria seca das plantas quando a aplicação é realizada em mistura com Roundup Ultra[®]. Esse aumento na dose é de aproximadamente 55% em relação a aplicação de sulfentrazone de forma isolada, indicando maior sorção do sulfentrazone em função da mistura. Comportamento inverso é observado quando o sulfentrazone é aplicado em mistura com o Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®]. Nesse caso, a dose necessária para reduzir em

50% o acúmulo de biomassa é 38 e 53% menor, quando o sulfentrazone é aplicado em mistura com Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®], respectivamente.

Latossolo Vermelho-Amarelo

Areia Lavada

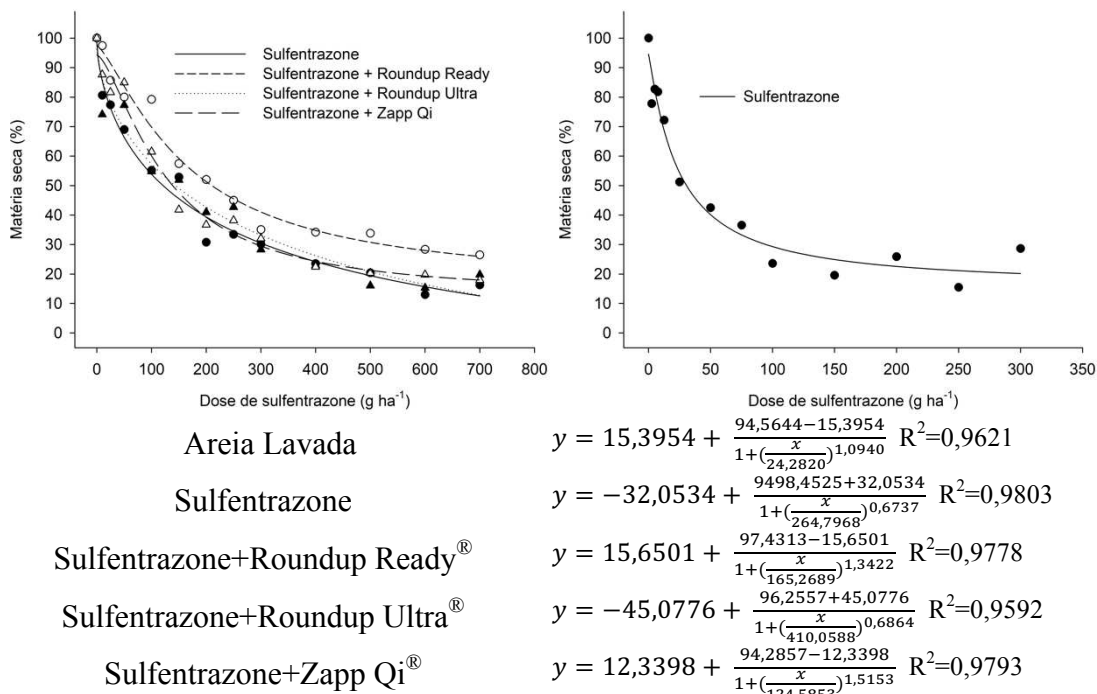


Figura 2. Matéria seca de plantas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo (esquerda) e areia lavada (direita) submetidas a doses crescentes de sulfentrazone isolado e em mistura com glyphosate aos 21 dias após a semeadura. A dose de glyphosate utilizada foi de 1080 g ha⁻¹ para todos os tratamentos, exceto na areia.

A razão de sorção do sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com diferentes formulações de glyphosate, com base na intoxicação e matéria seca da planta indicadora, encontra-se na Tabela 4. Com base na razão de sorção calculada a partir da intoxicação, podemos inferir que, em geral, a mistura com glyphosate, aumenta a sorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo, independente da formulação utilizada.

Um dos motivos pelo qual isso pode ocorrer está relacionado a interação entre as moléculas herbicidas. Sabe-se que o glyphosate, quando em contato com o solo, fica fortemente aderido a fração coloidal (Borggaard; Gimsing, 2008). Estando aderido aos colóides do solo, pode também servir como sítios de ligação para outras moléculas, resultando em maior sorção do sulfentrazone.

Tabela 4. Razão de sorção de sulfentrazone isolado e em mistura com formulações de glyphosate com base intoxicação das plantas aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura (DAS) e matéria seca aos 21 DAS (MS).

Tratamentos	Razão de Sorção			
	7DAS	14DAS	21DAS	MS
Sulfentrazone	4,00	3,47	2,91	9,90
Sulfentrazone+Roundup Ready [®]	7,07	6,61	5,03	5,81
Sulfentrazone+Roundup Ultra [®]	4,13	6,82	6,82	15,89
Sulfentrazone+Zapp Qi [®]	4,27	3,64	3,64	4,13

A fim de verificar se a diferença entre a C_{50} do sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com glyphosate é significativa foi realizada a comparação entre os intervalos de confiança de cada tratamento. O software R Version 1.0.1433.4.3 – © 2009-2018 foi utilizado para as análises, com o auxílio dos pacotes drm, Rcpp e drc. Utilizando-se este teste obteve-se o P valor, o qual é demonstrado na Tabela 5. Quando o P valor é menor ou igual a 0,05 a diferença entre os coeficientes (C_{50}) é significativa.

Os resultados encontrados na análise do P valor mostram que, aos 7 DAS, apenas o valor da C_{50} referente a mistura de sulfentrazone com Roundup Ready[®] difere da C_{50} do sulfentrazone aplicado de forma isolada. No entanto, aos 14 e 21 DAS, tanto a C_{50} para o sulfentrazone em mistura com Roundup Ready[®] quanto em mistura com Roundup Ultra[®] difere da C_{50} encontrada para o sulfentrazone aplicado de forma isolada. Para a variável matéria seca, todas as formulações diferem da aplicação de sulfentrazone de forma isolada.

Tabela 5. Comparação entre os valores de C_{50} considerando as formulações em relação ao sulfentrazone isolado obtidos em função da intoxicação aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura (DAS) e da matéria seca de plantas coletadas aos 21 dias após a semeadura (MS).

Relação	P valor			
	7 DAE	14 DAE	21 DAE	MS
Sulfentrazone/ Sulfentrazone+RoundupReady [®]	0,0000	0,0000	0,000	0,000
Sulfentrazone/ Sulfentrazone+RoundupUltra [®]	0,7110	0,0000	0,000	0,000
Sulfentrazone/ Sulfentrazone+ZappQi [®]	0,4051	0,6463	0,5422	0,000

A diferença no comportamento do sulfentrazone em função das formulações de glyphosate pode estar relacionada a presença do sal. Os sais de glyphosate, tais

como, sal de isopropilamina (Roundup Ready[®]), sal de amônio (Roundup Ultra[®]) e sal de potássio (Zapp Qi[®]), possuem diferentes características químicas e podem interagir de forma diferente com o sulfentrazone. Nestas formulações comerciais, os surfactantes e adjuvantes que constituem a formulação específica de cada marca comercial podem variar, fornecendo ao produto formulado características específicas.

Na literatura é relatado que 96% dos agricultores realizam aplicações de agroquímicos em mistura de tanque, e 86% relataram que nessa mistura há a presença de 2 ou mais herbicidas (Grazziero, 2015). A associação de herbicidas tem como objetivo aumentar o espectro de controle bem como controlar espécies ou biótipos específicos. Além disso, a aplicação de herbicidas com diferentes mecanismos de ação é ferramenta fundamental para manejo de populações resistentes e tolerantes a determinados herbicidas. No entanto, é preciso ter cautela, visto que pouco se sabe sobre o comportamento das moléculas quando aplicadas em mistura.

Conclui-se que a aplicação de sulfentrazone em mistura com glyphosate altera as forças sortivas do sulfentrazone com o Latossolo Vermelho-Amarelo. Com base apenas na intoxicação das plantas indicadoras, nota-se que formulações de glyphosate, em geral, aumentam a sorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo, reduzindo a disponibilidade do mesmo na solução do solo. Todavia, levando-se em consideração o acúmulo de matéria seca de plantas cultivadas em substratos tratados com o sulfentrazone isolado e em misturas com formulações de glyphosate constatou-se que a sorção do sulfentrazone aumenta em função da mistura com Roundup Ultra[®], mas diminui quando em mistura com Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®].

LITERATURA CITADA

BAIO, F. H. R.; GABRIEL, R.R.F.; CAMOLESE, H.S. Alteração das propriedades físico-químicas na aplicação contendo adjuvantes. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 9, n. 2, p. 151-161, 2015.

BORGGGAARD, O.K.; GIMSING, A.L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest and Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

ČADKOVÁ, E.; KOMÁREK, M.; KALISZOVÁ, R.; VANĚK, A.; MILUŠE BALÍKOVÁ. Tebuconazole sorption in contrasting soil types. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 404-414, 2013.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

DA CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Interciência**, v. 34, n. 9, p. 655-659, 2009.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

FMC Corporation. 1999. Sulfentrazone. Product Profile. Philadelphia: Agricultural Product Group.

FRANS, R.; TALBERT, R.; MARX, D.; CROWLEY, H. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N.D. (Ed.) **Research methods in weed science**. 3 ed. Champaign: Southern Weed Science Society, 1986. 37p.

GAZZIERO, D. L. P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 83-92, 2015.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A.; RAMOS, M. L. L. C. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**. CETESB, São Paulo, 1990.

- GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; HANCOCK, H. G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, v. 45, n. 5, p. 733–738, 1997.
- HATZIOS, K. K. 1998. **Supplement to Herbicide Handbook**. 7th ed. Lawrence, K S: Weed Science Society of America. Pp. 67–69.
- MAIN, C. L.; MUELLER, T. C.; HAYES, R. M.; WILCUT, J. W.; PEEPER, T. F.; TALBERT, R. E.; WITT, W. W. Sulfentrazone persistence in southern soils: bioavailable concentration and effect on a rotational cotton crop. **Weed Technology**, v. 18, n. 2, p. 346–352, 2004.
- MARCHESE, L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- MARTINEZ, C. O.; SILVA, C.M.M.S.; FAY, E. F.; MAIA, A.H.N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, p. 879–886, 2008.
- MASHAYAMOMBE, B.K.; MAZARURA, U.; CHITEKA, A. The effect of two formulations of sulfentrazone on soil and leaf residues and phytotoxicity in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.). **Asian Journal of Agriculture and Rural Development**, v. 3, n. 3, p.135–140, 2013.
- NALINI, R.R.P; JANAKI, P.; BALUSAMY, M.; CHINNUSAMY, C. Persistence of sulfentrazone in soil under soybean and its carryover effect on bioindicators. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science**, 2016.
- OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Technology**, v. 14, n. 1, p. 100 –105, 2000.
- OHMES, G. A.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone adsorption and mobility in surface soil of the southern United States. **Weed Technology**, v. 21, n. 3, p. 796–800, 2007.
- PESSALA, P.; SHULTZ, E.; NAKARI, T.; JOUTTI, A.; HERVE, S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 2, p. 263-272, 2004.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 24, p. 947-951, 2000.

PRATA, F. LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; VEREECKEN, H.; TORNISIELO, V. L.; PELISSARI, L. Glyphosate behavior in a Rhodic Oxisol under no-till and conventional agricultural systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 1, p. 61-69, 2005.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T. O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar em Porto Alegre. IN: ZURITA M. L. L. & TOLFO, A. M. (Org.). **A Qualidade do Ar em Porto Alegre**. Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Porto Alegre, 2000.

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. Disponível em: Available from: <https://www.intechopen.com/books/herbicides-theory-and-applications/the-bioassay-technique-in-the-study-of-the-herbicide-effects>.

