

ADALIN CEZAR MORAES DE AGUIAR

COMPORTAMENTO DO HERBICIDA DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

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*

Orientador: Antonio Alberto da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

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

T

A283c
2022 Aguiar, Adalin Cezar Mores de, 1993-
Comportamento do herbicida dicamba ao longo do perfil do
solo / Adalin Cezar Mores de Aguiar. – Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (108 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Antônio Alberto da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Agronomia, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.165>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Solos - Adsorção. 3. Solos -Lixiviação.
4. Persistência. 5. Solos - Formação. I. Silva, Antônio Alberto
da, 1950-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia.
III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

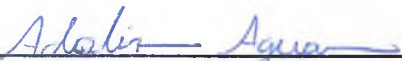
ADALIN CEZAR MORAES DE AGUIAR

COMPORTAMENTO DO HERBICIDA DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO


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 2022.

Assentimento:



Adalin Cezar Moraes de Aguiar
Autor



Antonio Alberto da Silva
Orientador

A Deus, meus familiares e amigos, em especial ao meu pai Ivo Becher de Aguiar (in memoriam) por todos os ensinamento e apoio.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amparar em todos os momentos e me proporcionar sabedoria para a conclusão de mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, Ivo Becher de Aguiar e Enedina Moraes de Aguiar por todos os ensinamentos, compreensão e apoio para realização dos meus sonhos.

Aos meus irmãos e todos os demais familiares, pelo apoio e carinho.

A todos os professores e funcionários da UFV, pela ajuda e pelos ensinamentos. Em especial, ao professor Antonio Alberto da Silva, pela amizade, orientação e pela confiança durante o doutorado.

Aos membros da banca, Renata Pereira Lopes Moreira, Rubem Silvério de Oliveira Jr., Francisco Cláudio Lopes de Freitas e Adriano Jakelaitis pelas correções e contribuições para este trabalho.

A todos integrantes do grupo de Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD) pela convivência e amizade. Obrigado por toda ajuda de cada um de vocês, tenho muito orgulho de ter feito parte desse grupo.

A Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela oportunidade de realização do doutorado e pela contribuição à minha formação acadêmica.

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

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

A todos meu muito obrigado.

RESUMO

AGUIAR, Adalin Cezar Moraes de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Comportamento do herbicida dicamba ao longo do perfil do solo.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

O herbicida dicamba apresenta elevada mobilidade no solo, devido à baixa sorção. Com isso, compreender o comportamento dessa molécula ao longo do perfil do solo é importante, para evitar problemas de intoxicação de culturas sensíveis e contaminação do solo e da água. Assim, o estudo tem por objetivo compreender o comportamento do dicamba ao longo do perfil de dois solos brasileiros, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ensaios utilizando espécie indicadora. Para determinar a espécie indicadora foram utilizadas diferentes doses do dicamba aplicado em areia lavada, e posteriormente semeadura de espécies sensíveis. Para os estudos de sorção, lixiviação e persistência, foram selecionados dois solos, um Latossolo Vermelho-Amarelo e um Argissolo Vermelho-Amarelo, dos quais foram coletadas amostras ao longo de seus perfis. Para determinar a sorção, as amostras de solo foram fortificadas com o herbicida dicamba e posteriormente quantificado por CLAE. A sorção por ensaio biológico, foi realizada através da semeadura de espécie indicadora no solo, seguido da aplicação de doses crescentes do dicamba. Para estimar o potencial de lixiviação, foram utilizadas colunas de PVC preenchidas com solo. A meia-vida e o efeito residual em planta indicadora, foram determinados através da aplicação do dicamba em vasos, preenchidos com solo que permaneceram a campo durante 250 dias. As amostras de solo dos estudos de lixiviação e meia-vida foram submetidas a extração e quantificados por CLAE. Os resultados destacam o feijão como a espécie mais indicada para a avaliação da presença do dicamba no solo. O estudo de sorção por cromatografia, mostra uma baixa capacidade sorçiva do dicamba em todas as amostras de solos estudados, com valores de K_f variando de 0,25 a 0,88. Pode-se observar uma correlação negativa entre o pH do solo e a sorção. No ensaio biológico o fator que mais influenciou na sorção do dicamba foi a matéria orgânica, no entanto, o ensaio biológico pode não ser a técnica mais indicada para determinar a sorção do dicamba em solos, pois a degradação da molécula pode ser um fator mais determinante do que a sorção. No Latossolo o dicamba não apresentou potencial elevado de lixiviação, não ultrapassando os 15 cm de profundidade, no entanto, no Argissolo o dicamba foi capaz de atingir profundidades superiores a 35 cm. Houve correlação positiva entre a mobilidade do dicamba e o pH do solo.

O dicamba apresentou meia-vida curta de 4 a 9 dias em amostras solos que receberam parte do horizonte A. Em contrapartida, nos horizontes B e C, a meia-vida do dicamba foi mais longa, variando de 52 a 495 dias. Nas plantas de feijão, o dicamba causou danos até 60 dias após a aplicação nos solos da camada arável. A longa persistência do dicamba em solos profundos, associado a baixa capacidade sorptiva desse herbicida e elevada mobilidade no solo implica em um aumento no risco do dicamba infiltrar no solo e contaminar águas subterrâneas. Nesse sentido, a degradação do dicamba na superfície do solo, torna-se um fator importante na movimentação do dicamba no perfil do solo.

Palavras-chave: Herbicidas. Sorção. Lixiviação. Persistência. Horizonte do solo. Degradação. Ensaio biológico. Cromatografia líquida.

ABSTRACT

AGUIAR, Adalin Cezar Moraes de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022.
Behavior of the herbicide dicamba along the soil profile. Adviser: Antonio Alberto da Silva.

The herbicide dicamba has high mobility in the soil, due to low sorption. Thus, understanding the behavior of this molecule along the soil profile is important to avoid problems of intoxication of sensitive crops and contamination of soil and water. Thus, the study aims to understand the behavior of dicamba along the profile of two Brazilian soils, through high performance liquid chromatography (HPLC) and assays using indicator species. To determine the indicator species, different doses of dicamba applied in washed sand were used, followed by the sowing of sensitive species. For the sorption, leaching and persistence studies, two soils were selected, a Red-Yellow Latosol and a Red-Yellow Ultisol, from which samples were collected along their profiles. To determine sorption, soil samples were fortified with the herbicide dicamba and subsequently quantified by HPLC. Sorption by biological assay was carried out by sowing an indicator species in the soil, followed by the application of increasing doses of dicamba. To estimate the leaching potential, PVC columns filled with soil were used. The half-life and residual effect on indicator plant were determined by applying dicamba in pots filled with soil that remained in the field for 250 days. Soil samples from the leaching and half-life studies were subjected to extraction and quantified by HPLC. The results highlight the common bean as the most suitable species for the evaluation of the presence of dicamba in the soil. The sorption chromatography study shows a low sorption capacity of dicamba in all soil samples studied, with K_f values ranging from 0.25 to 0.88. A negative correlation can be observed between soil pH and sorption. In the biological assay, the factor that most influenced the sorption of dicamba was organic matter, however, the biological assay may not be the most suitable technique to determine the sorption of dicamba in soils, as the degradation of the molecule may be a more determining factor. than sorption. In the Latosol, the dicamba did not show a high leaching potential, not exceeding 15 cm in depth, however, in the Ultisol, the dicamba was able to reach depths greater than 35 cm. There was a positive correlation between dicamba mobility and soil pH. The dicamba had a short half-life of 4 to 9 days in soil samples that received part of the A horizon. In contrast, in the B and C horizons, the half-life of dicamba was longer, ranging from 52 to 495 days. In bean plants, dicamba caused damage up to 60 days

after application in topsoil. The long persistence of dicamba in deep soils, associated with the low sorption capacity of this herbicide and high mobility in the soil, implies an increase in the risk of dicamba infiltrating the soil and contaminating groundwater. In this sense, the degradation of dicamba on the soil surface becomes an important factor in the movement of dicamba in the soil profile.

Keywords: Herbicides. Sorption. Leaching. Persistence. Soil horizon. Degradation. Biological assay. Liquid chromatography.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO GERAL..... | 11 |
| 2. REFERÊNCIAS..... | 14 |
| SELEÇÃO DE ESPÉCIES INDICADORAS DE RESÍDUOS DE DICAMBA NO SOLO | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 21 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 22 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 26 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 26 |
| CAPACIDADE DE SORÇÃO DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 31 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 32 |
| 2.1 Coleta e preparo do solo:..... | 32 |
| 2.2 Estudo 1. Sorção por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)..... | 33 |
| 2.3 Estudo 2. Sorção por Ensaio Biológico..... | 34 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 47 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 47 |
| POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 52 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 53 |
| 2.1 Local e amostras de solo..... | 53 |
| 2.2 Preparo das colunas de solo e aplicação do dicamba..... | 55 |
| 2.3 Simulação de chuva nas colunas..... | 56 |
| 2.4 Potencial de lixiviação por CLAE..... | 56 |
| 2.4.1 Condições cromatográficas..... | 56 |
| 2.4.2 Método de extração..... | 56 |
| 2.4.3 Validação do método de extração..... | 57 |
| 2.5 Potencial de lixiviação por bioensaio..... | 57 |
| 2.6 Determinação do Índice de mobilidade (IM)..... | 58 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 58 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 74 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 74 |
| MEIA-VIDA E EFEITO RESIDUAL EM PLANTA INDICADORA DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 79 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS..... | 80 |
| 2.1 Local e amostras de solo..... | 80 |
| 2.2 Preparo do solo e aplicação do dicamba..... | 82 |
| 2.3 Determinação da meia-vida..... | 83 |
| 2.4 Efeito residual em planta indicadora..... | 83 |

| | |
|--|-----------|
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 4. CONCLUSÃO | 93 |
| 5. REFERÊNCIAS | 94 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS | 97 |
| APÊNDICES..... | 99 |

1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de herbicidas tem sido a principal forma de controle de plantas daninhas para a maioria das culturas agrícolas. Dentre os agroquímicos, os herbicidas são os mais utilizados na agricultura mundial e no Brasil, correspondendo a mais de 50% do volume total de pesticidas comercializados no país (Sindiveg, 2017). Todavia, a utilização desses compostos de modo indiscriminado representa alto risco de contaminação ambiental.

Quando um pesticida é aplicado nos campos agrícolas, 60 a 70% do composto não atinge o alvo (Law, 2001), a partir disso, os destinos podem ser o solo, a água ou a atmosfera (Kudsk e Streibig, 2003). Nesse sentido, aplicações de herbicidas sem o conhecimento do comportamento da molécula e de interações com o solo e as influências das condições climáticas, podem resultar em perda de eficiência, intoxicação de culturas sensíveis, além, de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Pires et al., 2005; Andrade et al., 2010a).

Essas interações são determinadas pela sorção, dessorção, tempo de meia-vida e potencial de lixiviação dos compostos no solo. Os estudos dessas interações, permitem determinar a capacidade de determinado herbicida contaminar o ambiente (Kodešová et al., 2011; Čadková et al., 2013). Além do problema de contaminação do solo e da água, o comportamento dos herbicidas no solo é determinante na avaliação da eficiência agrônômica do produto, além de prever a possibilidade de ocorrer intoxicação das culturas subsequentes (carryover) (Belo et al., 2007).

Muitas vezes, nas recomendações do uso de herbicidas, leva-se em consideração a seletividade do herbicida à cultura e às espécies infestantes, e desconsidera-se a dinâmica de suas moléculas no ambiente (Andrade et al., 2010b). Experimentos de laboratório e campo permitem compreender as características que influenciam no comportamento de um herbicida no meio. Esse conhecimento auxilia no aumento da eficácia da aplicação, o controle das plantas daninhas, otimização do uso de solos e consequentemente permite o controle de forma sustentável, melhorando o uso dos recursos econômicos e reduzindo os impactos ambientais (Pereira et al., 2016).

Muitos herbicidas são conhecidos pelo potencial em contaminar o meio ambiente, dentre eles se destaca o dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico) (Figura 1). Pertencente ao grupo químico do ácido benzóico, o dicamba atua como um mimetizador de auxina (Silva et al., 2007a), sendo amplamente utilizado no controle de plantas daninhas nas culturas do milho, soja, trigo, pastagens, além de áreas não cultivadas, como linhas de ferrovias e estradas (Hoy et al., 2015; Budd et al., 2016; Underwood et al., 2016).

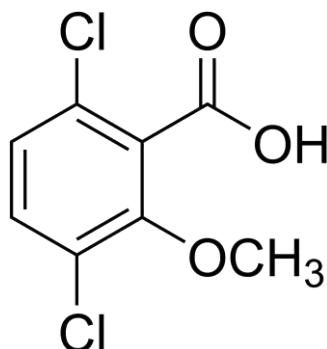


Figura 1 - Fórmula estrutural do herbicida dicamba.

A utilização de culturas resistentes ao herbicida glyphosate, e a introdução do sistema Clearfield®, que permitiu o uso de cultivares de arroz resistentes a herbicidas do grupo das imidazolinonas, reduziu o uso de dicamba em importantes sistemas produtivos no Brasil e no mundo. No entanto, diante do aumento acentuado no número de plantas daninhas resistentes a herbicidas, o emprego do dicamba, juntamente com o 2,4-D, tem aumentado consideravelmente, como relatado nos cultivos de milho, soja, algodão e trigo nos EUA (Hoy et al., 2015). Além disso, com a liberação do cultivo de soja, milho e algodão resistentes ao dicamba no Brasil (CTNbio, 2020), a perspectiva é de aumento no uso desse herbicida no país.

O dicamba possui solubilidade em água de 250 g L^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), K_{ow} de $1,58 \times 10^{-2}$ e pK_a de 1,87 e pressão de vapor de 1,67 MPa (PPDB, 2022). O pK_a baixo faz com que ele permaneça na forma aniônica na maioria das condições de pH do solo (Caux et al., 1993), conseqüentemente, apresenta baixo coeficiente de sorção e alta mobilidade no solo (Grover, 1977; Krzyszowska et al., 1994). Em razão dessas características, o dicamba apresenta um alto potencial de ser carregado pela água da chuva, e sua utilização de forma incorreta tem levado à contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Cox, 1994; Ritter et al., 1996; Beyki e Asadollahzadeh, 2016).