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

SHANER, D.L. Field dissipation of sulfentrazone and pendimethalin in Colorado. **Weed Technology**, v. 26, n.4, p. 633-637, 2012

SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.

SOUZA, M. F.; NETO, M.D.C.; MARINHO, M.I.; SARAIVA, D.T.; FARIA, A.T; SILVA, A.A.; SILVA, D.V. Persistence of imidazolinones in soils under a clearfield system of rice cultivation. **Planta Daninha**, v. 34, n. 3, p. 589-596, 2016.

SOUZA, M. F. **Dinâmica do atrazine no solo em aplicações isoladas e em misturas com formulações de glyphosate**. 2017. 55 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa.

STREIBIG, J.C.; RUDEMO, M.; JENSEN, J.E. Dose-response curves and statistical models. In: STREIBIG, J.C; KUDSK, P. (Ed.) **Herbicide bioassay**. Boca Raton: CRC Press, 1993. p.30-35.

SZMIGIELSKI, A.M.; SCHOENAU, J.J.; JOHNSON, E.N.; HOLM, F.A.; SAPSFORD, K.L.; LIU, J. Development of a laboratory bioassay and effect of soil properties on sulfentrazone phytotoxicity in soil. **Weed Technology**, v. 23, n. 3, p. 486-491, 2009.

TONI, L.R.M.; SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

Quantificação da lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate utilizando método cromatográfico

Quantification of sulfentrazone leaching in isolated application and in mixture with glyphosate using chromatography

Resumo: O sulfentrazone é um herbicida recomendado para uso em pré-emergência para o controle de plantas daninhas em diversas culturas. Visando ampliar o espectro de ação, o sulfentrazone tem sido utilizado muitas vezes em mistura com glyphosate. No entanto, não são conhecidas os efeitos das interações dessa mistura sobre a dinâmica do sulfentrazone no solo. Neste trabalho foi avaliado a lixiviação pelo método cromatográfico do sulfentrazone em colunas contendo amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, quando aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. Para isso, colunas de PVC com 10 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, foram preenchidas com amostras do solo coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade. Os herbicidas foram aplicados no topo das colunas e, 24 horas após, foi simulada chuva de 60 mm. Após 72 horas, as colunas foram seccionadas em segmentos de 5 cm, coletando-se amostra do solo contido em cada um desses segmentos da coluna. Nestas amostras foram quantificadas as concentrações de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência. O método de extração do sulfentrazone foi validado quanto aos parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão. O método se mostrou adequado para a extração e quantificação do sulfentrazone. Quando aplicado de forma isolada, o sulfentrazone lixiviou até 15 cm. De modo geral, observou-se que a mistura do sulfentrazone com glyphosate, independente de sua formulação, alterou o comportamento do sulfentrazone no solo. A aplicação de sulfentrazone em mistura com Roundup Ready[®] aumentou o potencial de lixiviação do sulfentrazone, podendo este ser detectado até 25 cm de profundidade. No entanto, quando em mistura com Roundup Ultra[®], o sulfentrazone se manteve nas camadas superficiais, não ultrapassando os 10 cm. Conclui-se que a formulação de glyphosate Roundup Ready[®], quando aplicada em mistura com sulfentrazone, altera o comportamento do mesmo no solo, aumentando o potencial de lixiviação do sulfentrazone. Essa movimentação no perfil do solo pode determinar a seletividade e/ou a eficiência de controle das plantas daninhas, além do risco de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: herbicida, mobilidade, contaminação, HPLC

Abstract: Sulfentrazone is a herbicide recommended for use in pre-emergence for the control of weeds in various crops. In order to broaden the spectrum of action, sulfentrazone has often been used in combination with glyphosate. However, the effects of the interaction of this mixture on the dynamics of sulfentrazone in the soil are not known. In this work the leaching by the sulfentrazone chromatographic method was evaluated in columns containing samples of a Red-Yellow Latosol, when applied in isolation and mixed with glyphosate formulations. For this, PVC columns with 10 cm in diameter and 50 cm in length were filled with soil samples collected in the 0-20 cm depth layer. The herbicides were applied to the top of the columns and, 24 hours later, a 60 mm rainfall was simulated. After 72 hours, the columns were sectioned in 5 cm segments, collecting soil sample contained in each of these segments of the column. In these samples the concentrations of sulfentrazone were quantified by high performance liquid chromatography. The sulfentrazone extraction method was validated for selectivity, linearity, limits of detection and quantification, accuracy and precision. The method was adequate for sulfentrazone extraction and quantification. When applied alone, sulfentrazone leached up to 15 cm. In general, it was observed that the mixture of sulfentrazone and glyphosate was independent of its formulation and altered the behavior of sulfentrazone in the soil. The application of sulfentrazone in a mixture with Roundup Ready[®] increased the sulfentrazone leaching potential, which could be detected up to 25 cm deep. However, when mixed with Roundup Ultra[®], sulfentrazone was maintained in the superficial layers, not exceeding 10 cm. It is concluded that the formulation of glyphosate Roundup Ready[®], when applied in mixture with sulfentrazone, alters its behavior in the soil, increasing the sulfentrazone leaching potential. This movement in the soil profile can determine the selectivity and / or weed control efficiency, as well as the risk of contamination of groundwater.

Key-words: herbicide, mobility, contamination, HPLC

INTRODUÇÃO

O sulfentrazone, do grupo químico das triazolinonas, é um herbicida para aplicação preferencialmente em pré-emergência, controlando várias espécies de plantas daninhas, mono e dicotiledôneas, das culturas da cana-de-açúcar, soja, café e eucalipto. Visando ampliar o espectro de ação dos herbicidas, muitas vezes o sulfentrazone tem sido aplicado em mistura com glyphosate, principalmente em áreas com ocorrência de plantas daninhas resistentes a herbicidas (Minozzi et al., 2014).

Moléculas de herbicidas que se comportam como ácidos fracos, como o glyphosate, podem ser alteradas para facilitar o manuseio e aumentar a estabilidade da formulação de herbicidas. Nesse caso, o hidrogênio do grupo OH, pode tanto ser substituído por outros íons pertencentes a um sal, ou colocados para reagir com um álcool de modo a formar um éster (Nordby; Hager, 2011). Atualmente, diversas formulações de glyphosate estão disponíveis no mercado, como por exemplo: sal de isopropilamina, sal de amônio, sal diamônio, sal de potássio, sal trimetilsulfônio e sal sesquisódio.

As formulações comerciais de glyphosate geralmente contêm um sal monovalente, devido à sua alta solubilidade em água. Os sais de glyphosate desempenham uma variedade de funções importantes. Em particular, a porção de sal do produto formulado pode permitir uma maior absorção do glyphosate através da sua penetração mais efetiva na folha (Nordby; Hager, 2011). No entanto, os sais não têm impacto na atividade herbicida, uma vez que apenas o ácido parental atua no local alvo dentro da planta.

Além de alterar a absorção do herbicida via foliar, as diferentes formulações de glyphosate podem alterar o comportamento de outros herbicidas quando utilizados em mistura. A mobilidade de herbicidas é um processo necessário no controle eficiente de sementes de plantas daninhas distribuídas no banco de sementes do solo (Bachega et al., 2009). Porém, a lixiviação excessiva pode contribuir na migração do herbicida do local de interesse para camadas mais profundas do solo com possibilidades de atingir mananciais subsuperficiais de água. Desta maneira, o processo de lixiviação está diretamente relacionado com a eficiência no controle de plantas daninhas e com os riscos de contaminação ambiental.

Rossi et al. (2003), utilizando bioensaios, avaliaram a lixiviação do sulfentrazone ($0,86 \text{ kg ha}^{-1}$), em dois tipos de solo (Nitossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico), e determinaram que sob precipitação pluvial de 90 mm, o herbicida foi detectado até 7,5 e 12,5 cm de profundidade, respectivamente. Estes dados são coerentes com Vivian et al. (2006) que, investigando o comportamento do sulfentrazone até 20 cm de profundidade, aplicado na dose de $0,9 \text{ kg ha}^{-1}$, determinaram que a lixiviação do herbicida é significativa somente na camada de 0-10 cm do solo. No entanto, nada se sabe sobre o potencial de lixiviação do sulfentrazone quando aplicado em mistura com glyphosate. Dessa forma, o objetivo desse estudo foi avaliar o potencial de lixiviação do sulfentrazone quando aplicado de forma isolada e em mistura com diferentes formulações de glyphosate, através do método cromatográfico.

MATERIAL E MÉTODOS

Local e amostras de solo

O experimento foi realizado em casa de vegetação, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, em 2016 e 2017. As amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da análise física e química das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado no experimento^a.

Areia (%)			Silte (%)				Argila (%)		
76			7				17		
pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	MO
H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----						----- dag kg ⁻¹ -----		
4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3	3,2	2,52

a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); SB- soma de bases; CTC – capacidade de troca de cátions; MO – matéria orgânica.

Delineamento experimental

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram arranjados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes aos herbicidas (Sulfentrazone, Sulfentrazone+Roundup Ready[®], Sulfentrazone+Roundup Ultra[®] e Sulfentrazone+Zapp Qi[®]) e as subparcelas as profundidades de coleta das amostras nas colunas do solo (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 35-40, 40-45 e 45-50 cm).

Preparo das colunas

Para estudar a lixiviação dos herbicidas no perfil do solo, foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, preenchidas com solo. No interior das colunas foi aplicada parafina, para evitar o escorrimento lateral da água. 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 por 72 horas para drenar o excesso de água, ficando a umidade próximo à capacidade de campo

Aplicação dos herbicidas e simulação da chuva

Os herbicidas foram aplicados no topo das colunas, com pulverizador de alta precisão, pressurizado a CO₂ (pontas TTI 110 02, calibrado para aplicar 150 L ha⁻¹). O sulfentrazone (Boral[®]) foi aplicado na dose de 1500 g ha⁻¹, enquanto que o glyphosate foi aplicado na dose de 1080 g ha⁻¹. Visando evitar a deriva, as aplicações foram realizadas na temperatura ambiente de 25 °C e umidade relativa de 70%. Doze horas após a aplicação do herbicida, 60 mm de chuva foram simulados durante 2 h, com as colunas na vertical. Durante a simulação das chuvas, o volume de água que atingia cada coluna foi monitorada com pluviômetros. Em seguida as colunas foram mantidas em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água remanescente. Após isso, as colunas foram cortadas em segmentos de 5 cm, representando as profundidades. As amostras de solo contidas em cada segmento foram homogeneizadas e armazenadas a -20 °C até o momento das análises.

Método de extração do sulfentrazone

Para extração do herbicida do solo visando quantificação do sulfentrazone utilizou-se a Técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) e Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV/Vis) descrito por (Costa et al., 2014), com adaptações. Para isso 2 g de amostra de solo seco, previamente homogeneizado, foram pesadas em tubos falcon de tampa rosqueável de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 12 mL da solução extratora (6,5 mL de acetonitrila, 1,5 mL de acetato de etila e 4 mL de água), pH 8. Os tubos foram agitados em vortex durante 2 minutos e em seguida mantidos a -20 °C por 4 horas. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro, contendo 1 g de Na₂SO₄ anidro, e transferido para um balão de 50 mL. O balão foi acoplado a um evaporador rotativo e mantido a 40 °C e 100 rpm até a completa evaporação do solvente. O resíduo contido no balão foi recuperado em 1,5 mL de acetonitrila, filtrado em filtro Millipore (0,45 µm), e analisados por CLAE-UV/Vis.

Condições cromatográficas

As determinações do sulfentrazone foram realizadas utilizando o sistema de cromatografia líquida de alta eficiência modelo Shimadzu LC 20AT, detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD- M20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta de água (acidificada com 0,1% de ácido fosfórico) e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v), fluxo de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, temperatura da coluna de 30 °C e comprimento de onda de 207 nm. As análises foram realizadas em triplicata. A comparação do tempo de retenção de picos presentes na amostra com o padrão analítico de sulfentrazone permitiu a identificação do herbicida. Nestas condições, o tempo de retenção para o sulfentrazone foi de aproximadamente 7,2 minutos.

A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão do sulfentrazone na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas a partir desta solução estoque. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC.

Validação do método de extração

O método otimizado para determinação do sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo, quando aplicado de forma isolada ou em mistura com Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e ZappQi[®], foi validado para as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e de quantificação, exatidão e precisão (repetitividade e precisão intermediária). A validação foi realizada seguindo orientações propostas pelos métodos nacional e internacional de validação de ensaios químicos (ICH, 1995; ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; União Europeia, 2012).

Seletividade

A seletividade foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos, após a aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado em solo isento de herbicida e fortificado com o sulfentrazone na concentração de 2 mg L⁻¹. A comparação dos cromatogramas teve por objetivo investigar a presença de picos de coextrativos da amostra no tempo de retenção do analito de interesse.

Linearidade

Para determinar a linearidade de resposta do equipamento, utilizou-se nove concentrações do sulfentrazone em acetonitrila (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 e 2 mg L⁻¹), em triplicata. As amostras de solos isentas de herbicida foram fortificadas com concentrações crescentes de sulfentrazone e em seguida submetidas ao procedimento de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Após a análise cromatográfica foram obtidas as curvas analíticas, relacionando as concentrações dos analitos, nos extratos de amostras injetados, com suas respostas analíticas (áreas). A linearidade do método foi avaliada através da análise de regressão linear, obtida para o sulfentrazone isolado e em mistura com as diferentes formulações de glyphosate, das curvas analíticas e dos gráficos dos resíduos.

Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica e podem ser calculados através das equações:

$$LD = 3,3 * \frac{S}{S} \quad (\text{equação 1})$$

$$LQ = 10 * \frac{S}{S} \quad (\text{equação 2})$$

onde “s” é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e “S” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

Exatidão

A exatidão foi determinada através de ensaios de recuperação. Para a realização desse ensaio, as amostras de solo foram fortificadas em três níveis de concentração (0,2; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹), em triplicata, e submetidas ao método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. Foram avaliados o percentual de recuperação (%R) e o coeficiente de variação (CV).

Precisão

A avaliação do parâmetro precisão foi realizada em termos de: repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade foram analisados os coeficientes de variação (CV) de três concentrações do extrato correspondentes a valores próximos de 2, 12 e 24 vezes o limite de quantificação do método com seis repetições, pelo mesmo analista e mesmo equipamento. A precisão intermediária foi avaliada pela análise dos CVs de três dias não consecutivos, para as mesmas concentrações e condições utilizadas na repetitividade, porém utilizando-se três repetições.

Para o cálculo do coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), utilizou-se a equação:

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} * 100 \quad (\text{equação 3})$$

onde, DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

Análise dos Resultados

Para avaliar a concentração do sulfentrazone em função da profundidade, utilizou-se gráfico de barras com desvio padrão, (no eixo Y a profundidade e, no eixo X, a concentração do herbicida) e as comparações realizadas utilizando-se estatística descritiva.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa (Ribani et al., 2004). Esta foi verificada através da comparação dos cromatogramas dos extratos da matriz do solo, na presença dos analitos de interesse e na ausência dos mesmos, obtidos através da aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. Os cromatogramas obtidos podem ser observados na Figura 1.

A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (Ribani et al., 2004).

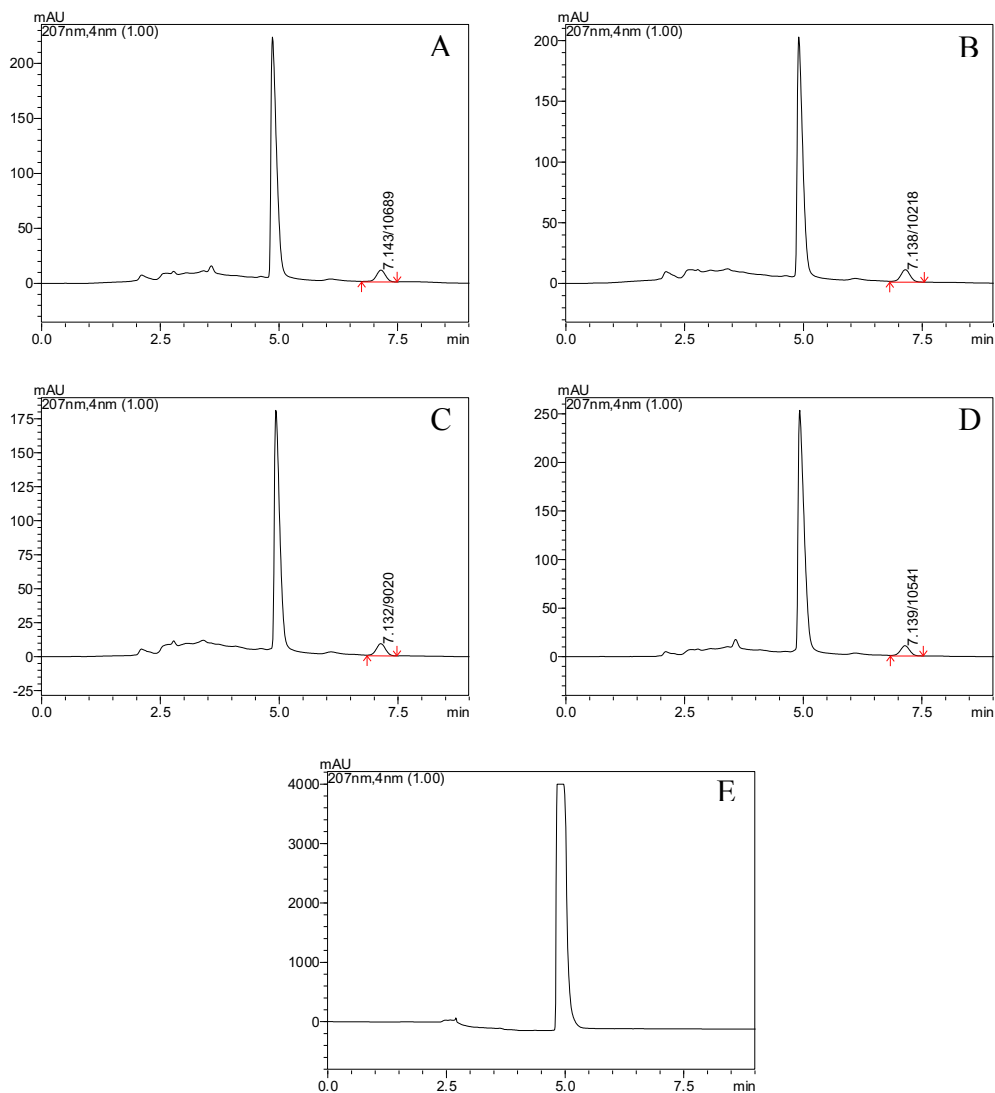


Figura 1. Cromatogramas de extratos do solo, obtidos pelo método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis, fortificados com 2 mg L^{-1} com sulfentrazone em aplicação isolada (A) e em mistura com Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C), Zapp Qi[®] (D) e solo isento de herbicida (E).

Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Esta, foi determinada pela injeção dos extratos das amostras fortificadas, em nove diferentes níveis de concentrações do herbicida sulfentrazone aplicado de forma isolada e em mistura com diferentes formulações de glyphosate. As curvas analíticas obtidas para linearidade do equipamento e do método

de extração do herbicida do solo estão apresentadas nas Figura 2 e 3, respectivamente.

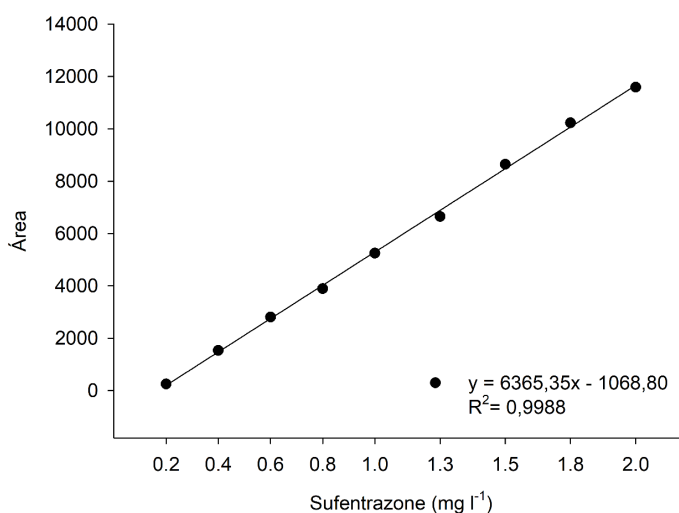


Figura 2. Curva do sulfentrazone em acetonitrila.

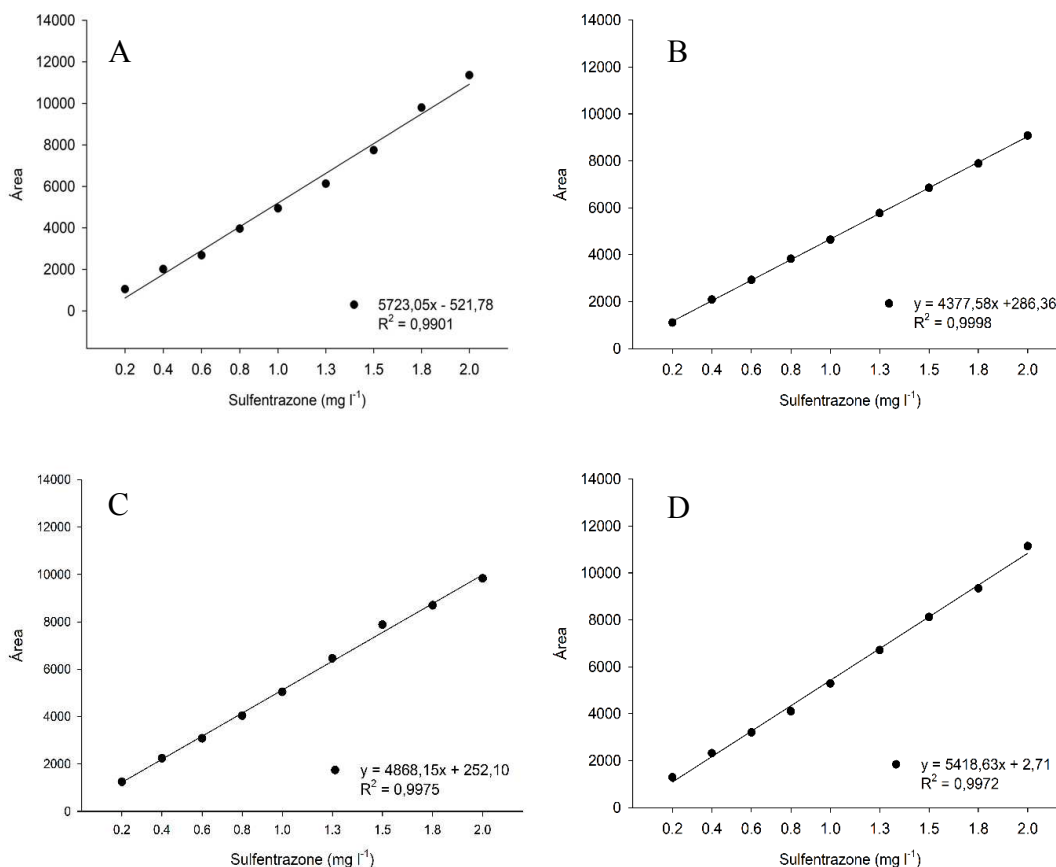


Figura 3. Curvas com superposição de matriz para os herbicidas sulfentrazone (A), sulfentrazone + Roundup Ready® (B), sulfentrazone + Roundup Ultra® (C) e sulfentrazone + ZappQi® (D).