A contaminação da água potável e a presença de resíduos nos vegetais são uma das principais causas de exposição do homem ao contato com os agroquímicos (Bahieldin et al., 2000; Kim et al., 2017). Não há grupos, na população humana, que estejam completamente livres da exposição a esses compostos (Kim et al., 2017). A exposição a esses produtos oferece riscos à saúde humana que variam de curto prazo (irritação da pele e dos olhos, dores de cabeça, tonturas e náuseas) a problemas crônicos, como o câncer, a asma e o diabetes (Kim et al., 2017). O dicamba pode estar associado a problemas de malformação congênita, câncer, alteração do sistema neurológico, intoxicação dos rins, fígado e do sistema reprodutivo (Alavanja et al.,

2004; Samanic et al., 2006; Hoy et al., 2015). Nesse sentido, estudos que envolvem o comportamento do dicamba no solo são importantes para evitar problemas de contaminação com esse herbicida.

O comportamento do dicamba no solo tem sido pouco estudado, mesmo sendo um herbicida antigo (Hahn, 1969; Smith, 1974; Grover et al., 1977; Comfort et al., 1992; Caux et al., 1993; Oliveira Jr. et al., 2001; Stolpe e Kuzila, 2002; Menasserri et al., 2004). Algumas pesquisas têm estimado o risco de contaminação ambiental por este herbicida (Oliveira Jr. et al., 2001), no entanto, essas pesquisas utilizam estimativas obtidas em análises de amostras da camada superficial do solo, ou de uma amostra homogeneizada de solos coletados em diferentes profundidades. Com isso, estudos que investiguem o comportamento desses herbicidas ao longo do perfil do solo são necessários, tendo em vista que o comportamento do dicamba pode ser influenciado pelas características químicas, físicas e biológicas que variam ao longo do perfil do solo (Lepsch, 2016).

A capacidade da molécula do dicamba persistir no solo é variável, e a degradação microbiana é o principal processo de dissipação desse herbicida nos ambientes aquáticos e no solo (Krueger et al., 1989; Krueger et al., 1991; Caux et al., 1993; Fogarty e Tuovinen, 1995; Gan et al., 2003; Gilreath et al., 2006). Como já se sabe, a estrutura da comunidade microbiana é alterada ao longo do perfil do solo (Blume et al., 2002; Fierer et al., 2003), permitindo que o dicamba fique no ambiente por muito mais tempo.

Outros fatores que alteram ao longo do perfil são os teores de carbono orgânico, areia, silte e argila, condições capazes de alterar a mobilidade desse composto (Silva et al., 2013). Dessa forma, as mudanças nos atributos do solo nos diferentes horizontes podem interferir nos processos de retenção e lixiviação. Neste sentido, o estudo tem por objetivo compreender os processos de sorção, lixiviação e degradação do dicamba ao longo do perfil de dois solos utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ensaios biológicos, com planta indicadora. Os resultados irão auxiliar na aplicação segura do dicamba, afim de evitar problemas de intoxicação de culturas sensíveis e a contaminação de recursos naturais.

2. REFERÊNCIAS

- ALAVANJA, M. C. R.; ALAVANJA, M. C.; DOSEMECI, M.; SAMANIC, C.; LUBIN, J.; LYNCH, C. F.; KNOTT, C.; BARKER, J.; HOPPIN, J.A.; SANDLER, D.P.; COBLE, J.; THOMAS, K.; BLAIR, A. Pesticides and lung cancer risk in the agricultural health study cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 160, n. 9, p. 876-885, 2004.
- ANDRADE, S.R.B.; SILVA, A.A.; LIMA, C.F.; QUEIROZ, M.E.L.R.; FRANÇA, A.A.C.; D'ANTONINO, L. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010a.
- 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, 2010b.
- BAHIELDIN, A.; DYER W. E., QU R. Concentration effects of dicamba on shoot regeneration in wheat. **Plant Breeding** v. 119, p. 437-439, 2000.
- BELO, A. F.; SANTOS, E. A.; SANTOS, J. B.; FERREIRA, L. R.; SILVA, A. A.; CECON, P. R.; SILVA, L. L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n.2, p. 251-258, 2007.
- BEYKI, T.; ASADOLLAHZADEH, M. J. Selective removal of dicamba from aqueous samples using molecularly imprinted polymer nanospheres. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, v. 1, p. 19-25, 2016.
- BLUME, E.; BISCHOFF, M.; REICHERT, J. M.; MOORMAN, T.; KONOPKA, A.; TURCO, R. F. Surface and subsurface microbial biomass, community structure and metabolic activity as a function of soil depth and season. **Applied Soil Ecology**, v. 20, p. 171-181, 2002.
- BUDD, C. M.; SOLTANI, N.; ROBINSON, D. E.; HOOKER, D. C.; MILLER, R. T.; SIKKEMA, P. H. Glyphosate-Resistant Horseweed (*Conyza canadensis*) Dose Response to Saflufenacil, Saflufenacil plus Glyphosate, and Metribuzin plus Saflufenacil plus Glyphosate in Soybean. **Weed Science**, v. 64, p. 727-734, 2016.
- ČADKOVÁ, E.; KOMÁREK, M.; KALISZOVÁ, R.; VANĚK, A.; BALÍKOVÁ, M. Tebuconazole sorption in contrasting soil types. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 404-414, 2013.
- CAUX, P. Y.; KENT, R. A.; TACHE, M.; GRANDE, C.; FAN, G. T.; MACDONALD, D. D. Environmental fate and effects of dicamba: a Canadian perspective. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.133, p. 1-58, 1993.
- COMISSÃO TÉCNICA NACIONAL DE BIOSSEGURANÇA - CTNBio. **Parecer Técnico** nº: 5500/2017. Disponível em: <http://ctnbio.mctic.gov.br/documents/566529/2257309/Parecer+T%C3%A9cnico+n%C2%BA%205500+-+2017/5801314b-56a2-4883-84c8-0bec8bf0c8e6?version=1.0>. Acesso em 18 de agosto de 2020.

COMISSÃO TÉCNICA NACIONAL DE BIOSSEGURANÇA - CTNBio. **Parecer Técnico** n°: 6657/2019. Disponível em: <http://ctnbio.mctic.gov.br/documents/566529/2266001/Parecer+T%C3%A9cnico+n%C2%BA%206657/253d97fb-8326-415a-b898-059137f11902?version=1.0>. Acesso em 18 de agosto de 2020.

COMFORT, S. D.; INSKEEP, W. P.; MACUR, R. E. Degradation and transport of dicamba in a clay soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 21, n. 4, p. 653-658, 1992.

COX, C. Dicamba. **Journal of Pesticide Reform**, v. 14, n.1, p. 30-35, 1994.

FIERER, N.; SCHIMEL J. P.; HOLDEN P. A. Variations in microbial community composition through two soil depth profiles. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 35, p. 167-176, 2003.

FOGARTY, A. M.; TUOVINEN, O. H. Microbiological degradation of the herbicide dicamba. **Journal of industrial microbiology**, v. 14, n. 5, p. 365-370, 1995.

GAN, J.; ZHU, Y.; WILEN, C.; PITTENGER, D.; CROWLEY, D. Effect of planting covers on herbicide persistence in landscape soils. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 12, p. 2775-2779, 2003.

GILREATH, J. P.; SANTOS, B. M.; CHASE, C. A.; LOCASCIO, S. J. Influence of soil fumigation on 2, 4-D and dicamba carryover in fresh market tomato. **Crop Protection**, v. 25, n. 10, p. 1095-1100, 2006.

GROVER, R. Mobility of dicamba, picloram and 2, 4-D in soil columns. **Weed Science**, v. 25, p. 159-162, 1977.

HAHN, R. R.; BURNSIDE, O. C.; LAVY, T. L. Dissipation and phytotoxicity of dicamba. **Weed Science**, v. 17, n. 1, p. 3-8, 1969.

HOY, J.; SWANSON, N.; SENEFF, S. The High Cost of Pesticides: Human and Animal Diseases. **Poultry, Fisheries & Wildlife Sciences**, v. 3, p. 1-18, 2015.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 525-535, 2017.

KODEŠOVÁ, R.; KOČÁREK, M.; KODEŠ, V.; DRÁBEK, O.; KOZÁK, J.; HEJTMÁNKOVÁ, K. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 540-550, 2011.

KRUEGER, J. P.; BUTZ, R. G.; ATALLAH, Y. H.; CORK, D. J. Isolation and identification of microorganisms for the degradation of dicamba. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 534-538, 1989.

KRUEGER, J. P.; BUTZ, R. G.; CORK, D. J. Aerobic and anaerobic soil metabolism of dicamba. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 995-999, 1991.

KRZYSZOWSKA, A. J.; ALLEN, R. D.; VANCE, G. F. Assessment of the Fate of Two Herbicides in a Wyoming Rangeland Soil: Column Studies. **Journal of Environment Quality**, v. 23, n. 5, p. 1051-1058, 1994.

KUDSK, P., STREIBIG, J. C. Herbicides - a two-edged sword. **Weed Research**, v. 43, p. 90-102, 2003.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de Textos. 2 ed. 2016.

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

MENASSERI, S.; KOSKINEN, W. C.; YEN, P. Y. Sorption of aged dicamba residues in soil. **Pest Management Science**, v. 60, n. 3, p. 297-304, 2004.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.

PEREIRA, V. J.; DA CUNHA, J. P. A. R.; DE MORAIS, T. P.; DE OLIVEIRA, J. P. R.; DE MORAIS, J. B. Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment. **Bioscience Journal**, v. 32, p. 627-641, 2016.

PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; CECON, P. R.; PROCÓPIO, S. O.; SANTOS, J. B.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 711-717, 2005.

PPDB: Pesticide Properties DataBase. **Dicamba**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/213.htm>. Acesso em 31 de janeiro de 2022.

RITTER, W. F.; CHIRNSIDE, A. E. M.; SCARBOROUGH, R. W. Leaching of dicamba in a coastal plain soil. *Journal of Environmental Science and Health*. **Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 31, p. 505-517, 1996.

SAMANIC, C.; RUSIECKI, J.; DOSEMEDI, M.; HOU, L.; HOPPIN, J. A.; SANDLER, D. P.; LUBIN, J.; BLAIR, A.; ALAVANJA, M.C.R. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to dicamba in the agricultural health study. **Environmental health perspectives**, v. 114, p. 1521-1526, 2006.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Herbicidas: Classificação e mecanismos de ação. In: SILVA A. A., SILVA J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, p. 83-148, 2007.

SILVA, E. A.; GOMES, J. B. V.; ARAÚJO FILHO, J. C. D.; SILVA, C. A.; CARVALHO, S. A. D.; CURI, N. Podzolização em solos de áreas de depressão de topo dos tabuleiros costeiros do Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 11-24, 2013.

SINDIVEG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal**. (2017). Disponível em: <http://sindiveg.org.br/wp-content/uploads/2018/08/oquevoceprecisasabersobredefensivosagricolas.pdf>. Acesso em: 15/04/2019.

SMITH, A. E. Breakdown of the herbicide dicamba and its degradation product 3, 6-dichlorosalicylic acid in prairie soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 601-605, 1974.

STOLPE, N. B.; KUZILA, M. S. Relative mobility of atrazine, 2, 4-D and dicamba in volcanic soils of south-Central Chile. **Soil Science**, v. 167, n. 5, p. 338-345, 2002.

UNDERWOOD, M. G.; SOLTANI, N.; HOOKER, D. C.; ROBINSON, D. E.; VINK, J. P.; SWANTON, C. J.; SIKKEMA, P. H. The addition of dicamba to POST applications of Quizalofop-p-ethyl or Clethodim antagonizes volunteer glyphosate-resistant corn control in dicamba-resistant soybean. **Weed Technology**, v. 30, p. 639-647, 2016.

SELEÇÃO DE ESPÉCIES INDICADORAS DE RESÍDUOS DE DICAMBA NO SOLO

Resumo - A introdução de cultivares de soja, algodão e milho resistentes ao dicamba aumentará o uso desse herbicida no manejo de plantas daninhas no Brasil. Parte do herbicida aplicado atinge o solo, podendo provocar intoxicação de culturas cultivadas em sucessão e contaminação do solo e da água. Nesse sentido, a seleção de espécies indicadoras para realização de bioensaios se torna uma importante ferramenta para avaliar o comportamento desse herbicida no ambiente. O objetivo do estudo foi identificar plantas sensíveis ao herbicida dicamba, para fim de indicação de resíduo desse herbicida no solo. O estudo foi conduzido em casa de vegetação, utilizando delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 6x10, com quatro repetições. O primeiro fator foi composto pelas espécies de plantas (*Phaseolus vulgaris*, *Citrullus lanatus*, *Cucumis sativus*, *Beta vulgaris*, *Glycine max* e *Solanum lycopersicum*), e o segundo fator por doses do dicamba (0; 4,5; 9,0; 18,0; 36,0; 54,0; 72,0; 108,0; 144,0; 216,0 g de e.a ha⁻¹) aplicadas em areia lavada, utilizada como substrato inerte. Aos 14 e 21 dias após a emergência, foram atribuídas notas de intoxicação as plantas e coletadas as partes aéreas para determinação da matéria seca. Os mais altos valores de intoxicação visual foram observados nas culturas do feijão e soja, já melancia, pepino, beterraba e tomate também se comportaram de forma sensível, no entanto, com valores de C₅₀ mais elevados. Os sintomas visuais de intoxicação e a produção de matéria seca destacam o feijão como a espécie mais indicada para a avaliação da presença de resíduos do herbicida dicamba.

Palavras-chave: Bioensaio; planta sensível; herbicida residual; ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico.

SELECTION OF INDICATIVE SPECIES OF DICAMBA RESIDUES IN SOIL

Abstract - The introduction of dicamba resistant soybean cultivars will increase the use of this herbicide in weed management in Brazil. Part of all applied herbicide reaches the soil, causing intoxication of crops grown in succession and contamination of soil and water. In this sense, the selection of indicator species for bioassaying becomes an important tool to evaluate the behavior of this herbicide in the environment. The objective of the study was to identify plants susceptible to the dicamba herbicide, in order to indicate the herbicide residue in the soil. The study was conducted in a greenhouse, using a completely randomized design, in a 6x10 factorial scheme, with four replications. The first factor was composed of plant species (*Phaseolus vulgaris*, *Citrullus lanatus*, *Cucumis sativus*, *Beta vulgaris*, *Glycine max* and *Solanum lycopersicum*), and the second factor was the dicamba doses (0; 4.5; 9.0; 18.0; 36.0; 54.0; 72.0; 108.0; 144.0; 216.0 g de e.a ha⁻¹), using like inert substrate washed sand. At 14 and 21 days after emergence the plants were assigned to intoxication evaluation and collected the aerial part. The highest values of visual intoxication were observed in bean and soybean crops. Watermelons, cucumbers, beets and tomatoes also behaved sensitively, however, with higher C₅₀ values. The visual symptoms of intoxication and dry matter production highlight the bean as the most suitable species for the evaluation of the presence of residues of the dicamba herbicide.