A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de determinação (R^2). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

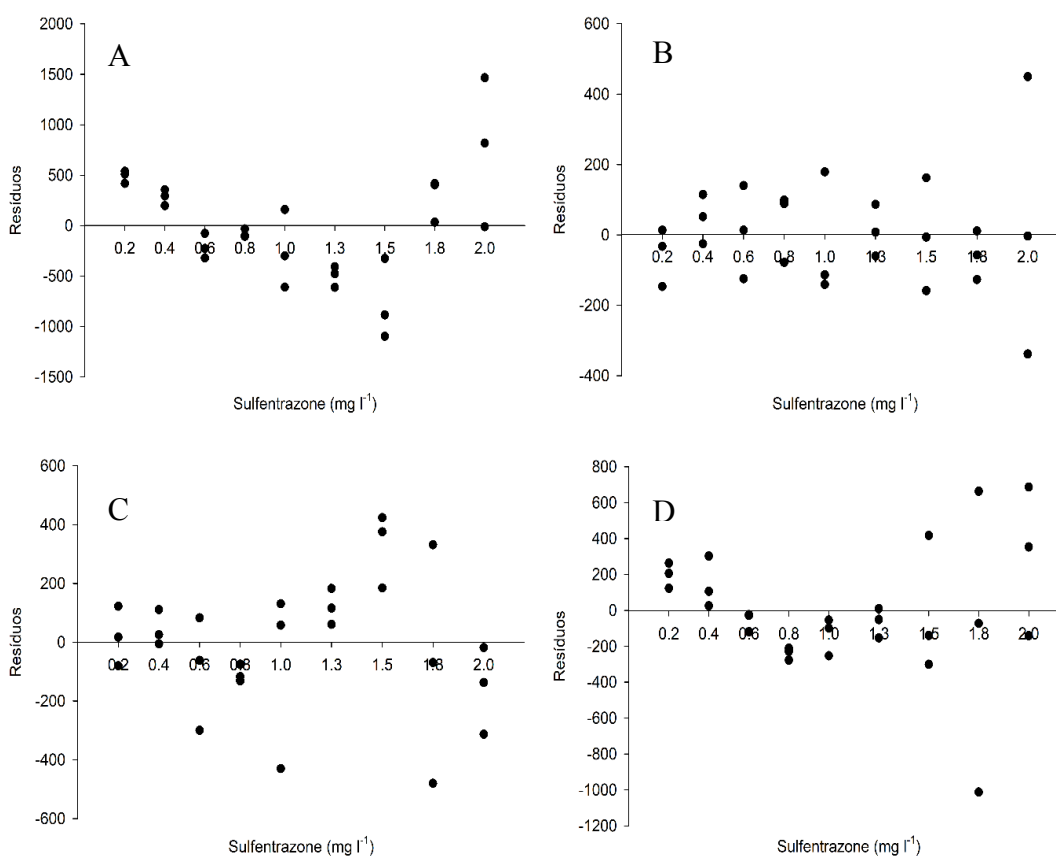


Figura 4. Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de sulfentrazone aplicado de forma isolada (A) e em mistura com os herbicidas Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C) e ZappQi[®] (D).

A partir da avaliação dos resíduos, observa-se que os mesmos apresentaram distribuição aleatória, tanto para o sulfentrazone em aplicação isolada como em mistura com formulações de glyphosate. Esta distribuição caracteriza um

comportamento homoscedástico, além de indicar um bom ajuste dos dados ao modelo. (Ribeiro et al., 2008).

Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) das curvas analíticas dos herbicidas, nas diferentes matrizes, foram determinados através das equações 1 e 2 e estão disponíveis na Tabela 2.

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão. Já o limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com exatidão (INMETRO, 2003).

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação do método proposto em mg kg^{-1} .

Herbicida	LD (mg kg^{-1})	LQ (mg kg^{-1})
Sulfentrazone	0,0898	0,2722
Sulfentrazone + Roundup Ready [®]	0,0450	0,1366
Sulfentrazone + Roundup Ultra [®]	0,0603	0,1828
Sulfentrazone + Zapp Qi [®]	0,0826	0,2502

Exatidão

Para avaliar a exatidão, amostras de solo foram fortificadas em três níveis de concentração de sulfentrazone de forma isolada e em mistura com glyphosate em seguida submetidas ao método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis. Os resultados obtidos para recuperação do herbicida, juntamente com seus coeficientes de variação, são mostrados na Tabela 3.

Os valores de % R obtidos variaram de 71,59% a 109,56%, com coeficiente de variação de 0,75% a 13,57%. Esses resultados indicam que os % R tanto para o sulfentrazone em aplicação isolada quanto em mistura com diferentes formulações de glyphosate estão em conformidade com as exigências dos guias de validação, os quais relatam que “os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ ” (Ribani et al., 2004).

Tabela 3. Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (% CV) obtidos pelas análises dos extratos das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo fortificadas, em três níveis de concentração de sulfentrazone isolado e em mistura com formulações de glyphosate.

Concentração aplicada (mg L⁻¹)	Concentração no solo (mg kg⁻¹)	% R	CV (%)
Sulfentrazone			
0,2	0,17	85,94	1,49
1,0	0,79	78,70	5,20
2,0	1,43	71,59	7,50
Sulfentrazone + Roundup Ready[®]			
0,2	0,20	100,38	1,32
1,0	0,74	74,09	13,57
2,0	1,41	70,28	4,68
Sulfentrazone + Roundup Ultra[®]			
0,2	0,20	102,87	4,08
1,0	0,74	73,81	1,87
2,0	1,45	72,28	4,45
Sulfentrazone + ZappQi[®]			
0,2	0,22	109,56	7,40
1,0	0,76	75,65	5,24
2,0	1,48	73,78	0,75

Precisão

Repetitividade

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (Ribani et al., 2004). Pode ser estimada através do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV). Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos DPR de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. A precisão em validação de métodos pode ser verificada através da repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição. Os valores referentes a repetitividade são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Área média dos picos dos analitos nos cromatogramas e coeficientes de variação (CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo submetidos a aplicação de sulfentrazone de forma isolada e em mistura com Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]. Foram obtidas amostras fortificadas em três níveis de concentração, com seis replicatas em cada nível.

Concentração aplicada (mg L ⁻¹)	Área do pico	
	Sulfentrazone	
0,2	0,16	9,89
1,0	0,61	6,27
2,0	1,26	4,71
Sulfentrazone + Roundup Ready[®]		
0,2	0,17	10,67
1,0	0,64	4,90
2,0	1,16	4,09
Sulfentrazone + Roundup Ultra[®]		
0,2	0,17	10,09
1,0	0,63	6,08
2,0	1,13	7,90
Sulfentrazone + ZappQi[®]		
0,2	0,17	6,87
1,0	0,62	7,00
2,0	1,19	4,04

Os dados obtidos indicam uma concordância entre os resultados obtidos pela aplicação do método ESL/PBT-CLAE/UV-Vis, tanto para o sulfentrazone em aplicação isolada quanto em mistura com glyphosate. Verificou-se coeficientes de variação entre 4 e 10%, estando abaixo de 20%, que é o valor aceito para amostras complexas (RIBANI et al., 2004).

Precisão Intermediária

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores. É reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados (Ribani et al., 2004).

Tabela 5. Concentração de sulfentrazone no solo e coeficientes de variação (CV) obtidos nas análises das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo fortificadas em três níveis de concentração, com três replicatas em cada nível, para os diferentes dias de análise.

Concentração aplicada (mg L ⁻¹)	Concentração no solo (mg kg ⁻¹)			Média (mg kg ⁻¹)	CV (%)	
	Dia 1	Dia 2	Dia 3			
	Sulfentrazone					
0,2	0,17	0,19	0,17	0,18	5,90	
1,0	0,60	0,71	0,79	0,70	13,07	
2,0	1,28	1,43	1,43	1,38	6,65	
	Sulfentrazone + Roundup Ready[®]					
0,2	0,17	1,18	0,20	0,18	8,38	
1,0	0,62	0,68	0,74	0,68	9,03	
2,0	1,16	1,32	1,41	1,30	9,47	
	Sulfentrazone + Roundup Ultra[®]					
0,2	0,18	0,20	0,20	0,19	7,43	
1,0	0,64	0,74	0,74	0,71	8,02	
2,0	1,09	1,43	1,44	1,32	15,00	
	Sulfentrazone + ZappQi[®]					
0,2	0,18	0,20	0,22	0,20	10,14	
1,0	0,63	0,74	0,76	0,71	9,21	
2,0	1,18	1,40	1,47	1,35	11,58	

A variação decorrente da repetição da técnica de extração em três diferentes dias pode ser observada na Tabela 5 e é expressa através do coeficiente de variação. Verificou-se através da precisão intermediária que o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis é adequado para o sulfentrazone, visto que os coeficientes de variação obtidos são inferiores a 20%.

O método validado é seletivo, preciso, exato, possui boa linearidade dentro da faixa de trabalho e bons limites de detecção e quantificação, provando ser adequado para quantificação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate através da técnica ESL/PBT-CLAE-UV/Vis.

Lixiviação

Após a validação, o método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis foi aplicado para extração e quantificação do sulfentrazone no solo. Os resultados obtidos encontram na Figura 5.

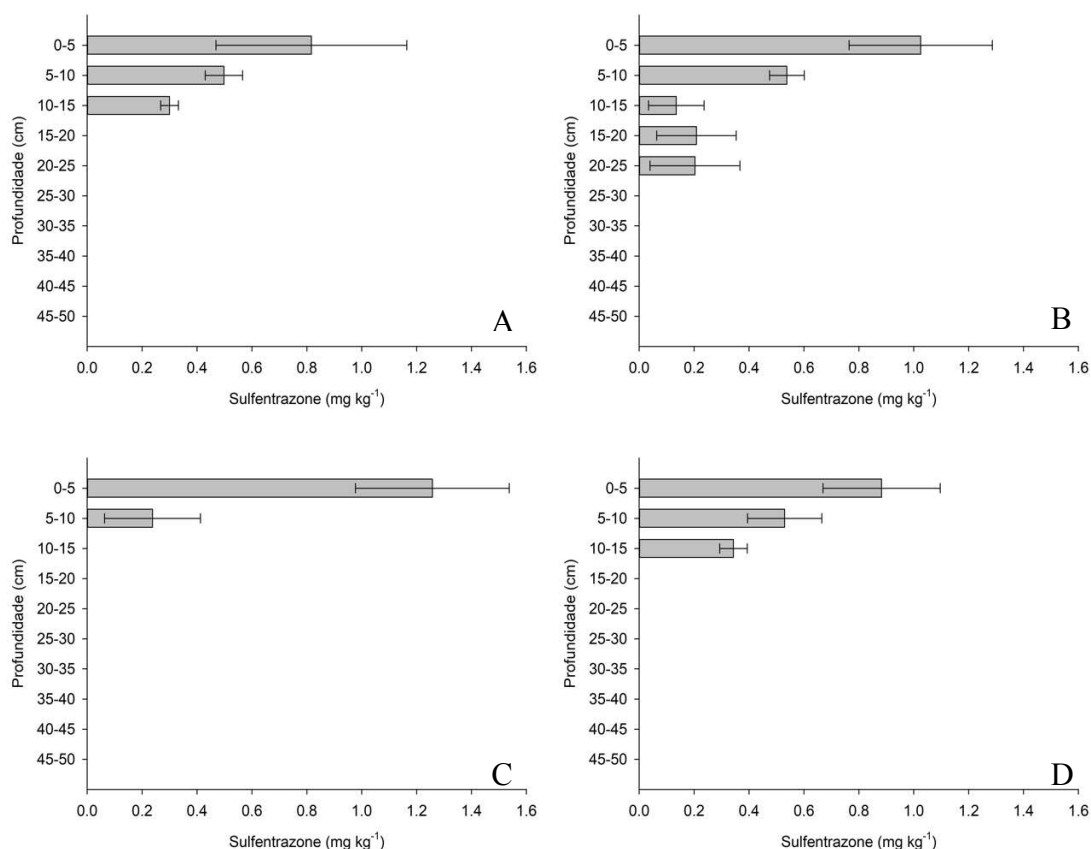


Figura 5. Média das concentrações do sulfentrazone no perfil das colunas submetidas a aplicação de sulfentrazone de forma isolada (A) e em mistura com formulações do glyphosate: Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C) e ZappQi[®] (D).

Maiores concentrações de sulfentrazone foram observadas nas camadas superiores, de 0-5 cm, independente do tratamento aplicado. Embora não tenha sido aplicado um teste de médias, através da observação visual, é possível verificar maior concentração de sulfentrazone, na camada de 0-5cm, quando aplicado em mistura com Roundup Ultra[®].

Pode-se observar que o sulfentrazone foi encontrado até a faixa que vai de 10-15 cm quando em aplicação isolada e em mistura com Zapp Qi[®]. No entanto, quanto aplicado em mistura com Roundup Ready[®], observa-se a presença de sulfentrazone até a camada de 20-25 cm, respectivamente. Já a aplicação em mistura com Roundup Ultra[®] resulta na presença de sulfentrazone até no máximo 10 cm. A presença de sulfentrazone nas camadas mais profundas indica que a mistura com Roundup Ready[®] altera o comportamento do sulfentrazone no solo, aumentando o potencial de lixiviação.

A menor lixiviação do sulfentrazone quando aplicado em mistura com Roundup Ultra[®] pode estar relacionada a sorção. Como observado nos ensaios de sorção tanto pelo método cromatográfico como biológico (Capítulos I e II, respectivamente), a mistura com Roundup Ultra[®] resulta em maior sorção do sulfentrazone ao solo. A maior sorção do sulfentrazone ao solo dificulta o movimento vertical do herbicida, reduzindo o potencial de lixiviação do mesmo.

O aumento no potencial de lixiviação do sulfentrazone quando aplicado em mistura com Roundup Ready[®] também pode estar associado com a sorção. Com visto anteriormente através do ensaio de sorção pelo método biológico (Capítulo II), a aplicação de sulfentrazone em mistura com Roundup Ready[®] altera a razão de sorção de 9,90 (sulfentrazone isolado) para 5,80 (sulfentrazone em mistura). Essa redução na quantidade de herbicida sorvido quando em mistura com Roundup Ready[®] resulta em maior concentração de sulfentrazone na solução do solo, estando disponível e passível de sofrer lixiviação.

A lixiviação é a principal forma de transporte dos herbicidas pelo movimento descendente desses produtos na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo (Andrade et al., 2011), o que podem resultar na presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos. Resíduos de pesticidas foram encontrados em 60% das amostras de água subterrânea de áreas urbanas e agrícolas dos Estados Unidos. (Delwiche et al., 2014). A lixiviação de agroquímicos no perfil do solo tem implicações diretas no potencial de contaminação de recursos hídricos do subsolo, pois, uma vez percolado das camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, a sua persistência no ambiente pode ser intensamente prolongada (Sarmah et al., 1998; Prata et al., 2001).

A diferença no comportamento do sulfentrazone em função das diferentes formulações de glyphosate pode estar relacionada ao sal. Os diferentes sais de glyphosate, tais como, sal de isopropilamina (Roundup Ready[®]), sal de amônio (Roundup Ultra[®]) e sal de potássio (Zapp Qi[®]), possuem diferentes características químicas e podem interagir de forma diferente com o sulfentrazone.

Com base nos resultados obtidos, tanto em relação a estimativa de sorção quanto ao potencial de lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com glyphosate, pode-se inferir que as características do sal de amônio alteram as

interações entre as moléculas de herbicida com solo ou entre si. Ou seja, a presença do Roundup Ready[®] altera as ligações do sulfentrazone com o solo ou até mesmo do sulfentrazone com glyphosate, alterando dessa forma o comportamento do sulfentrazone em comparação com a aplicação isolada.

Conclui-se que a formulação de glyphosate Zapp Qi[®] não altera o potencial de lixiviação do sulfentrazone. No entanto, a mistura com Roundup Ready[®], altera o comportamento do sulfentrazone no solo, aumentando o potencial de lixiviação. Por outro lado, menor potencial de lixiviação é observado em função da mistura com Roundup Ultra[®]. A diferença na movimentação do herbicida no perfil do solo pode determinar a seletividade e/ou a eficiência de controle das plantas daninhas, além do risco de contaminação de águas subterrâneas.

LITERATURA CITADA

ANDRADE, A. S. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, 2011.

ANVISA (2003). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução, n. 899. Brasil: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

BACHEGA, T.F.; PAVANI, M.C.M.D.; ALVES, P.L.C.A.; SAES, L.P.; BOSCHIERO, M. Lixiviação de sulfentrazone e amicarbazone em colunas de solo com adição de óleo mineral. **Planta Daninha**, v. 27, n. 2, p. 363-370, 2009.

COSTA, A. I.; QUEIROZ, M. E.; NEVES, A. A.; DE ASSIS, R. C.; DOS SOARES, C. E.; DA SILVA, A. A.; D'ANTONINO, L.; DE OLIVEIRA, A. F.; BELLATO, C. R. Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 3457-3466, 2014.

DELWICHE, K. B. et al. Atrazine leaching from biochar-amended soils. **Chemosphere**, v. 95, p. 346-352, 2014.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

ICH (1995). Validation of analytical procedures: Methodology. Q2B (CPMP/ICH/281/ 95). ICH – International Conference on Harmonisation.

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

INMETRO. (2010). Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQCGCRE-008. INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

MINOZZI, G.B.; MONQUERO, P.A.; PEREIRA, P.A. Eficácia de diferentes manejos das plantas daninhas na cultura da soja transgênica. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 406-412, 2014.

NORDBY, D.E.; HAGER, A.G. Herbicide Formulations and Calculations: Active Ingredient or Acid Equivalent, a Weed Fact Sheet. In **Integrated Pest Management Handbook**; University of Illinois: Champaign, IL, USA, 2011.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGINATO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e sorção de ametryn em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, F.A.L.; FERREIRA, M.M.C.; MORANO, S. C.; SILVA, L.R.; SCHNEIDER, RENÉ PETER. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, p. 164-171, 2008.

ROSSI, C.V.S.; ALVES, P.L.C.A.; MARQUES JUNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em nitossolo vermelho e em neossolo quartzarênico. **Planta Daninha**, v.21, p.111-120, 2003.

SARMAH, A.; KOOKANA, R.; ALSTON, A. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 49, n. 5, p. 775-790, 1998.

SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. **Journal of Chromatography**, v.14, n.1-2, p. 57-66, 2003.

União Europeia - Validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed: document n. SANCO/12495/2011: supersedes document n. Sanco/10684/2009: implemented by 01/01/2012. Disponível em:

<http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/docs/qualcontrol_en.pdf>.

Acesso em: 12 jan. 2017.

VIVIAN, R.; REIS, M.R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A.F.; GUIMARÃES, A.A.; SANTOS, J.B.; SILVA, A.A. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, p. 741-750, 2006.

Estimativa da lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate por método biológico

Estimation of sulfentrazone leaching in isolated application and in mixture with glyphosate using biological assay

Resumo: Um dos grandes problemas dos cultivos agrícolas é a presença de biótipos de plantas daninhas resistentes na área. Como alternativa de controle, os agricultores têm recorrido ao uso de herbicidas que possuem atividade residual no solo e têm boa ação em pré-emergência, muitas vezes em mistura com glyphosate. Uma das misturas muito utilizada no Brasil é a do sulfentrazone com glyphosate. Quando um herbicida tem ação em pré-emergência, pequena lixiviação de suas moléculas é necessária para sua incorporação superficial no solo onde estão a maioria das sementes das plantas daninhas. Esta é uma condição essencial para o herbicida apresentar boa eficiência agrônômica. Entretanto, ocorrendo lixiviação excessiva, o herbicida pode perder a sua eficiência no controle das plantas daninhas e aumentar os riscos de contaminação do lençol freático. Neste trabalho foi avaliada a lixiviação do sulfentrazone, em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho-Amarelo quando aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]). Plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*) foram utilizadas como indicadoras da presença do sulfentrazone na solução do solo. Para isso, colunas de PVC com 10 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, previamente preparadas, foram preenchidas com amostras de solo. Após umedecimento das colunas, até próximo à capacidade de campo, aplicou-se os herbicidas no topo das colunas e, 24 horas após, foi simulada chuva de 60 mm. Após 72 horas, as colunas foram seccionadas em segmentos de 5 cm, coletando-se o material de cada um desses segmentos, onde foi cultivada a planta indicadora. A avaliação dos parâmetros (intoxicação e matéria seca) resultantes da ação do sulfentrazone foram realizadas aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura. Quando o sulfentrazone é aplicado em misturas com Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®] ocorre redução das forças sortivas desse herbicida aos colóides do solo. Em razão disso ocorre maior disponibilidade do sulfentrazone nas camadas superiores do solo. Isto pode proporcionar melhor controle das plantas e, ou intoxicação das culturas subsequentes. Além disso, a ocorrência de chuvas de alta intensidade poderá promover a lixiviação do sulfentrazone para camadas inferiores do solo quando for aplicado em mistura com o glyphosate nas formulações: Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®].

Palavras-chave: herbicida, mobilidade, solo, planta daninha.

Abstract: One of the major problems of agricultural crops is the presence of resistant weed biotypes in the area. As an alternative control, farmers have resorted to the use of herbicides that have residual soil activity and have a good pre-emergence action, often in combination with glyphosate. One of the most widely used blends in Brazil is that of sulfentrazone with glyphosate. When an herbicide has a pre-emergence action, small leaching of its molecules is necessary for its superficial incorporation in the soil where most of the weed seeds are present. This is an essential condition for the herbicide to show good agronomic efficiency. However, if excessive leaching occurs, the herbicide may lose its efficiency in controlling weeds and increase the risks of contamination of the water table. In this work the sulfentrazone leaching was evaluated in columns of a Red-Yellow Latosol when applied in isolation and mixed with formulations of glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] and Zapp Qi[®]). Sorghum plants (*Sorghum bicolor*) were used as indicators of the presence of sulfentrazone in the soil solution. For this, PVC columns with 10 cm diameter and 50 cm in length, previously prepared, were filled with soil samples soil samples collected in the 0-20 cm depth layer. After moistening the columns to near field capacity, the herbicides were applied to the top of the columns and, after 24 hours, a simulated rainfall of 60 mm. After 72 hours, the columns were sectioned in 5 cm segments, collecting the soil from each of these segments. In these samples, representing different depths, the indicator plant was cultivated. The evaluation of the parameters (intoxication and dry matter) resulting from the action of sulfentrazone were carried out at 7, 14 and 21 days after sowing. When sulfentrazone is applied in mixtures with Roundup Ready[®] and Zapp Qi[®], the sorption forces of this herbicide are reduced to soil colloids. As a result, sulfentrazone is more readily available in the upper layers. This may provide better control of plants and, or intoxication of crops. In addition, the occurrence of high intensity rains may promote leaching of sulfentrazone to lower soil layers when applied in a mixture with glyphosate in the formulations: Roundup Ready[®] and Zapp Qi[®].