Keywords: Bioassay; sensitive plant; residual herbicide; 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid.

1. INTRODUÇÃO

Dos agroquímicos, os herbicidas estão entre os mais utilizados na agricultura brasileira, correspondendo a mais de 50% do volume total de produtos comercializados (Sindiveg, 2017). Todavia, a utilização desses compostos de modo indiscriminado pode reduzir a eficiência e aumentar o risco de contaminação ambiental (Andrade e Stigter, 2009).

Os herbicidas auxínicos ou mimetizadores de auxina são uma das classes de herbicidas mais importantes em todo o mundo, sendo extensivamente utilizados em culturas como arroz, milho, trigo, cana-de-açúcar e pastagens (Silva et al., 2007). Dentre os herbicidas deste grupo, destaca-se o dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico) utilizado no controle pós-emergente de plantas daninhas de folhas largas e plantas lenhosas (Bunch e Gervais, 2012). O dicamba é usualmente utilizado nas culturas de cana-de-açúcar, milho, trigo e pastagens, além do uso em áreas não cultivadas, como ferrovias e estradas (Silva et al., 2007; Hoy et al., 2015; Underwood et al., 2016).

Nos últimos anos houve uma redução no uso do dicamba em importantes sistemas produtivos no Brasil, devido ao aumento no uso de culturas geneticamente modificadas resistente ao herbicida glyphosate, além da introdução do sistema Clearfield®, permitindo a utilização de cultivares de arroz resistente aos herbicidas do grupo das imidazolinonas. No entanto, diante do aumento acentuado no número de plantas daninhas resistentes ao glyphosate e os recentes avanços na liberação do cultivo da soja e algodão resistente ao dicamba (CTNbio, 2020), há perspectiva de aumento no uso desse herbicida no país.

Quando um herbicida é aplicado, uma porção atinge o solo, seja por contato direto ou por escorrimento nas folhas, ou ainda a morte e incorporação no solo, da planta tratada com herbicida. O herbicida em contato com o solo pode ser absorvido pelas raízes das plantas, sorvido aos colóides do solo, dissolvido na solução do solo, sofrer fotólise, hidrólise ou degradação microbiana (Kraemer et al., 2009). Além disso, o herbicida pode ser transportado para fora da região de absorção das raízes, por escorrimento superficial ou lixiviação, podendo contaminar fontes de água superficiais ou subsuperficiais (Holvoet et al., 2007; Kraemer et al., 2009; Mottes et al., 2014; Pinheiro et al., 2017; Guimarães et al., 2019).

Além do problema da contaminação das águas, a retenção do herbicida no solo pode se tornar indesejável pela contaminação de culturas subsequentes quando apresenta residual longo (Belo et al., 2007). Diante disso, torna-se importante o uso de ferramentas que permitam identificar e quantificar a presença dessas moléculas. Dentre as técnicas mais comumente utilizadas para identificar a presença de um herbicida no solo ou na água é por meio de

bioensaios. A técnica utiliza plantas altamente sensíveis a presença do composto, além disso, é desejável que essas plantas sejam de fácil cultivo, rápido desenvolvimento e de fácil capacidade de expressão dos sintomas do herbicida usado (Souza, 1999; Silva et al., 2007; Nunes e Vidal, 2009).

A beterraba e o tomate foram as espécies que apresentaram maior sensibilidade aos herbicidas 2,4-D e picloram, sendo que os sintomas visuais de intoxicação se mostraram as variáveis mais indicadas para a avaliação da presença do resíduo dos herbicidas (Santos et al., 2015). No entanto, dentro do grupo dos herbicidas auxínicos, não há relatos de espécies indicadas para estudo do dicamba no ambiente. Diante disso, o estudo tem por objetivo identificar plantas sensíveis ao herbicida dicamba, para determinação de resíduo desse herbicida no solo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV), durante os meses de maio a junho de 2018, em condições semicontroladas de temperatura e umidade. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial 6 x 10, com quatro repetições. O primeiro fator foi composto pelas espécies de plantas com suposta sensibilidade ao herbicida (Feijão (*Phaseolus vulgaris*), Melancia (*Citrullus lanatus*), Pepino (*Cucumis sativus*), Beterraba (*Beta vulgaris*), Soja (*Glycine max*) e Tomate (*Solanum lycopersicum*)), e o segundo fator composto pelas doses do herbicida dicamba (0; 4,5; 9,0; 18,0; 36,0; 54,0; 72,0; 108,0; 144,0; 216,0 g de e.a. ha⁻¹).

As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos preenchidos com 0,3 dm³ de areia lavada (substrato inerte). Posteriormente, aplicou-se o herbicida dicamba na superfície do substrato, com pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas TT 11002, espaçados em 0,50 m, com volume de calda de 180 L ha⁻¹. Após aplicação, o substrato foi homogeneizado de modo que o herbicida interagisse com todo o volume. Em seguida, foi efetuada a semeadura das espécies indicadoras. Foram utilizadas cinco sementes por vaso e após a emergência, padronizou-se para três plantas por vaso.

Aos 14 e 21 dias após a emergência (DAE), avaliou-se a intoxicação visual das plantas, atribuindo notas que variaram de 0 para ausência de intoxicação e 100 morte da planta. Aos 21 DAE foi realizada a coleta da parte aérea das plantas, o material foi acondicionado em sacos de papel devidamente identificados e depositados em estufa com temperatura de ±70 °C, até que fosse atingida a massa seca constante.

Para interpretação dos resultados, as variáveis foram submetidas à análise estatística, utilizando o modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995):

$$Y = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{X}{C_{50}}\right)^b}$$

Em que, D e C correspondem ao nível máximo e mínimo da curva de dose resposta, respectivamente. O b, ao declive da curva em torno da C_{50} e a C_{50} , à dose-resposta referente à intoxicação visual de 50% da planta indicadora.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os maiores valores de intoxicação visual podem ser observados na cultura do feijão e na soja (Figura 1), com valores de C_{50} de 17,75 e 23,07 g de e.a ha^{-1} , respectivamente, aos 14 DAE. Já as culturas do pepino, melancia, beterraba e tomate também forma sensíveis a aplicação do dicamba, no entanto, com valores de C_{50} mais altos de 32,12; 47,58; 40,04 e 60,78 g de e.a ha^{-1} , respectivamente aos 14 DAE (Tabela 1).

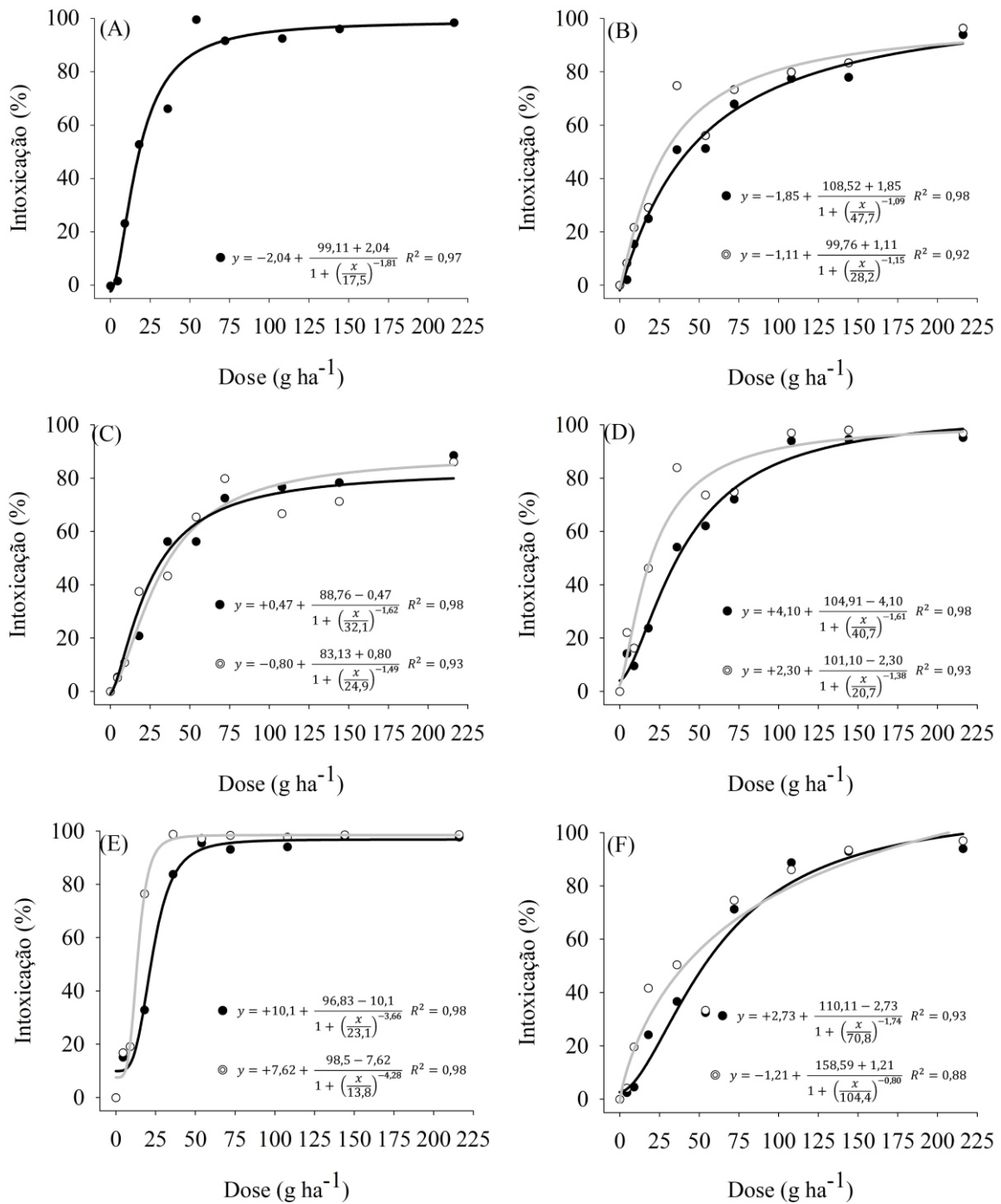


Figura 1 - Intoxicação (%) de plantas de feijão (A), melancia (B), pepino (C), beterraba (D), soja (E) e tomate (F) aos 14 (●) e 21 (○) DAE, submetidos a doses do herbicida dicamba aplicado na areia em pré-semeadura.

Tabela 1 - Doses do dicamba que causaram 50% de sintomas de intoxicação nas plantas indicadoras (C_{50}) aos 14 e 21 DAE e da Matéria seca da parte aérea (MSPA)

| Espécie indicadora | 14 DAE | 21 DAE | MSPA |
|--------------------|----------------------|--------|-----------------|
| | ----- C_{50} ----- | | |
| Feijão | 17,75 | - | 10,45 |
| Soja | 23,07 | 13,82 | FA ¹ |
| Pepino | 32,12 | 25,25 | FA |
| Beterraba | 40,04 | 20,22 | FA |
| Melancia | 47,58 | 28,41 | FA |
| Tomate | 60,78 | 99,47 | FA |

¹ Falta de ajuste do modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995).

Os valores de intoxicação aos 21 DAE seguiram a mesma tendência da avaliação anterior, as plantas de soja se destacaram em relação as outras plantas indicadoras pela maior sensibilidade, apresentando valor de C_{50} de 13,82 g de e.a ha^{-1} . As plantas de beterraba, pepino e melancia apresentaram sensibilidade com valores de 20,22; 25,25 e 28,41 g de e.a ha^{-1} , respectivamente. Já para o tomate as plantas apresentaram uma capacidade de recuperação, passando de 60,78 aos 14 DAE para 99,47 g de e.a ha^{-1} aos 21 DAE.

Para cultura do feijão o ensaio foi finalizado aos 14 DAE devido ao aparecimento de injúrias nas plantas que não se assemelhavam aos sintomas do suposto herbicida aplicado. A hipótese que as injúrias poderiam ser de alguma doença, então, para melhor segurança dos resultados e visualização dos sintomas do herbicida dicamba o feijão teve sua matéria seca coletada de forma antecipada em relação as outras culturas.

Para matéria seca da parte aérea (MSPA), só houve ajuste do modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995) para as plantas de feijão (Figura 2). Para beterraba, pepino, melancia, tomate e soja não houve ajuste do modelo (Figura 2). Herbicidas a base de auxinas são conhecidos como produtos químicos que aumentam o crescimento em baixas concentrações (não tóxicas), imitando a auxina, hormônio de crescimento (Allender, 1997). Nesse sentido, as respostas horméticas em algumas características das plantas podem ser esperadas através do aumento da produção e atividade de auxinas (Cedergreen et al., 2007).