Key-words: herbicide, mobility, soil, weed.

INTRODUÇÃO

O sulfentrazone possui excelente atividade pré-emergente no solo para controle de plantas daninhas eudicotiledôneas e diversas espécies monocotiledôneas (AGROFIT, 2017), sendo amplamente utilizado no controle destas espécies na cultura do abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, fumo e soja. Além disso, nos últimos anos tem sido utilizado como uma das alternativas para o controle de biótipos resistentes ao glyphosate, na cultura da soja (Knezevic et al., 2009; Minozzi et al., 2014). Nesse caso, muitas vezes o sulfentrazone é utilizado em mistura com o glyphosate, visando maior espectro de ação, bem como vantagens econômicas.

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. No entanto, o uso incorreto e indiscriminado destes pesticidas tem causado problemas ambientais, como a contaminação do solo (inviabilizando a rotação de culturas) e de águas subterrâneas e superficiais (Tanabe et al., 2001; Santos et al., 2015).

Quando um pesticida é aplicado no campo, grande proporção atinge o solo onde vários fatores podem influenciar seu destino final. Alguns fatores dependem das propriedades intrínsecas do pesticida, tais como: coeficiente de partição octanol-água, solubilidade e constante de dissociação ácida. Outros fatores dependem das propriedades físico-químicas e biológicas do solo (por exemplo, matéria orgânica, umidade, pH, mineralogia) (Holland, 2004). As propriedades do solo também são influenciadas por fatores climáticos como precipitação e temperatura, bem como práticas de cultivo e gestão (Okada et al., 2016).

O conhecimento dos processos que interferem no comportamento de herbicidas é fundamental para a compreensão do seu destino no ambiente, especialmente em relação ao processo de lixiviação no solo (Andrade et al., 2010). Este processo caracteriza-se como a principal forma de transporte dos herbicidas, pelo movimento descendente dos produtos na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo.

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), pelos atributos do solo, como pH e matéria orgânica, (Silva et al.,

2013) e também pelas condições edafoclimáticas do local de cultivo (Andrade et al., 2011). 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).

O processo de lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas deslocam-se no perfil do solo, acompanhando o fluxo de água, o qual é governado pela diferença de potencial de água entre dois pontos (Prata et al., 2003). A lixiviação é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação, mas, quando excessiva, pode carrear-los para camadas mais profundas do solo, limitando sua ação e podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático (Monquero et al., 2014).

Testes biológicos utilizando espécies vegetais que apresentam alta sensibilidade ao herbicida têm sido amplamente utilizados em diversas pesquisas para o monitoramento de herbicidas no solo (Pessala et al., 2004). Os herbicidas são agentes tóxicos muitas vezes encontrados em concentrações muito baixas no solo, o que dificulta sua quantificação através de métodos químicos. Dessa forma, o bioensaio apresenta-se como alternativa ao método químico, permitindo a detecção dos herbicidas mesmo quando em concentrações muito baixas.

Vários estudos têm demonstrado que a dinâmica do sulfentrazone depende em grande parte das características físicas e químicas do solo, especialmente do teor de matéria orgânica, pH e mineralogia (Passos et al., 2013; Freitas et al., 2014). Alguns autores classificaram o sulfentrazone como um herbicida com alto potencial de lixiviação (Ohmes; Mueller, 2007; Melo et al., 2010; Monquero et al., 2010); no entanto, pouco ou nada se sabe a respeito do efeito mistura do sulfentrazone com outros herbicidas, como glyphosate, por exemplo, na dinâmica do sulfentrazone no solo.

Rossi et al. (2005), utilizando como planta indicadora o sorgo (*Sorghum bicolor*) para avaliar a lixiviação do sulfentrazone em dois tipos de solo, submetidos a diferentes regimes pluviométricos, determinou que sob precipitação de 90 mm o herbicida foi detectado até 12,5 cm de profundidade na coluna contendo Nitossolo Vermelho. No entanto, acredita-se que quando aplicado em mistura com o glyphosate,

o potencial de lixiviação do sulfentrazone pode ser alterado. Sendo assim, objetivou-se determinar o potencial de lixiviação do sulfentrazone em aplicação isolada e em mistura por método biológico utilizando o sorgo (*Sorghum bicolor*) como planta indicadora.

MATERIAL E MÉTODOS

Local e amostras de solo

O experimento foi realizado em casa de vegetação, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, em 2016. As amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa-MG foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), destorroadas, secas à sombra, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da análise física e química das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado no experimento^a.

Areia (%)			Silte (%)				Argila (%)		
76			7				17		
pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC(t)	MO
H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----						----- dag kg ⁻¹ -----		
4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3	3,2	2,52

a/ Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); SB- soma de bases; CTC – capacidade de troca de cátions; MO – matéria orgânica.

Delineamento experimental

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram arrançados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes aos herbicidas (Sulfentrazone, Sulfentrazone+Roundup Ready[®], Sulfentrazone+Roundup Ultra[®] e Sulfentrazone+Zapp Qi[®]) e as subparcelas as profundidades de coleta das amostras nas colunas do solo (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 35-40, 40-45 e 45-50 cm).

Preparo das colunas

Para estudar a lixiviação dos herbicidas no perfil do solo, foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, preenchidas com solo. No interior das colunas foi aplicada parafina, para evitar o escoamento lateral da água. 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 por 72 horas para drenar o excesso de água, ficando a umidade desse próximo à capacidade de campo

Aplicação dos herbicidas e simulação da chuva

Os herbicidas foram aplicados no topo das colunas, com pulverizador de alta precisão, pressurizado a CO₂ (pontas TTI 110 02, calibrado para aplicar 150 L ha⁻¹). O sulfentrazone (Boral[®]) foi aplicado na dose de 1500 g ha⁻¹, enquanto que o glyphosate foi aplicado na dose de 1080 g ha⁻¹. Visando evitar a deriva, as aplicações foram realizadas quando a temperatura ambiente de 25 °C e a umidade relativa de 70%. Doze horas após a aplicação do herbicida, 60 mm de chuva foram simulados durante 2 h, com as colunas na vertical. Durante as aplicações das chuvas simuladas o volume de água que atingia cada coluna foi monitorada com pluviômetros. Em seguida as colunas foram mantidas em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água remanescente. Após isso, as colunas foram cortadas em segmentos de 5 cm, representando as profundidades. As amostras de solo contidas em cada segmento foram homogeneizadas e foram transferidas para vasos com capacidade volumétrica de 0,3 L sendo cultivado nestes a espécie indicadora (*Sorghum bicolor*).

Cultivo da planta indicadora

O sorgo foi cultivado 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. Avaliações visuais foram realizadas aos 7, 14 e 21 dias após a semeadura (DAS). Nessa ocasião, fez-se avaliação visual dos sintomas intoxicação dessas plantas, atribuindo-se notas de 0 (ausência de sintomas de

intoxicação) a 100 (morte da planta) (Frans et al., 1986). Aos 21 DAS realizou-se a coleta da parte aérea das plantas para determinação da matéria seca. Para isso, as plantas coletadas foram secas em estufa (70 ± 2 °C) até atingir massa constante e em seguida, determinou-se, utilizando uma balança de precisão de 0,001 g, a matéria seca da parte aérea.

Análise dos Resultados

Para avaliar a intoxicação da planta indicadora do sulfentrazone em função da profundidade, utilizou-se gráfico 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 sulfentrazone em função da profundidade, utilizou-se gráfico barras com desvio-padrão (no eixo Y a profundidade e, no eixo X, a matéria seca). As comparações foram realizadas utilizando-se estatística descritiva.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de intoxicação das plantas de sorgo, 7 dias após a semeadura (DAS), em função da aplicação de sulfentrazone isolado e em mistura com glyphosate apresentam-se na Figura 1. Maior intoxicação foi observada nas plantas da camada de 0-5 cm, independente do tratamento herbicida aplicado. Em todos os casos, aos 7 DAS, o herbicida foi detectado até 15 cm de profundidade, não havendo sintomas de intoxicação nas plantas de sorgo nas profundidades maiores. Os sintomas de intoxicação observados em plantas tratadas com sulfentrazone caracterizam-se por necrose de epicótilo, folhas e caules, que resulta na morte das plantas (Silva, et al., 2014). O dano ao tecido da planta sensível ocorre pelo contato com o sulfentrazone no momento em que a plântula emerge, sendo a luz necessária para a ação herbicida.

Os sintomas de intoxicação nos tratamentos sulfentrazone+Roundup Ready® e sulfentrazone+Zapp Qi®, foram superiores aos demais tratamentos, indicando maior disponibilidade do herbicida na solução do solo (Figura 1), o que pode resultar em maior potencial de lixiviação. No entanto, apenas a maior disponibilidade do herbicida

na solução do solo não é suficiente para prever o potencial de lixiviação. Além da quantidade de herbicida disponível, as características físico-químicas do herbicida, os atributos do solo e as condições edafo-climáticas também influenciam no processo de lixiviação. Dessa forma, chuvas que proporcionam lâmina de água superior a 60mm podem carrear o herbicida para camadas mais profundas, sendo esse risco maior quando utilizado Roundup Ready® ou Zapp Qi® na mistura, pois há mais herbicida disponível na solução do solo. No presente estudo, a chuva pode ter sido insuficiente para reduzir a concentração do sulfentrazone nas camadas superiores, pois maiores intensidades de chuva podem distribuir o herbicida na coluna (Mueller et al., 2014; Włodarczyk, 2014).

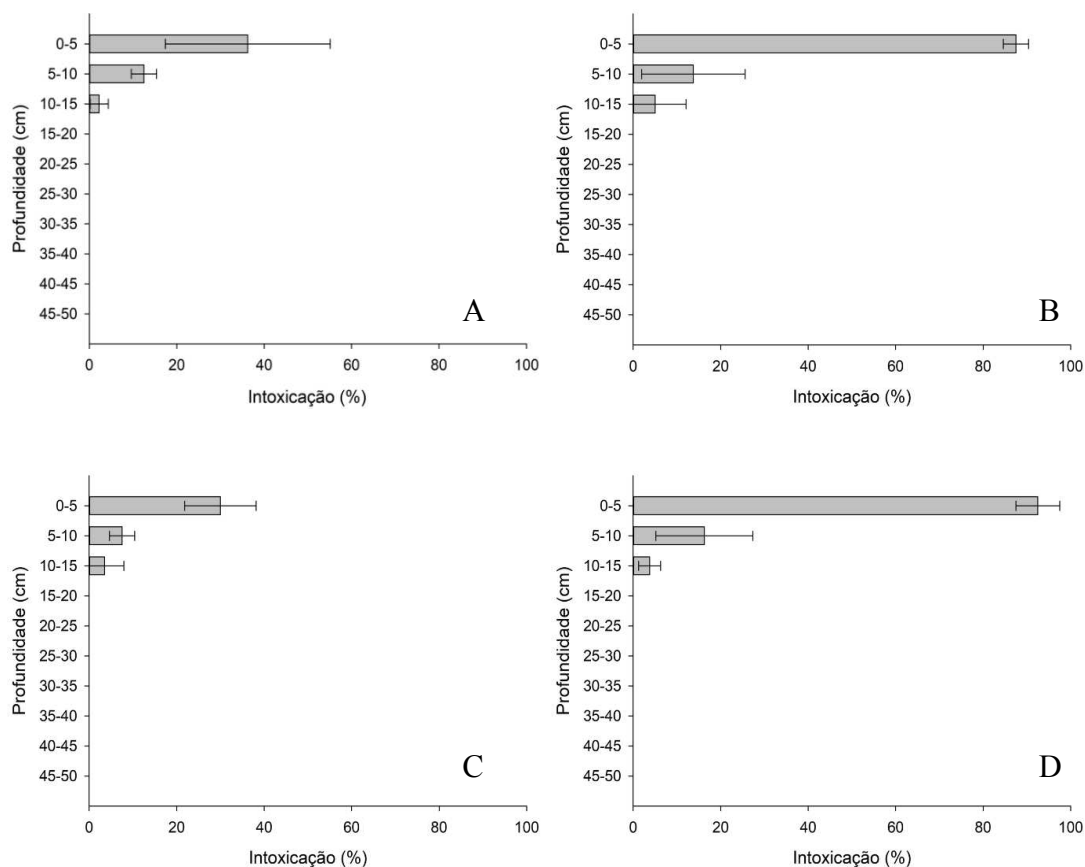


Figura 1. Porcentagem de intoxicação do sorgo aos 7 dias após a semeadura em solo tratado com sulfentrazone de forma isolada (A) e em mistura com Roundup Ready® (B), Roundup Ultra® (C) e Zapp Qi® (D).

Nas figuras 2 e 3 estão apresentados os valores de intoxicação das plantas de sorgo aos 14 e 21 DAS, respectivamente, em função da aplicação de sulfentrazone isolado e em mistura com as formulações de glyphosate.

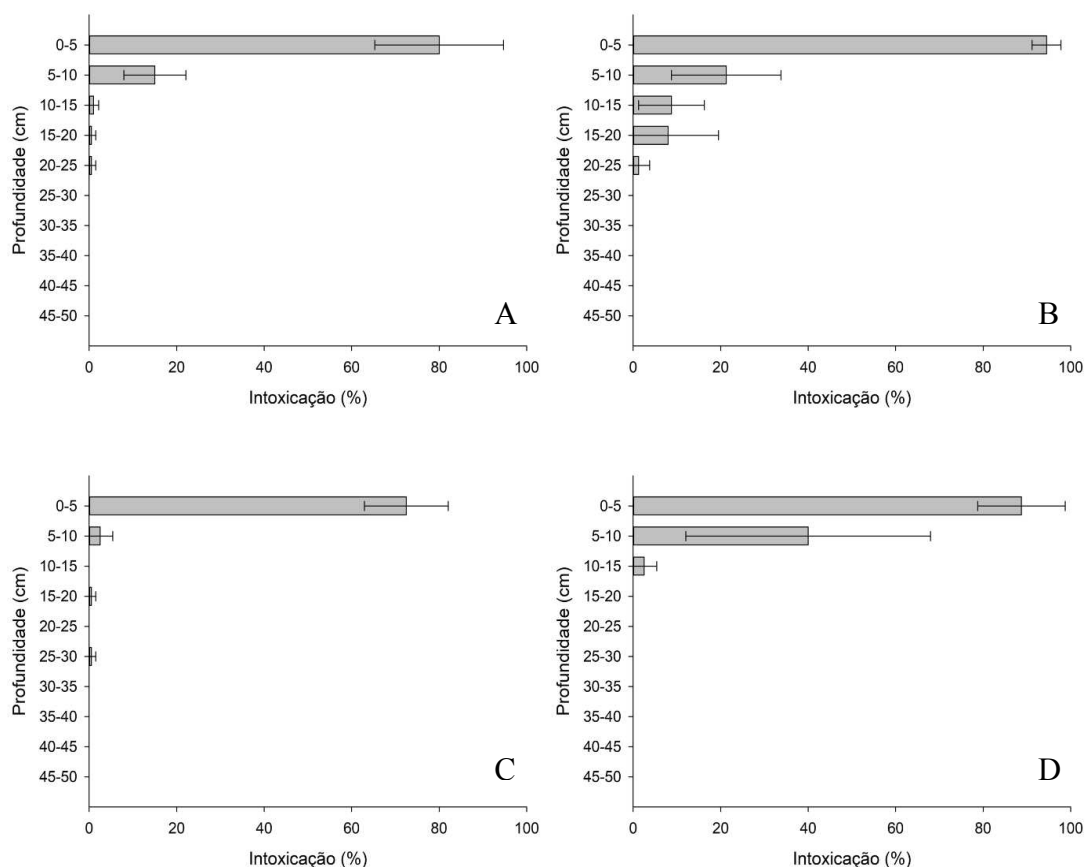


Figura 2. Porcentagem de intoxicação do sorgo aos 14 dias após a semeadura em solo tratado com sulfentrazone de forma isolada (A) e em mistura com Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C) e Zapp Qi[®] (D).

Verificou-se que os resultados obtidos aos 14 e 21 DAS foram semelhantes aos observados aos 7 DAS, no entanto, ocorreu maior evolução dos sintomas na camada de 0-5 cm, mesmo quando utilizado sulfentrazone de forma isolada ou em mistura com Roundup Ultra[®]. Resultados semelhantes foram observados por Freitas et al. (2014), onde o sulfentrazone reduziu a matéria seca do *S. bicolor* até a profundidade de 10 cm, mas com a adição do adjuvante esse efeito se limitou aos 5 cm superficiais. Além disso, Rossi et al. (2005), avaliando a lixiviação de sulfentrazone em colunas de PVC em função de diferentes intensidades de chuva (30, 60 e 90 mm), sob condições de casa de vegetação, utilizando Latossolo Vermelho e Chernossolo, relataram que neste último houve uniformidade da distribuição do produto ao longo do tubo, proporcional à precipitação, e no Latossolo Vermelho o sulfentrazone foi pouco móvel, permanecendo na camada superficial, independentemente da precipitação pluvial aplicada.

Nota-se que, a mistura de sulfentrazone com Roundup Ultra[®] proporcionou menor intoxicação nas plantas, evidenciada pela ausência de sintomas nas camadas inferiores a 10 cm do perfil do solo, corroborando com os resultados encontrados quando aplicado sulfentrazone de forma isolada. Sugere-se que a presença do Roundup Ultra[®] não alterou a sorção do sulfentrazone e por isso os sintomas de intoxicação foram menos evidentes. Além disso, na avaliação de intoxicação aos 14 DAS, constatou-se a presença do herbicida até 35 cm de profundidade, sendo que aos 7 DAS havia sido detectado apenas nas camadas superiores a 15 cm.

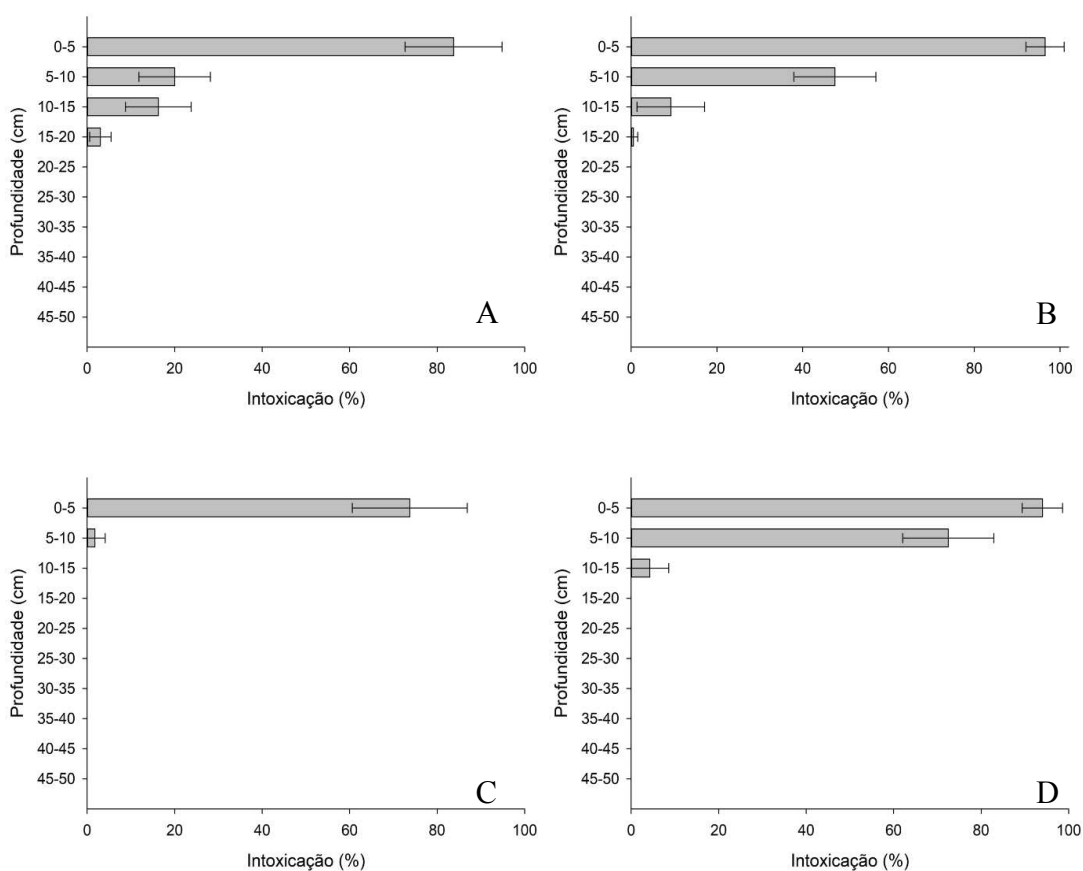


Figura 3. Porcentagem de intoxicação do sorgo aos 21 dias após a semeadura em solo tratado com sulfentrazone de forma isolada (A) e em mistura com Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C) e Zapp Qi[®] (D).

Em geral, nota-se menor intoxicação das plantas quando utilizado sulfentrazone em mistura com Roundup Ultra[®], independente da época de avaliação. Acredita-se que nestas condições a sorção do sulfentrazone não foi alterada quando comparada ao sulfentrazone em aplicação isolada, resultando em menor intoxicação e também reduzindo o potencial de lixiviação. Nos demais tratamentos, a aplicação de

Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®] alterou as forças sortivas do sulfentrazone, deixando-o mais disponível na solução do solo e podendo alterar o potencial de lixiviação do sulfentrazone.

O glyphosate é um herbicida pós-emergente, não seletivo, possui quatro constantes de ionização ($pK_a = 2,0; 2,6; 5,8$ e $10,8$) (Sprankle et al., 1975) e elevada solubilidade em água ($11,6 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C) (Montgomery, 1993), o que pode aumentar o risco de ser transportado na fase aquosa. Por outro lado, possui alta tendência de se adsorver as partículas do solo, contribuindo para o acúmulo de glyphosate no solo. No entanto, essa adsorção é influenciada por diversos fatores, como o teor de argila e a capacidade de troca de cátions (Hiera da Cruz et al., 2007). O solo utilizado no presente estudo apresentou teor de argila relativamente baixo (17%), no entanto, acredita-se que foi suficiente para que o glyphosate ficasse sorvido aos colóides do solo, e dessa forma exerceu pouca ou nenhuma influência sobre a sorção do sulfentrazone.