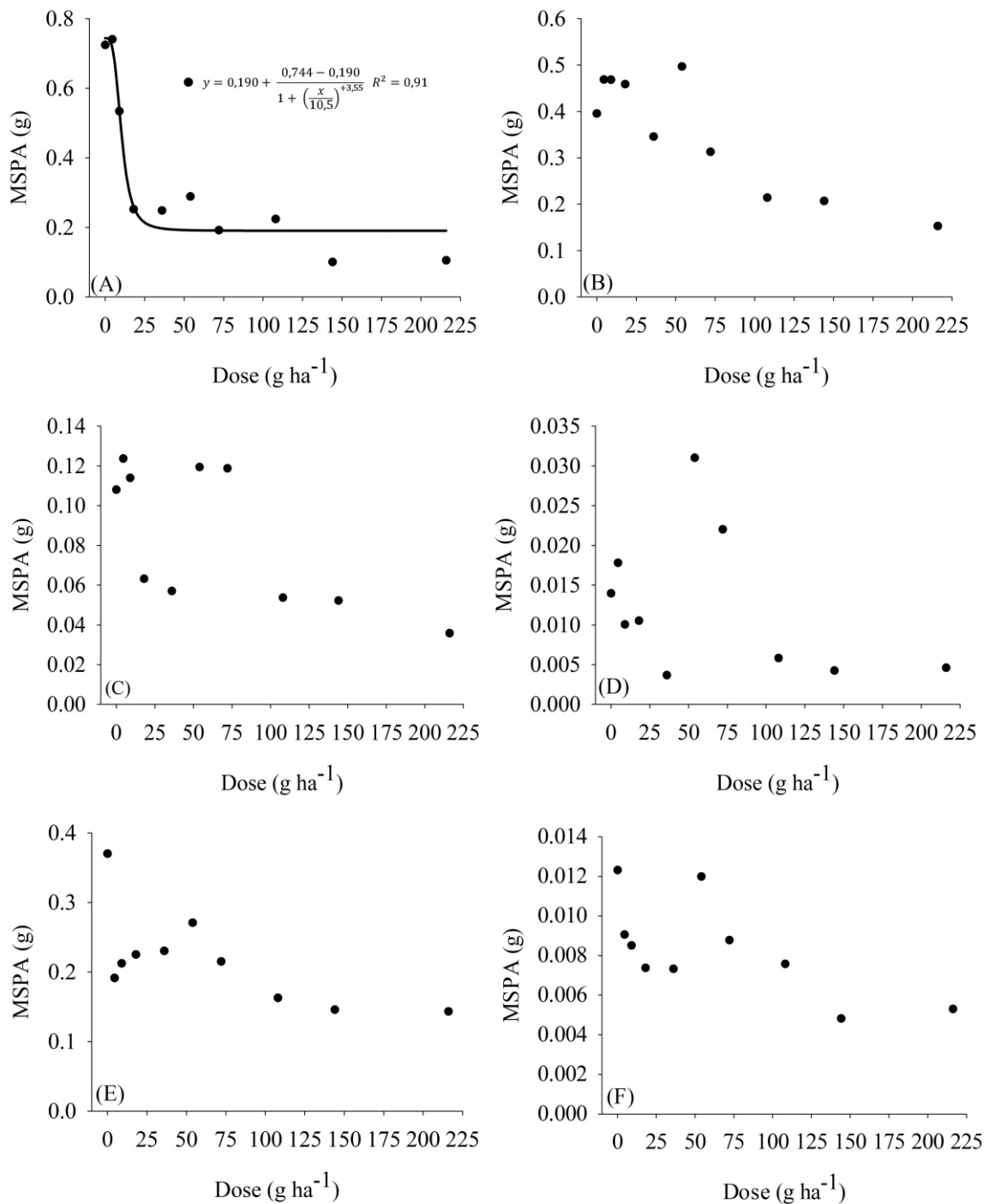


Figura 2 - Matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de feijão (A), melancia (B), pepino (C) e Beterraba (D), soja (E) e tomate (F) submetidos a doses do herbicida dicamba aplicado na areia em pré-semeadura.

Testando sub-doses de 2,4-D em duas espécies de plantas *Gossypium hirsutum* e *Zea mays*, Allender et al. (1997), verificaram que as plantas de algodão tratadas com 2 µg L⁻¹ de 2,4-D, exibiram estímulo de crescimento em comparação com o tratamento controle, exibindo aumento da área foliar e peso seco da parte aérea das plantas tratadas. Nesse sentido, a aplicação

do dicamba principalmente nas sub-doses de 36; 54 e 72 g de e.a ha⁻¹ provocaram um estímulo na produção de matéria seca da maioria das culturas como beterraba, melancia, soja, tomate e pepino (Figura 2). Em contrapartida, o feijão não foi estimulado em nenhuma sub dose do produto aplicado (Figura 2), isso pode estar relacionado à alta sensibilidade da cultura pois, mesmo em sub-doses muito baixas o herbicida dicamba causa danos ao feijão.

4. CONCLUSÃO

O feijão e a soja foram as espécies que apresentaram maior sensibilidade ao dicamba. No entanto, os sintomas visuais de intoxicação e a produção de matéria seca destacam o feijão como a espécie mais indicada para a avaliação da presença de resíduos do herbicida dicamba no solo.

5. REFERÊNCIAS

- ALLENDER, W. J. Effect of trifluoperazine and verapamil on herbicide stimulated growth of cotton. **Journal of Plant Nutrition**, v. 20, n.1, p. 69-80, 1997.
- ANDRADE, A. I. A. S. S.; STIGTER, T. Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. **Agricultural Water Management**, v.96, n.12, p.1751-1765, 2009.
- BELO, A. F.; SANTOS, E. A.; SANTOS, J. B.; FERREIRA, L. R.; SILVA, A. A.; CECON, P. R.; SILVA, L. L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n.2, p. 251-258, 2007.
- BELO, A. F.; COELHO, A. T. C. P.; FERREIRA, L. R.; SILVA, A. A.; SANTOS, J. B. Potential of plant species in the remediation of soil contaminated with sulfentrazone. **Planta Daninha**, v.29, n.4, p.821-828, 2011.
- CEDERGREEN, N.; STREIBIG, J. C.; KUDSK, P.; MATHIASSEN, S. K.; DUKE, S. O. The occurrence of hormesis in plants and algae. **Dose-response**, v. 5, n.2, p. 150-162, 2007.
- GUIMARAES, A. C. D.; MENDES, K. F.; CAMPION, T. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Leaching of Herbicides Commonly Applied to Sugarcane in Five Agricultural Soils. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019181505, 2019.
- HOLVOET, K. M.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological modelling**, v.209, n.1, p.53-64, 2007.
- HOY, J.; SWANSON, N.; SENEFF, S. The high cost of pesticides: human and animal diseases. **Poultry, Fisheries & Wildlife Sciences**, v.3, n.1, p.1-18, 2015.

KRAEMER, A. F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; GROHS, M. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.629-639, 2009.

MOTTES, C.; LESUEUR-JANNOYER, M.; LE BAIL, M.; MALÉZIEUX, E. Pesticide transfer models in crop and watershed systems: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v.34, n.1, p.229-250, 2014.

NUNES, A.L.; VIDAL, R.A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. **Revista de Ecotoxicologia e meio ambiente**, v.19, n.1, p.19-28, 2009.

NISHIMURA, J.; GAZZO, K.; BUDD, R. Environmental Fate and Toxicology of Dicamba. Disponível em: <<https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/dicamba.pdf>>. Acesso em: 21/04/2019.

PINHEIRO, A. I.; MILHOME, M. A. L.; FERREIRA, F. E. F. R.; DA COSTA, R. S.; DOS SANTOS, J. L. G.; DE OLIVEIRA, L. K. B.; AMORIM, A. V. Potencial de contaminação em águas superficiais pelo uso de agrotóxicos em Iguatu, Ceará. **Revista Craibeiras de Agroecologia**, v.1, n.1, p.1-5, 2017.

PINTO, J. J. O.; NOLDIN, J. A.; PINHO, C. F.; ROSSI, F.; GALON, L.; ALMEIDA, G. F. Field persistence of (imazethapyr+ imazapic) to grain sorghum (*Sorghum bicolor*) planted in rotation after irrigated rice. **Planta Daninha**, v.27(SPE), p.1015-1024, 2009.

SANTOS, D. P.; BRAGA, R. R.; GUIMARÃES, F. A. R.; DE JESUS PASSOS, A. B. R.; SILVA, D. V.; DOS SANTOS, J. B.; NERY, M. C. Determinação de espécies bioindicadoras de resíduos de herbicidas auxínicos. **Ceres**, v.60, n.3, p. 354-362, 2015.

SCHREIBER, F.; DE AVILA, L. A.; SCHERNER, A.; DA SILVA MOURA, D.; BALBÉ HELGUEIRA, D. Plantas indicadoras de clomazone na fase vapor. **Ciência Rural**, v.43, n.10, p.1817-1823, 2013.

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.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Herbicidas: Classificação e mecanismos de ação. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, 2007, p. 58-117.

SINDIVEG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal**. (2017). Disponível em: <http://sindiveg.org.br/wp-content/uploads/2018/08/oquevoceprecisasabersobredefensivosagricolas.pdf>. Acesso em: 15/04/2019.

SOUZA, A. D.; PRATES, H. T.; FERREIRA, F. A.; REIS, E. L.; JORDÃO, C. P. Lixiviação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química: II. Método analítico. **Planta Daninha**, v.17, n.2, p.245-262, 1999.

UNDERWOOD, M. G.; SOLTANI, N.; HOOKER, D. C.; ROBINSON, D. E.; VINK, J. P.; SWANTON, C. J.; SIKKEMA, P. H. The addition of dicamba to POST applications of

quizalofop-p-ethyl or clethodim antagonizes volunteer glyphosate-resistant corn control in dicamba-resistant soybean. **Weed Technology**, v.30, n.3, p.639-647, 2016.

WEBSITE. CTNBio aprova 2ª soja com tecnologia Xtend da Monsanto. **Agrolink**. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/noticias/ctnbio-aprova-2--soja-com-tecnologia-xtend-da-monsanto_370253.html>. Acesso em 10/03/2019.

CAPACIDADE DE SORÇÃO DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

Resumo - A recente liberação de culturas resistentes ao dicamba no Brasil acarretará em aumento no uso desse herbicida em grandes áreas. Com isso, conhecer a retenção dessa molécula no solo torna-se uma ferramenta importante para evitar problemas de intoxicação de culturas sensíveis e contaminação do solo e da água. Diante disso, o estudo tem por objetivo estimar a sorção do dicamba pelo método biológico e por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, em diferentes solos ao longo de seus perfis. Para isso, foram coletadas amostras de solo de diferentes horizontes de dois solos cultivados. Em laboratório, o estudo de sorção foi realizado utilizando o método Batch Equilibrium e as concentrações do dicamba nas amostras determinadas por CLAE. Por fim, ajustou-se as isotermas de Freundlich para descrever a sorção do dicamba nas amostras de solo. Em casa de vegetação, utilizando doses crescentes do dicamba aplicadas nas diferentes amostras de solo e na areia, estimou-se a dose do dicamba que causou 50% da redução do acúmulo de matéria seca utilizando o modelo de Seefeldt e também a razão de sorção, utilizando como espécie indicadora o feijão. O estudo de sorção por cromatografia mostra uma baixa sorção do dicamba em todas as amostras de solos estudados, com valores de K_f variando de 0,25 a 0,88. Através de análise de correlação, pode-se observar uma correlação negativa entre o pH do solo e o valor de K_f . Já no ensaio biológico o fator que mais influenciou na sorção do dicamba foi a matéria orgânica. O ensaio biológico pode não ser a técnica mais indicada para determinar a capacidade sorçiva do dicamba em solos, pois a degradação da molécula pode ser um fator mais determinante do que a sorção, alterando a disponibilidade do herbicida para ser absorvido pela planta indicadora. A sorção do dicamba no solo foi baixa e depende particularmente da composição física e química de cada horizonte do solo.

Palavras-chave: Herbicida; retenção no solo; horizontes do solo; CLAE; bioensaio.

SORPTION CAPACITY OF DICAMBA ALONG THE SOIL PROFILE

Abstract - The recent release of dicamba-resistance crops in Brazil will lead to an increase in the use of this herbicide in large areas. Thus, knowing the retention of this molecule in the soil becomes an important tool to avoid crop intoxication problems and soil and water contamination. Therefore, the study aims to estimate the sorption of dicamba by the biological method and by high performance liquid chromatography-HPLC in different soils along their profiles. For this, soil samples were collected from different horizons of two cultivated soils. In the laboratory, the study of sorption and desorption was carried out using the Batch Equilibrium method and the concentrations of dicamba in the samples determined by HPLC. Finally, Freundlich isotherms were fitted to describe the sorption of dicamba in soil samples. In a greenhouse, using increasing doses of dicamba applied to different soil and sand samples, the dose of dicamba that caused 50% of the reduction in dry matter accumulation was estimated using the Seefeldt model and also the sorption ratio, using bean as an indicator species. The sorption chromatography study shows a low sorption capacity of dicamba in all soil samples studied, with Kf values ranging from 0.25 to 0.88. Through correlation analysis, a negative correlation between soil pH and Kf value can be observed. In the biological assay, the factor that most influenced dicamba sorption was organic matter. The biological assay may not be the most suitable technique to determine the sorption capacity of dicamba in soils, as the degradation of the molecule may be a more determining factor than sorption, altering the availability of the herbicide to be absorbed by the indicator plant. The sorption capacity of dicamba in the soil is low and depends particularly on the physical and chemical composition of each soil horizon, with no tendency to increase or decrease sorption depending on the depth of the profile.

Keywords: Herbicide; soil retention; soil horizons; HPLC; bioassay.

1. INTRODUÇÃO

A rota de exposição de humanos e animais aos pesticidas é através de alimentos, ar e água (Hoy et al., 2015). Como um grande volume dos herbicidas aplicados nos campos agrícolas não atingem a superfície alvo de interesse que seriam as plantas daninhas (Law, 2001), parte é direcionada a cultura, solo, águas e também a atmosfera (Kudsk e Streibig, 2003).

Ao atingir o solo, um dos fenômenos que altera o comportamento dos herbicidas é a sorção. A sorção interfere na eficácia de controle de plantas daninhas e no destino do produto no meio, além de interferir na disponibilidade do herbicida para degradação microbiana, lixiviação, escoamento superficial e volatilização (Sakaliene et al., 2007). Dentre os atributos do solo que influenciam na sorção dos herbicidas estão a capacidade de troca catiônica (CTC), o teor de carbono orgânico, o pH, a textura e a mineralogia (Correia, 2018).

O dicamba por ser um herbicida ácido-fraco com pKa de 1,87, permanece na forma aniônica na maioria das condições de pH do solo (Caux et al., 1993). Espera-se, então, uma repulsão eletrostática entre partículas de solo carregadas negativamente e herbicidas aniônicos, resultando em baixa sorção. A partir disso, os atributos como carbono orgânico, textura e CTC seriam determinantes para a sorção desse herbicida.

A maioria dos trabalhos com o dicamba avalia a sorção do herbicida em amostras da camada superficial do solo (Caux et al., 1993; Oliverira Jr et al., 2001; Sakaliene et al., 2007). Como os teores de carbono orgânico, pH, textura e mineralogia afetam a retenção desse composto sofrem mudanças com a profundidade do solo (Silva et al., 2013), estudos que investiguem a sorção do herbicida dicamba ao longo do perfil são necessários, a fim de evitar danos a culturas subsequentes e a contaminação dos recursos hídricos.

Dentre os métodos de estudo de herbicidas no solo, os ensaios biológicos com plantas indicadoras têm se tornado importante alternativa para avaliar a atividade dessas moléculas. A alta sensibilidade ao dicamba, sintomas visuais de intoxicação e a redução na produção de matéria seca, além do fácil cultivo, destacam o feijão como a espécie mais indicada para a avaliação da presença de resíduos do herbicida dicamba no solo (Aguiar et al., 2019). Outro método importante no estudo de pesticidas no ambiente é o uso de cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, que permite a quantificação do herbicida presente no substrato utilizado. Diante disso, o estudo tem por objetivo estimar a sorção do dicamba pelo método biológico e por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE em diferentes solos ao longo de seus perfis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo do solo:

Foram coletadas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) na região de Viçosa-MG, sem histórico de aplicação do herbicida dicamba (Figura 1). Em ambos os solos as amostras foram retiradas ao longo do perfil, sendo definidos o horizonte A, B e C além de misturas, AB e ABC. A mistura AB foi constituída por três partes do horizonte B e uma parte do horizonte A, considerando como a camada arável do solo (0-20 cm), já a mistura ABC, foi composta de quantidades iguais de cada solo. As amostras dos diferentes horizontes e as misturas foram secas ao ar livre e peneirados em malha de 2 mm, após isso as amostras foram submetidas a análises físicas e químicas (Figura 1; Tabela 1).

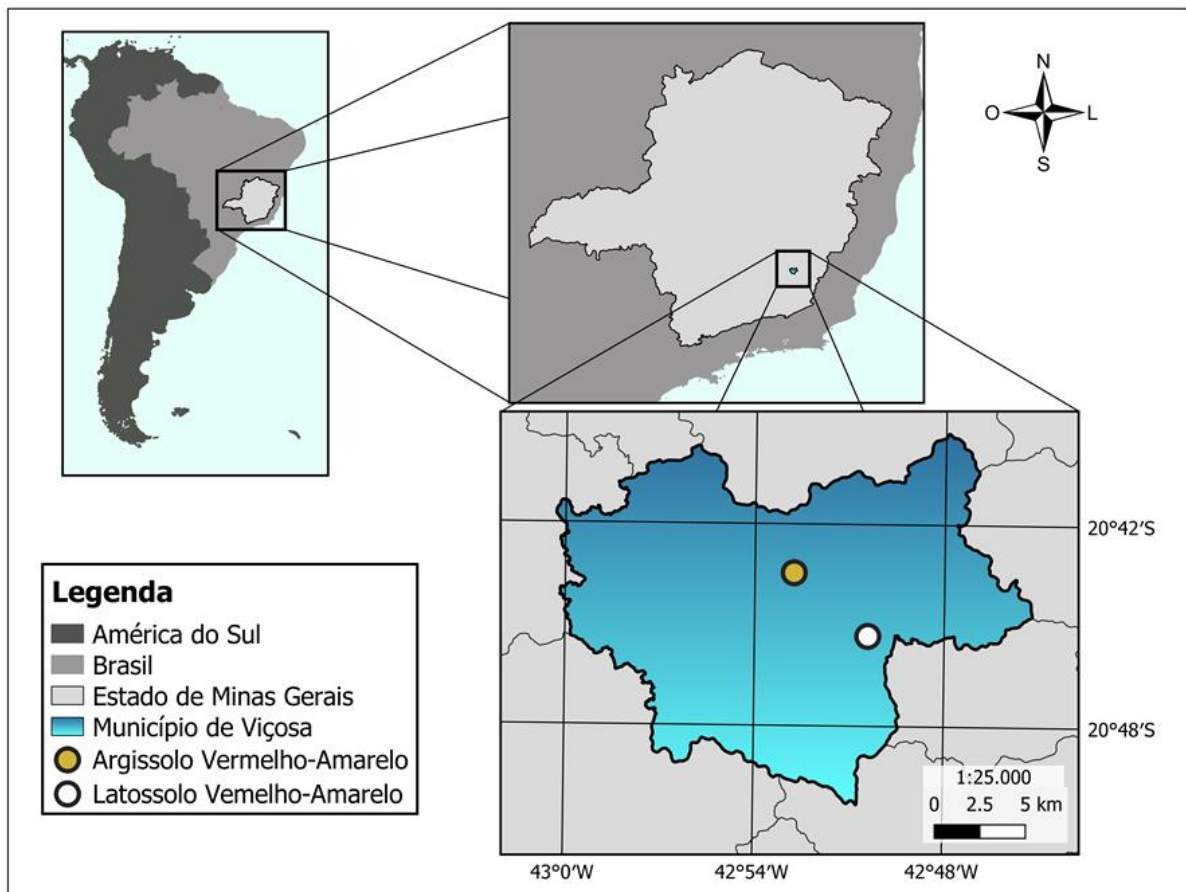


Figura 1 - Localização do Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-amarelo (PVA) utilizados no experimento. A coleta foi realizada em Viçosa-MG, Brasil.

Tabela 1 - Atributos químicos e físicos dos diferentes horizontes (Hor) e misturas do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Composição Química

| Solo | Hor | MO | pH | P | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | t | V |
|------|-----|-------|------|----------------------------|----------------|---|------------------|------------------|------|------|------|
| | | - % - | - | ---mg dm ⁻³ --- | | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | - | - |
| LVA | A | 3,72 | 4,89 | 1,6 | 85 | 1,62 | 0,95 | 0,28 | 4,8 | 3,07 | 36,8 |
| | B | 0,13 | 4,84 | 1,9 | 5 | 0,58 | 0,18 | 0,00 | 1,7 | 0,77 | 31,2 |
| | C | 0,00 | 4,84 | 2,7 | 4 | 0,27 | 0,03 | 0,95 | 3,3 | 1,26 | 8,6 |
| | AB | 1,13 | 4,80 | 1,8 | 34 | 0,74 | 0,35 | 0,19 | 2,8 | 1,37 | 29,6 |
| | ABC | 1,20 | 4,85 | 2,8 | 39 | 0,83 | 0,37 | 0,28 | 3,7 | 1,58 | 26,0 |
| PVA | A | 5,19 | 6,76 | 145,7 | 33 | 6,54 | 2,48 | 0,00 | 1,4 | 9,08 | 86,6 |
| | B | 1,06 | 6,57 | 3,1 | 9 | 2,13 | 1,06 | 0,00 | 1,1 | 3,21 | 74,5 |
| | C | 0,00 | 5,71 | 2,1 | 6 | 0,38 | 0,31 | 0,00 | 0,2 | 0,71 | 78,0 |
| | AB | 2,00 | 6,25 | 18,4 | 85 | 3,55 | 1,58 | 0,00 | 1,1 | 5,35 | 82,9 |
| | ABC | 1,73 | 6,34 | 50,3 | 62 | 3,35 | 1,44 | 0,00 | 0,9 | 4,95 | 84,6 |

Composição Física

| Solo | Hor | Areia | Silte | Argila | Ds | Classificação textural | Tipo de solo |
|------|-----|---------------|-------|--------|--------------------|------------------------|--------------|
| | | ----- % ----- | | | g cm ⁻³ | - | - |
| LVA | A | 37,3 | 8,20 | 54,5 | 1,07 | Argiloso | 3 |
| | B | 15,6 | 8,5 | 75,9 | 1,05 | Muito Argiloso | 3 |
| | C | 12,6 | 77,2 | 10,2 | 0,95 | Fraco Siltoso | 1 |
| | AB | 30,4 | 8,2 | 61,4 | 0,99 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 23,7 | 22,4 | 54,0 | 1,00 | Argiloso | 3 |
| PVA | A | 14,0 | 18,2 | 67,9 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | B | 8,3 | 22,5 | 69,2 | 0,97 | Muito Argiloso | 3 |
| | C | 82,3 | 5,2 | 12,5 | 1,26 | Franco Arenoso | 1 |
| | AB | 9,4 | 22,3 | 68,2 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 41,5 | 10,5 | 48,0 | 1,10 | Argiloso | 3 |

Hor - horizonte; MO - Matéria Orgânica; pH – Potencial de hidrogênio; t - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V - Índice de Saturação por Bases; Ds – Densidade. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil. Classe textural segundo a Sociedade brasileira de Ciência do solo (SBCS) e Tipo de solo segundo SPA/MAPA 02/2008.

2.2 Estudo 1. Sorção por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A quantificação do herbicida dicamba foi realizada utilizando um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

Para identificar o pico cromatográfico e determinar o tempo de retenção foi injetado um padrão do herbicida dicamba em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na concentração 5 mg L^{-1} . As condições cromatográficas otimizadas foram: fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01% de ácido fosfórico, pH 3,2) a uma proporção de 50:50, volume de injeção de $30 \mu\text{L}$, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, comprimento de onda 254 nm e temperatura do forno da coluna de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa. Para isto foi preparada uma curva analítica do padrão do dicamba em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 mg L^{-1} . As injeções foram feitas em triplicata para a construção da curva analítica. Foram avaliados parâmetros de seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) baseado em parâmetros da curva analítica (Inmetro, 2018).

No ensaio de sorção foram preparadas as soluções de trabalho com os seguintes níveis de concentração: 0,5; 1,0; 1,75; 2,5; 5 mg L^{-1} de dicamba em solução de CaCl_2 . Em tubos tipo falcon foram pesados em balança de precisão 2 g de solo e adicionados 10 mL dessas soluções, em triplicata para concentração e substrato. Em seguida, os tubos foram levados a agitação por 24 horas a 40 rpm (Murray e Hall, 1989; Menasserri et al., 2001). Posteriormente foi realizada a centrifugação por 7 minutos a 4000 rpm. Em seguida, uma alíquota de 2,0 mL do sobrenadante foi retirada e filtrada em membrana PTFE ($0,45 \mu\text{m}$ de poro) e posteriormente analisada por CLAE.

A quantidade do dicamba que foi sorvida no solo (mg kg^{-1}), foi calculada por diferença entre a concentração da solução padrão adicionada inicialmente ao solo em mg L^{-1} e a quantidade que foi encontrada na solução de equilíbrio em mg L^{-1} . De posse dos dados, foram construídas as isotermas de sorção, utilizando o modelo de Freundlich:

$$C_s = k_f * C_e^{1/n}$$

Em que o C_s : quantidade de dicamba sorvida, K_f é coeficiente de sorção, C_e : concentração do dicamba em equilíbrio e o $1/n$: fator de linearidade. A % de sorção foi calculada através da fórmula, Sorção (%) = $[(C_i - C_e)/C_i] \times 100$. C_i é a concentração inicial e C_e é a concentração em equilíbrio.

2.3 Estudo 2. Sorção por Ensaio Biológico

O estudo de sorção do dicamba pelo método biológico foi conduzido em casa de vegetação do departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, em condições semicontroladas de temperatura e umidade. O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado no esquema fatorial 11x12, com quatro repetições. O primeiro fator foi constituído pelas amostras de solo (Tabela 1), além de um tratamento utilizando areia lavada, considerando como material inerte.

O segundo fator foi composto pelas doses do herbicida dicamba, aplicado em cada substrato (Tabela 2). As doses foram definidas em ensaios preliminares para cada um dos solos em estudo, inclusive a areia. As unidades experimentais para acondicionar o solo foram constituídas por vasos com capacidade de 0,3 dm³, preenchidos com os respectivos solos, com massa uniformizada para cada vaso. Posteriormente, aplicou-se o herbicida dicamba na superfície do solo, com pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas TT 11002, espaçados em 0,50 m, com volume de calda de 170 L ha⁻¹ (Atectra[®], 480 g L⁻¹). Após aplicação, o substrato foi homogeneizado de modo que o herbicida interagisse com todo o volume. Em seguida, foi efetuada a semeadura do feijão como espécie indicadora (Aguiar et al., 2019), utilizando-se cinco sementes introduzidas a 1,5 cm da superfície do solo. Após a emergência, padronizou-se a população em três plantas por vaso.

Tabela 2 - Doses do herbicida dicamba (g ha⁻¹) aplicado na Areia e nos diferentes horizontes (H) e misturas do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA)

| Areia | | LVA | | | | PVA | | | | |
|---|------|-----|-----|------|------|------|------|-----|------|------|
| - | HA | HB | HC | HAB | HABC | HA | HB | HC | HAB | HABC |
| -----Doses do dicamba (g ha ⁻¹) ----- | | | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2,5 | 20 | 2,5 | 2,5 | 10 | 10 | 20 | 10 | 2,5 | 10 | 10 |
| 5 | 40 | 5 | 5 | 20 | 20 | 40 | 20 | 5 | 20 | 20 |
| 10 | 80 | 10 | 10 | 40 | 40 | 80 | 40 | 10 | 40 | 40 |
| 15 | 160 | 15 | 15 | 80 | 80 | 160 | 80 | 15 | 80 | 80 |
| 20 | 320 | 20 | 20 | 160 | 160 | 320 | 160 | 20 | 160 | 160 |
| 40 | 480 | 40 | 40 | 320 | 320 | 480 | 320 | 40 | 320 | 320 |
| 80 | 600 | 80 | 80 | 480 | 480 | 600 | 480 | 80 | 480 | 480 |
| 160 | 720 | 160 | 160 | 600 | 600 | 720 | 600 | 160 | 600 | 600 |
| 320 | 960 | 320 | 320 | 720 | 720 | 960 | 720 | 320 | 720 | 720 |
| 480 | 1200 | 480 | 480 | 960 | 960 | 1200 | 960 | 480 | 960 | 960 |
| 600 | 1440 | 600 | 600 | 1200 | 1200 | 1440 | 1200 | 600 | 1200 | 1200 |

Aos 14 dias após emergência (DAE) do feijão, as plantas foram seccionadas à altura do solo e acondicionadas em sacos de papel, sendo posteriormente levadas a estufa de circulação forçada de ar (± 70 °C), até atingir massa constante. Após esse processo, foi determinada a matéria seca das plantas em balança de precisão.

Para interpretação dos resultados, os dados foram submetidos à análise estatística, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995):

$$Y = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{X}{C_{50}}\right)^b}$$

Em que D e C correspondem ao nível máximo e mínimo da curva de dose-resposta, respectivamente; b, ao declive da curva em torno do C_{50} ; e o C_{50} , à dose-resposta referente à redução de 50% da matéria seca da parte área da planta indicadora.