Outro fator que pode ter colaborado para a alta sorção do sulfentrazone é o pH do solo ($\text{pH} = 4,7$). A sorção e a mobilidade do sulfentrazone dependem do tipo de solo, pH e manejo do solo (Passos et al., 2013). O sulfentrazone comporta-se como um ácido fraco e possui pK_a de 6,56. Como o pH do solo foi menor que o pK_a do herbicida, a tendência do sulfentrazone é permanecer em sua grande maioria na forma molecular, e dessa forma a sorção é favorecida. Assim, estando sorvido ao solo, as possíveis interações com o glyphosate são prejudicadas.

Quando avaliada a matéria seca da parte aérea de plantas de sorgo em função da aplicação de sulfentrazone de forma isolada e em mistura com glyphosate, observou-se redução da matéria seca apenas nas camadas superiores, confirmando que o herbicida não foi lixiviado para as camadas inferiores do solo (Figura 4). Se considerarmos a camada de 45-50 cm como testemunha, apenas a camada de 0-5cm apresentou diferença quando aplicado sulfentrazone mistura com Roundup Ready[®] e Roundup Ultra[®]. Já quando aplicado sulfentrazone de forma isolada ou em mistura com Zapp Qi[®], diferenças foram observadas nas camadas de 0-5 e 5-10 cm (Figura 4).

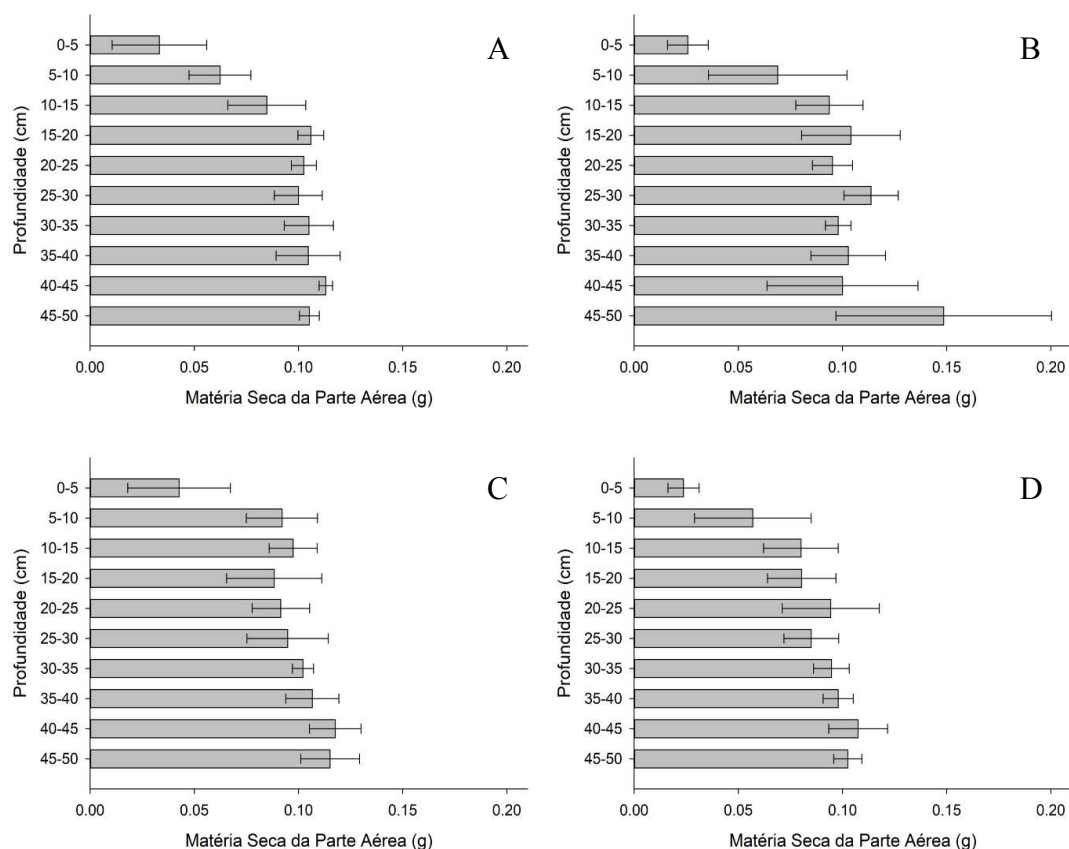


Figura 4. Matéria seca da parte aérea do sorgo aos 21 dias após a semeadura em solo tratado com sulfentrazone de forma isolada (A) e em mistura com Roundup Ready[®] (B), Roundup Ultra[®] (C) e Zapp Qi[®] (D).

Resultados semelhantes foram observados por Vivian et al. (2006), onde estudando por meio de bioensaios amostras de um Argissolo Vermelho-Amarelo coletadas em campo após a aplicação de sulfentrazone, sem a manutenção da estrutura original do solo, verificaram redução evidente da matéria seca da parte aérea e da altura e aumento dos índices de fitotoxicidade de 0 a 10 cm no perfil do solo coletado, confirmando, dessa forma maior disponibilidade nas camadas superiores do solo.

Conclui-se que, em geral o glyphosate altera a disponibilidade do sulfentrazone na solução do solo. Quando aplicado em misturas com Roundup Ready[®] e Zapp Qi[®] reduzem as forças sortivas desse herbicida aos colóides do solo, permitindo maior disponibilidade do sulfentrazone nas camadas superiores, o que pode gerar melhor controle das plantas e, ou intoxicação das culturas.

LITERATURA CITADA

AGROFIT – AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acessado em janeiro de 2017.

ANDRADE, A. S.; REIS, M. R.; DRUMOND, L. C. D.; CAIXETA, S. P. E RONCHI, C. P. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 21, p. 95-102, 2011.

ANDRADE, S.R.B.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F.; D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

FRANS, R.; TALBERT, R.; MARX, D.; CROWLEY, H. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N.D. (Ed.) **Research methods in weed science**. 3 ed. Champaign: Southern Weed Science Society, 1986. 37p.

EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

FREITAS, M.A.M.; PASSOS, A.B.R.J.; TORRES, L.G.; MORAES, H.M.F.; FAUSTINO, L.A.; ROCHA, P.R.R.; SILVA, A.A. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. **Planta daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.

HIERA DA CRUZ, L.; DE SANTANA, H.; VIEIRA ZAIA, C.T.B.; MOROZIN ZAIA, D.A. Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná state: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, p. 385 –394, 2007.

HOLLAND, J.M. The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 103, p. 1 –25, 2004.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, p. 313-323, 2003.

KNEZEVIC, S.Z.; DARTA, A.; SCOTT, J.; KLEIN, R.N.; GOLUS, J. Problem weed control in glyphosate-resistant soybean with glyphosate tank mixes and soil applied herbicides. **Weed Technology**, v. 23, p. 507–512, 2009.

MELO, C.A.D.; MEDEIROS, W.N.; TUFFI SANTOS, L.D.; FERREIRA, F.A.; TIBURCIO, R.A.S.; FERREIRA, L.R. Leaching of sulfentrazone, isoxaflutole and oxyfluorfen in three soil profiles. **Planta Daninha**, v. 28, p. 385–392, 2010.

MINOZZI, G.B.; MONQUERO, P.A.; PEREIRA, P.A. Eficácia de diferentes manejos das plantas daninhas na cultura da soja transgênica. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 406-412, 2014.

MONQUERO P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e Imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

MONQUERO, P. A.; BRAGA, E.N.; MALARDO, M.R. Manejo de *Merremia aegyptia* com misturas de herbicidas utilizando diferentes lâminas de água na presença ou ausência de palha de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 13, n. 2, p.88- 96, 2014.

MONTGOMERY, J.H. **Agrochemical desk reference: environmental data**. Lewis, Chelsea, MI, 1993, p. 625.

MUELLER, T.C.; BOSWELL, B.W.; MUELLER, S.S.; STECKEL, L.E. Dissipation of Fomesafen, Saflufenacil, Sulfentrazone, and Flumioxazin from a Tennessee Soil under Field Conditions. **Weed Science**, v. 62, p. 664-671, 2014.

OHMES, G.A.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone adsorption and mobility in surface soil of the southern United States. **Weed Technology**, v. 21, p. 796–800, 2007.

- OKADA, E.; COSTA, J.L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.
- PASSOS, A.B.R.J; FREITAS, M.A.M.; TORRES, L.G.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B, v. 48, p. 646–650, 2013.
- PESSALA, P.; SCHULTZ, E.; NAKARI, T.; JOUTTI, A. E HERVE, S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 263-272, 2004.
- PRATA, F.; CARDINALI, V.C.B.; LAVORENTI, A; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, v. 60, p. 175-180, 2003.
- QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F. Transporte de glyphosate pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, p. 190- 195, 2011.
- ROSSI, C. V. S.; ALVES, P. L. C. A.; MARQUES JUNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.
- SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; SILVA, J. R. M.; VELINI, E. D.; PASSOS, A. B. R. J. E DURIGAN, J. C. Herbicide detection in groundwater in córrego rico-sp watershed. **Planta Daninha**, v. 33, p. 147-155, 2015.
- SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2013.
- SILVA, A. A.; d'ANTONINO, L.; FERREIRA, F. A. **Classificação e mecanismos de ação de herbicidas**. In: ZAMBOLIM, L.; SILVA, A. A.; PICANÇO, M. C. (4.ed). O que os engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários. Viçosa, MG: UFV, p. 153-212, 2014.

SPRANKLE, P.; MEGGIT, W.F.; PENNER, D. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, v. 23, p. 229 –234, 1975.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.

VELINI, E. D. **Comportamento de herbicidas no solo**. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. Resumos... Botucatu: 1992. p. 44-64.

VIVIAN, R.; REIS, M. R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A. F.; GUIMARÃES, A. A.; SANTOS, J. B.; SILVA, A. A. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, n. 4, p. 741-750, 2006.

WŁODARCZYK, M. Influence of formulation on mobility of metazachlor in soil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, p. 3503-3509, 2014.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento prévio das características físico químicas dos herbicidas e do solo é fundamental para a recomendação segura de herbicidas do ponto de vista técnico e ambiental. Neste estudo foi avaliado o comportamento do sulfentrazone (sorção, dessorção e potencial de lixiviação) em aplicação isolada e em mistura com formulações de glyphosate. As formulações utilizadas neste estudo foram: Roundup Ready[®] (sal de isopropilamina), Roundup Ultra[®] (sal de amônio) e Zapp Qi[®] (sal de potássio). Para estimar a sorção, dessorção e potencial de lixiviação utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ensaio biológico.

Em geral, observou-se que a cromatografia foi mais sensível que a utilização de bioensaios. Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a sorção, dessorção e potencial de lixiviação são alterados em função da aplicação de sulfentrazone em mistura com as formulações de glyphosate. Em geral, a utilização de glyphosate leva a um aumento na sorção do sulfentrazone. Como consequência disso, a mobilidade do sulfentrazone quando aplicado em mistura com Roundup Ultra[®] diminui. No entanto, a mistura com Roundup Ready[®] eleva o potencial de lixiviação do sulfentrazone. Essa movimentação no perfil do solo pode determinar a seletividade e/ou a eficiência de controle das plantas daninhas, além do risco de contaminação de águas subterrâneas.

Conclui-se que a associação de sulfentrazone com glyphosate altera a sorção e dessorção do sulfentrazone no Latossolo Vermelho-Amarelo, independente da formulação utilizada, e por isso deve-se ter cautela ao recomendar a mistura para o uso no controle de plantas daninhas. Os resultados dessa pesquisa evidenciam a importância da continuidade dos trabalhos nessa linha de pesquisa envolvendo os diversos herbicidas em utilização no Brasil, visando formação de recursos humanos qualificados com base em resultados que serão ferramentas indispensáveis para uma agricultura sustentável.