A partir dos dados obtidos de C_{50} em solo e areia lavada, a equação a seguir foi utilizada para expressar a razão de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora.

$$RS = \frac{C_{50\text{solo}} - C_{50\text{areia}}}{C_{50\text{areia}}}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições cromatográficas adotadas foram seletivas para o herbicida dicamba, pois não houve interferentes na solução que afetassem o pico cromatográfico (Figura 2A). O método apresentou boa linearidade na faixa utilizada de 0,1 a 8 mg L⁻¹, com coeficiente de determinação de 0,999 (Figura 2B). O tempo de retenção do herbicida dicamba foi de 7,5 minutos, não sendo observado variação do tempo de retenção com o aumento da concentração do herbicida (Figura 3A e B).

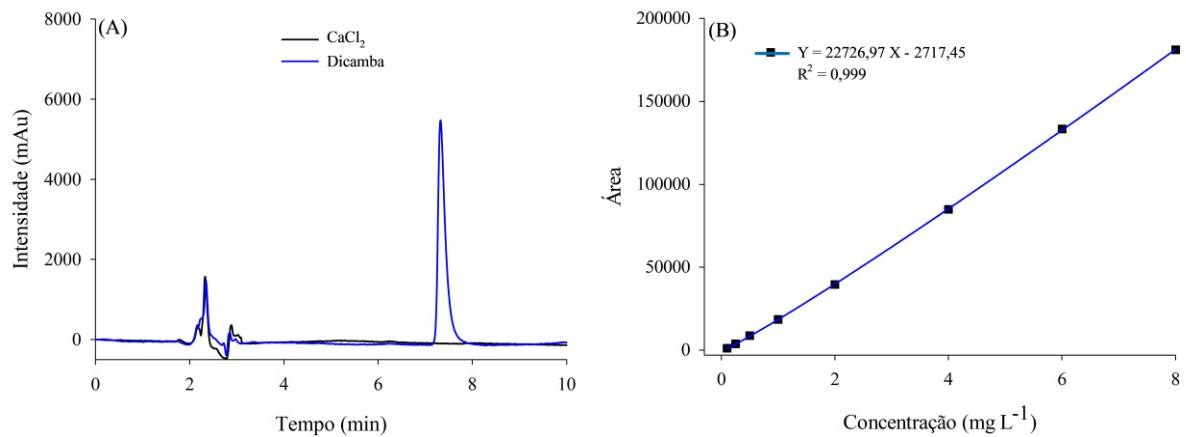


Figura 2 - Cromatogramas do herbicida dicamba em solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, com e sem presença do herbicida na concentração de 5 mg L⁻¹ (A) e Curva analítica do herbicida dicamba em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (B), obtida na cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE.

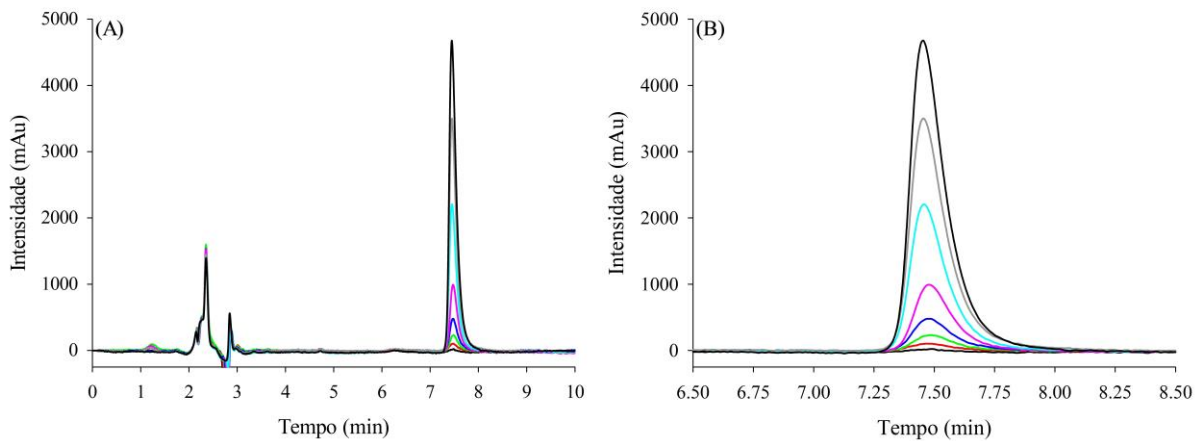


Figura 3 - Cromatogramas das soluções do herbicida dicamba em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ em diferentes concentrações. Cromatogramas no tempo total de corrida (A). Cromatogramas ampliados no tempo de retenção (tR) (B).

Os limites de detecção e quantificação foram de 0,043 e 0,130 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 3). Não houve interferência da matriz do solo do LVA e do PVA, o que mostra que as condições cromatográficas adotadas são seletivas para o dicamba no solo (Figura 4 A e B).

Tabela 3 - Limite de detecção e limite de quantificação do Dicamba em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

| Analito | LD (mg L ⁻¹) | LQ (mg L ⁻¹) |
|---------|--------------------------|--------------------------|
| Dicamba | 0,043 | 0,130 |

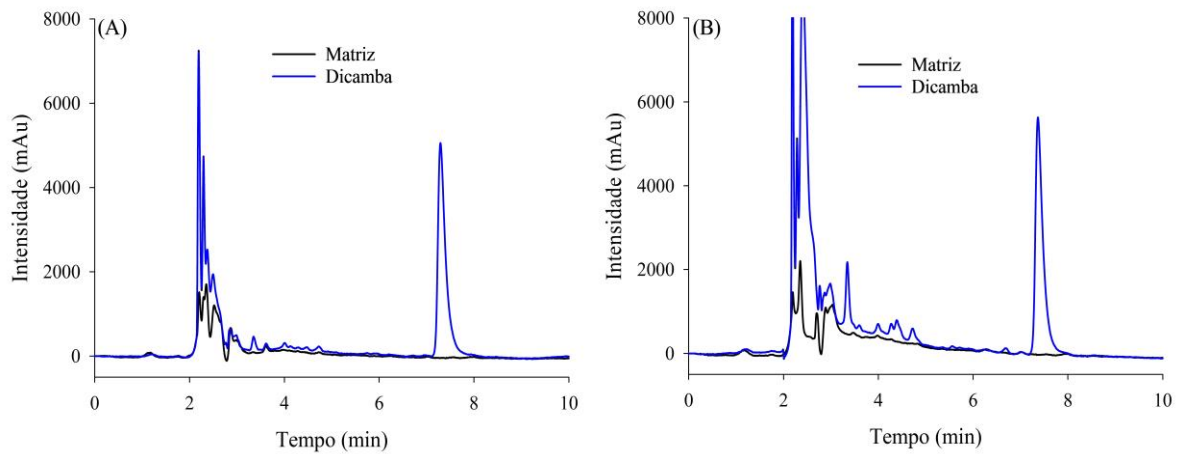


Figura 4 - Cromatograma do Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-amarelo (PVA) em solução CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem presença do herbicida dicamba na concentração de 5 mg L^{-1} .

O coeficiente de determinação da isoterma de Freundlich (R^2) variou de 0,87 a 0,98, descrevendo um bom ajuste da equação para descrição da sorção do dicamba para todas as amostras de solo (Figura 5 e Tabela 4). Os valores de K_f variaram de 0,53 a 0,88 nos horizontes e misturas do LVA, já para o PVA os valores de K_f foram menores, variando de 0,25 a 0,69. Analisando a percentagem de sorção pode-se observar que muito pouco do dicamba ficou retido no solo, no LVA a sorção variou de 10,4 a 13,6% e no PVA foi ainda mais baixa variando de 4,5 a 11,7%.

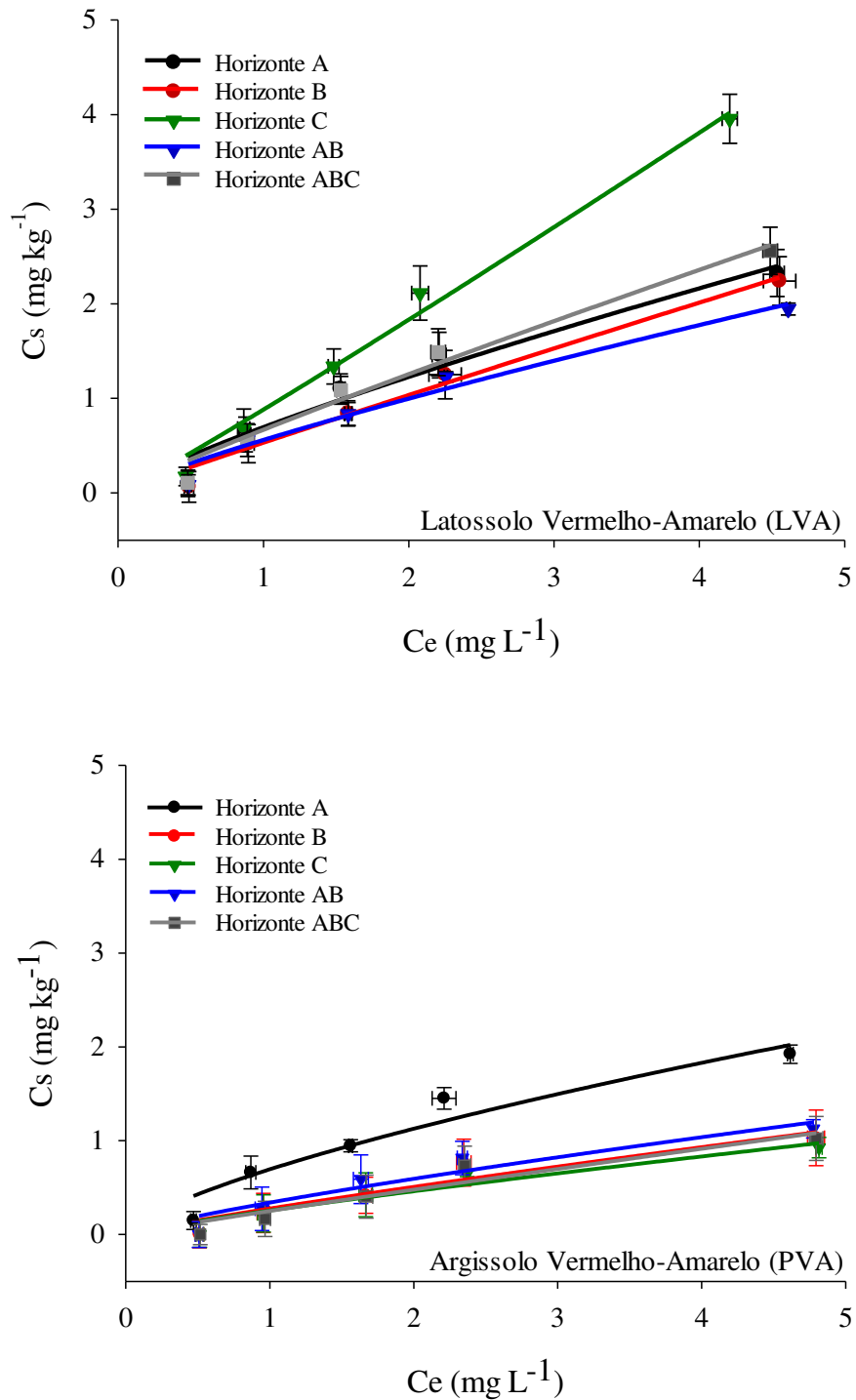


Figura 5 - Isothermas de sorção do modelo de Freundlich para o dicamba nos horizontes A, B e C e nas misturas AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA). C_e : concentração em equilíbrio e C_s concentração sorvida. Os símbolos representam as médias e as barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$) de C_e e C_s .

Os valores de $1/n$ (fator de linearidade) variaram de 0,7 a 1, o que demonstra que a isoterma de sorção do dicamba nos solos estudados é do tipo L. Esse tipo de isoterma, indica que a taxa de sorção decresce com o aumento da concentração do herbicida. Limousin et al. (2007) elencam que uma isoterma de sorção tipo L sugere uma saturação progressiva da matriz de sorção com o aumento da dose do herbicida aplicado.

Tabela 4 - Parâmetros da equação de Freundlich e Estimativas do coeficiente de sorção (Kf) do herbicida dicamba nos horizontes A, B e C e nas misturas AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

| Solos | Horizontes | Equação | Kf | $1/n$ | R ² | Sorção (%) |
|-------|------------|---------------------------|-------|-------|----------------|-------------|
| LVA | A | $C_s = 0,70 * C_e^{0,82}$ | 0,70* | 0,82 | 0,95 | 12,4 (±2,9) |
| | B | $C_s = 0,53 * C_e^{0,96}$ | 0,53 | 0,96 | 0,97 | 10,4 (±3,3) |
| | C | $C_s = 0,88 * C_e^{0,82}$ | 0,88 | 1,05 | 0,98 | 13,6 (±3,4) |
| | AB | $C_s = 0,56 * C_e^{0,83}$ | 0,56 | 0,83 | 0,95 | 11,2 (±1,2) |
| | ABC | $C_s = 0,69 * C_e^{0,89}$ | 0,69 | 0,89 | 0,97 | 11,2 (±2,8) |
| PVA | A | $C_s = 0,69 * C_e^{0,70}$ | 0,69 | 0,70 | 0,90 | 11,7 (±2,8) |
| | B | $C_s = 0,28 * C_e^{0,87}$ | 0,28 | 0,87 | 0,88 | 5,5 (±3,8) |
| | C | $C_s = 0,25 * C_e^{0,85}$ | 0,25 | 0,85 | 0,90 | 4,5 (±3,2) |
| | AB | $C_s = 0,34 * C_e^{0,80}$ | 0,34 | 0,80 | 0,87 | 4,6 (±3,4) |
| | ABC | $C_s = 0,25 * C_e^{0,93}$ | 0,25 | 0,93 | 0,89 | 4,9 (±2,6) |

*Valor médio de cada parâmetro ± desvio padrão da média.

Trabalhando com sorção do dicamba em solos do estado de Minnesota e Colorado, nos Estados Unidos, Menasserri et al. (2004), encontraram valores de Kf para o dicamba na magnitude de 0,004 a 0,5, indicando fraca sorção do dicamba nos solos estudados, o que corrobora com os valores encontrados neste estudo. Nesse sentido, independentemente das propriedades do solo, apenas uma pequena fração de dicamba é sorvida, deixando a maior parte do composto em solução, disponível para ser absorvido pelas plantas, lixiviado ou degradado (Menasserri et al., 2004). Trabalhando com nove diferentes solos agrícolas coletados do sul de Inglaterra e 10 pesticidas, Kah e Brown (2007), relatam que o dicamba foi o pesticida com menor valores de sorção no solo, ficando à frente do metsulfuron-methyl, fluazifop-P, metribuzin, 2,4-D, flupyr-sulfuron-methyl, fluroxypyr, terbutryn, pirimicarb, fenpropimorphum, o coeficiente de sorção do dicamba variou de 0,04 a 0,14, indicando baixa capacidade retenção do herbicida no solo.

Comparando a capacidade sorativa de herbicidas em solos da Lituânia, Sakaliene et al. (2007), observaram que a sorção dos herbicidas, de modo geral seguiram a tendência pendimetalina > alacloro > atrazina > amitrol > simazina > imazethapyr > imazamox > dicamba, sendo que dicamba foi o herbicida menos sorvido em todos os solos estudados. Oliveira Jr et al. (2001), também observaram baixa sorção do dicamba em relação a outros herbicidas. Os autores relatam que com os resultados de sua baixa sorção, resultariam na classificação do dicamba como lixiviável em todos os solos estudados. Sob condições adequadas à rápida degradação, o dicamba pode ser dissipado reduzindo a possibilidade de lixiviação. No entanto, se o regime de chuva for elevado em poucos dias após a aplicação, pela baixa capacidade sorativa o dicamba apresenta uma alta capacidade de ser lixiviado. Os autores sugerem ainda, que se não ocorrer degradação suficiente do dicamba em um curto período, o dicamba poderá se mover abaixo da zona de enraizamento das plantas.

No geral, houve uma maior quantidade de herbicida sorvido no LVA em comparação ao PVA. Comparando os horizontes, no LVA o horizonte C promoveu uma maior sorção do dicamba seguido dos horizontes A, da mistura ABC, AB e B. No PVA a maior sorção é observada no horizonte A seguido da mistura AB, do horizonte B, e os menores valores de Kf observados no horizonte C e na mistura que continha esse horizonte (Tabela 3).

Analisando a composição química e física das amostras de solo do LVA e do PVA, nota-se que o horizonte C do LVA apresenta elevados teores de silte, nesse sentido o material de origem desse solo posicionado em camadas mais profundas pode ter influenciado no aumento da sorção do dicamba. Já a menor sorção observada no horizonte C do PVA, pode estar relacionada aos elevados teores de areia desse horizonte, reduzindo a capacidade de ligação desse solo com o dicamba.

Na estimativa da sorção por bioensaio, o aumento na dose do dicamba reduziu a produção de matéria seca das plantas de feijão em ambos os solos estudados. Para o LVA, os maiores valores de C_{50} foram obtidos no horizonte A sendo necessário $408,21 \text{ g ha}^{-1}$ de dicamba para reduzir 50% da produção de matéria seca das plantas de feijão. Em seguida os maiores valores de C_{50} pode ser observado para as misturas ABC e AB, com valores de $124,08 \text{ g ha}^{-1}$ e $121,39 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente. Em contrapartida, os menores valores de C_{50} foram vistos nos horizontes B com dose de $22,95 \text{ g ha}^{-1}$ e C de $21,52 \text{ g ha}^{-1}$ (Figura 6).

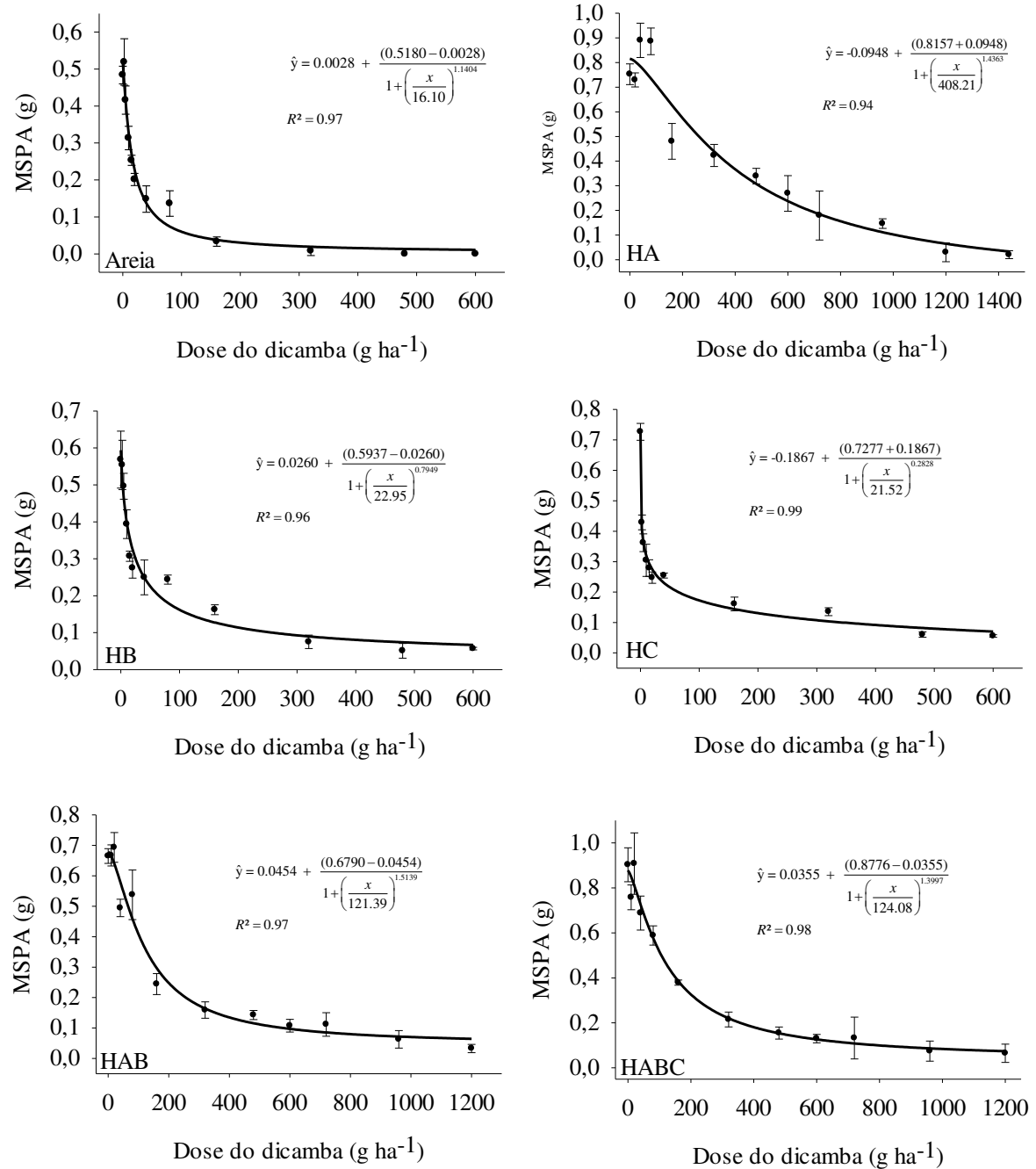


Figura 6 - Redução da Matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de feijão aos 14 dias após a emergência, submetidas a doses crescentes do dicamba aplicado na areia (A) e horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo. As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

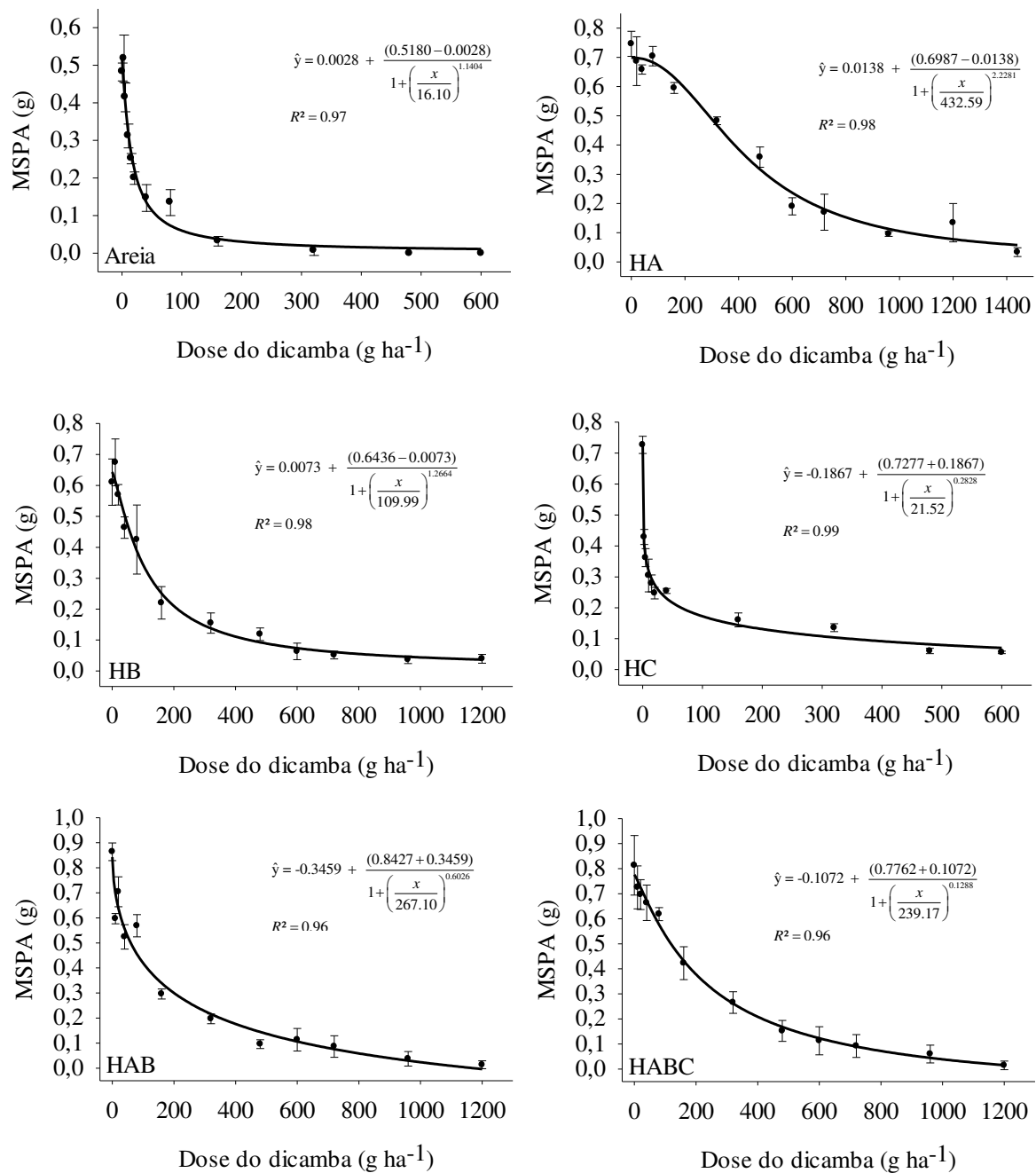


Figura 7 - Redução da Matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de feijão aos 14 dias após a emergência, submetidas a doses crescentes do dicamba aplicado na areia (A) e horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo. As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

Nota-se melhor essa variação quando analisamos o parâmetro relação de sorção (RS), que nos mostra a sorção em função da areia lavada, considerada substrato inerte (Tabela 3). A RS para os horizontes A do LVA e PVA, é de 24,34 e 25,85, respectivamente, comparando com os horizontes C dos solos temos valores de 0,04 para o LVA e 0,34 para o PVA, isso indica uma alta disponibilidade do dicamba nos horizontes C de ambos os solos, pois os valores de RS

são muito próximos ao da areia lavada. A alta disponibilidade do dicamba nos horizontes C mostra que se o dicamba chegar a atingir esses horizontes o potencial de lixiviação é alto e probabilidade desse herbicida atingir o lençol freático e ocorrer a contaminação de águas subterrâneas é alto.

Tabela 6 - Doses do herbicida dicamba que causaram 50% de redução da matéria seca da parte aérea de plantas de feijão (C_{50}) e relação de sorção deste herbicida (RS) nos horizontes dos solos avaliados

| Solos | Horizontes | C_{50} (g ha ⁻¹) | RS |
|----------------------------|------------|--------------------------------|-------|
| Areia | - | 16,10 | - |
| Latossolo Vermelho-Amarelo | A | 408,21 | 24,34 |
| | B | 22,95 | 0,42 |
| | C | 16,69 | 0,04 |
| | AB | 121,39 | 6,54 |
| | ABC | 124,08 | 6,70 |
| Argissolo Vermelho-Amarelo | A | 432,59 | 25,85 |
| | B | 109,99 | 5,83 |
| | C | 21,52 | 0,34 |
| | AB | 267,10 | 15,58 |
| | ABC | 239,17 | 13,85 |

A maior disponibilidade do dicamba nos horizontes B e C pode estar relacionado a variação dos atributos do solo ao longo dos perfis. Pode se notar nas análises físicas e químicas dos solos que o teor de matéria orgânica e CTC são os atributos que mais sofrem influência quando avaliado solos coletados em diferentes profundidades. No PVA o teor de M.O. é superior a 5% no horizonte A, já no horizonte C o teor de M.O. é zero, o que pode ter grande influência na disponibilidade do dicamba (Tabela 1).

A matéria orgânica do solo tem sido relatada como um dos atributos mais importante na retenção de herbicidas no solo e redução da mobilidade nos perfis (Tejada e Benítez, 2017). Essa retenção ocorre pelas forças presente na superfície da matéria orgânica, como ligações de hidrogênio, com grupos carboxílico amina e fenólico, além dos sítios hidrofóbicos provocados pelo aumento na concentração de carbono orgânico no solo (Silva, 2007; Silva et al., 2014). Nesse sentido, alguns autores que encontraram alta correlação entre matéria orgânica e a sorção

do dicamba, os mesmos supõem que número de sítios de sorção para dicamba esteja positivamente correlacionado com o teor de carbono orgânico, aumentando a sorção do herbicida (Oliveira JR, 2001; Ochsner et al., 2006).

Um fator que pode ter influenciado na menor sorção do dicamba na maioria das amostras de solo do PVA comparado com o LVA é o pH do solo. A análise correlação, mostra uma correlação negativa entre o Kf (-0,57) e a sorção (%) (-0,63) com o pH das amostras de solo, além de uma correlação negativa entre o Kf (0,79) e a sorção (%) com o H+Al (Figura 8). No PVA pode-se observar valores de pH mais elevados (5,71 a 6,76) em comparação ao LVA (4,80 a 4,89). A acidez do solo desempenha um papel importante na determinação da retenção e mobilidade de pesticidas ionizáveis. Muitos herbicidas como o dicamba, são ácidos fracos, moderadamente polares e estariam presentes no solo na forma dissociada. Considerando essa característica, a sorção desse composto seria leve em solos ácidos e menos ainda em solos neutros e alcalinos (Johnson e Sims, 1998).

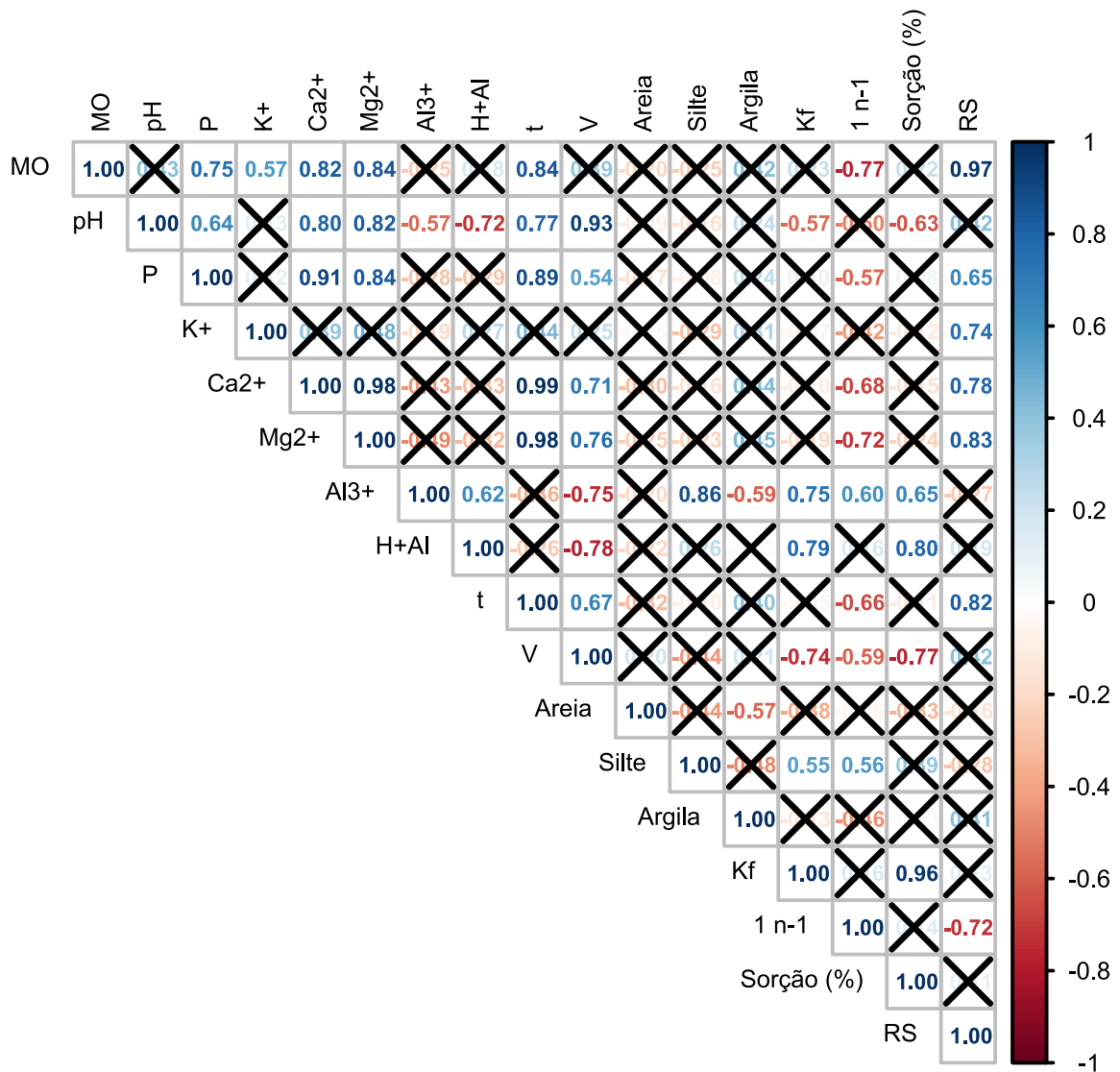


Figura 8 - Análise de correlação de Pearson entre os parâmetros de sorção do dicamba e os atributos químicos e físicos do solo. O X sobre os valores de correlação indicam a ausência de significância (p<0,05)

Um estudo realizado por Murray e Hall (1989), avaliaram os efeitos do pH do solo na sorção de dicamba em cinco tipos de solo, os autores elencam que a porcentagem de dicamba sorvida nas partículas do solo aumentou à medida que o pH do solo diminuiu de 6,9 a 2,0. Menos de 5% da dicamba aplicada foi sorvida em pH>6, no entanto, aproximadamente 40% foi sorvido em pH 2. Villaverde et al. (2008), avaliaram a sorção de dicamba em cinco solos agrícolas, com pH variando de 6,3 a 8,4, teor de matéria orgânica (0,3 a 1,0%) e teor de argila (3 a 66%). Ao longo de um período de incubação de 80 dias, coeficiente de sorção do dicamba variou de 0,09 a 0,22 nos cinco solos, indicando uma baixa capacidade de sorção do herbicida em todas as amostras de solo. Além disso, os autores elencam uma relação negativa entre a sorção do dicamba e o pH do solo.

O teor de argila teve uma correlação positiva com a relação de sorção (0,41), porém pode ser considerada uma correlação baixa e não foi significativa, não sendo então um fator importante na sorção do dicamba, isso pode ser visto também quando analisamos o horizonte B do LVA no qual apresenta um alto teor de argila, mas a sorção é tão baixa que se assemelha com a amostra solo arenoso. Trabalhando com sorção do dicamba em diferentes solos, Oliveira Jr. (2001) e Ochsner et al. (2006) não encontram efeito do conteúdo de argila na sorção do dicamba.

A não relação dos resultados quando comparamos a estimativa da sorção por cromatografia e por ensaio biológico, pode estar relacionada a velocidade de degradação do dicamba nos diferentes horizontes. Quando é realizado a aplicação do dicamba e a semeadura do feijão, a planta indicadora leva de 5 a 7 dias para emergir, em solos como por exemplo nos horizontes A onde a degradação pela comunidade microbiana é intensa, a disponibilidade para o feijão de herbicida é reduzida rapidamente, diferente do que ocorre em horizontes subsuperficiais (B e C).

A correlação da RS com a M.O (0,97) e não com o pH no ensaio biológico pode estar relacionado á capacidade de degradação do herbicida e não á retenção no solo. A determinação da sorção de herbicidas de meia-vida curta como é o caso do dicamba usando ensaios biológicos pode não ser a técnica mais correta para se avaliar sorção, pois a velocidade de degradação pode ser um fator mais importante, alterando a disponibilidade do herbicida para ser absorvido pela planta.

4. CONCLUSÃO

O dicamba teve baixa capacidade sortiva em todas as amostras de solos estudados, com Kf variando de 0,25 a 0,88 e percentagem de sorção variando de 4,5 a 13,6%.

O pH do solo e os teores de H+Al e Al³⁺ apresentaram correlação negativa com os valores de Kf e Sorção (%) do dicamba.

O ensaio biológico pode não ser a técnica mais indicada para determinar a capacidade sortiva do dicamba em solos, pois a degradação da molécula pode ser um fator mais determinante que a sorção, alterando a disponibilidade do herbicida para ser absorvido pela planta indicadora.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. C. M.; PAIVA, M. C. G.; JÚNIOR, L. H. B.; DA SILVA, E. M. G.; DE SOUZA, P. S. R.; DA SILVA, A. A. Seleção de espécies indicadoras de resíduos de dicamba no solo. **Agrarian**, v. 13, n. 48, p. 187-194, 2020.

CAUX, P. Y.; KENT, R. A.; TACHE, M.; GRANDE, C.; FAN, G. T.; MACDONALD, D. D. Environmental fate and effects of dicamba: a Canadian perspective. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.133, p. 1-58, 1993.

CORREIA, N. B. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **Documentos 160**. Embrapa Hortaliças, Brasília - DF, 2018.

HOY, J.; SWANSON, N.; SENEFF, S. The High Cost of Pesticides: Human and Animal Diseases. **Poultry, Fisheries & Wildlife Sciences**, v. 3, p. 1-18, 2015.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQCGCRE-008. 2018.

JOHNSON, R. M.; SIMS, J.T. Sorption of atrazine and dicamba in Delaware coastal plain soils: a comparison of soil thin layer and batch equilibrium results. **Pesticide Science**, v. 54, n. 2, p. 91-98, 1998.

KAH, M.; BROWN, C. D. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 2312-2322, 2007.

KUDSK, P.; STREIBIG, J. C. Herbicides - a two-edged sword. **Weed Research**, v. 43, p. 90-102, 2003.

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

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

MENASSERI, S.; KOSKINEN, W. C.; YEN, P. Y. Sorption of aged dicamba residues in soil. **Pest Management Science**, v. 60, n. 3, p. 297-304, 2004.

MURRAY, M. R.; HALL, J. K. Sorption-Desorption of Dicamba and 3,6-Dichlorosalicylic Acid in Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 18, n. 1, p. 51-57, 1989.

OCHSNER, T. E.; STEPHENS, B. M.; KOSKINEN, W. C.; KOOKANA, R. S. Sorption of a Hydrophilic Pesticide. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 6, p. 1991-1997, 2006.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.

SAKALIENE, O.; PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C.; SPOKAS, K. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 6, p. 641-647, 2007.

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.

SILVA A. A.; D'ANTONIO, L.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R. S. Comportamento de herbicidas no solo. In: Monquero P.A, editor. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa; 2014.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Herbicidas: Classificação e mecanismos de ação. In: SILVA A. A., SILVA J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, p. 83-148, 2007.

SILVA, E. A.; GOMES, J. B. V.; ARAÚJO FILHO, J. C. D.; SILVA, C. A.; CARVALHO, S. A. D.; CURI, N. Podzolização em solos de áreas de depressão de topo dos tabuleiros costeiros do Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 11-24, 2013.

TEJADA, M.; BENÍTEZ, C. Flazasulfuron behavior in a soil amended with different organic wastes. **Applied Soil Ecology**, v. 117, p. 81-87, 2017.

VILLAVARDE, J.; KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science**, v. 64, n. 7, p. 703-710, 2008.

POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

Resumo - O estudo de potencial de lixiviação de um herbicida no solo pode ser determinante no manejo das plantas daninhas, e importante para estimar a possibilidade desse composto atingir águas subterrâneas. Herbicidas como o dicamba são ácidos fracos, moderadamente polares e estariam presentes no solo na forma dissociada. Considerando essa característica, a sorção do dicamba seria baixa em solos ácidos e muito baixa em solos neutros e alcalinos, o que pode propiciar a movimentação desse herbicida no perfil do solo. Diante disso, o estudo tem por objetivo estimar o potencial de lixiviação do dicamba em diferentes solos ao longo de seus perfis, pelo método biológico e por Cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE. Foram coletadas amostras de diferentes horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (PVA). Para simular o perfil, foram utilizadas colunas de PVC de 50 cm de comprimento e 10 de largura, preenchidas com as respectivas amostras de solo. O dicamba foi aplicado no topo da coluna e doze horas após a aplicação foi simulado duas lâminas de chuvas de 40 mm cada. As colunas então foram seccionadas a cada 5cm. Para o ensaio biológico foi semeado o feijão como espécie indicadora, e para quantificação por CLAE, parte do solo foi coletado e congelado até o momento da extração e quantificação. As duas metodologias apresentaram boa eficiência para avaliar o potencial de lixiviação do dicamba no solo. Houve um maior potencial de lixiviação nas amostras de solo do PVA, onde o herbicida pode ser identificado próximo ao fundo da coluna (50 cm), já nas amostras do LVA o dicamba não ultrapassou os 25 cm. Os valores de índice de mobilidade variaram de 0,46 a 8,10 no LVA e 4,22 a 65,8 no PVA, pela técnica cromatográfica, elencando a maior capacidade de lixiviação do dicamba no PVA. Pode-se observar uma correlação positiva entre a mobilidade do dicamba e o aumento do pH dos solos estudados. Nesse sentido, o dicamba pode apresentar uma alta capacidade de lixiviação em solos com pH elevado, se ultrapassar o horizonte A sem ocorrer sua total degradação.

Palavras-chave: Mobilidade; herbicida; ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico; CLAE; bioensaio

DICAMBA LEAKING POTENTIAL ALONG THE SOIL PROFILE

Abstract - The study of the mobility of a herbicide in the soil can be decisive in the management of weeds, and important to estimate the possibility of this compound reaching groundwater. Herbicides such as dicamba are weak acids, moderately polar and would be present in the soil in a dissociated form. Considering this characteristic, the sorption of dicamba would be low in acidic soils and very low in neutral and alkaline soils, which may favor the movement of this herbicide in the soil profile. Therefore, the study aims to estimate the leaching potential of dicamba in different soils along its profiles, by the biological method and by High Performance Liquid Chromatography-HPLC. For this, samples were collected from different horizons of a Red-Yellow Ultisol (LVA) and a Red-Yellow Latosol (PVA). To simulate the profile, PVC columns 50 cm long and 10 cm wide were used, filled with the respective soil samples. The dicamba was applied at the top of the column and twelve hours after application, two rainfall depths of 40 mm each were simulated. The columns were then sectioned every 5 cm. For the biological assay, beans were sown as an indicator species, and for quantification by HPLC, part of the soil was collected and frozen until the moment of extraction and quantification. Both methodologies showed good efficiency to assess the mobility of dicamba in soils. There was a greater leaching potential in the PVA soil samples, where the herbicide can be identified near the bottom of the column, whereas in the LVA samples the dicamba did not exceed 25 cm. The mobility index values ranged from 0.46 to 8.10 in the LVA and 4.22 to 65.8 in the LVA, by the chromatographic technique, listing the greater leaching capacity of dicamba in the LVA. A positive correlation can be observed between the mobility of dicamba and the increase in pH of the studied soils. In this sense, dicamba can present a high leaching capacity in soils with high pH, if it goes beyond the A horizon without its total degradation.

Keywords: Mobility; herbicide; 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid; HPLC; bioassay.

1. INTRODUÇÃO

Ao atingir o solo, a capacidade de um herbicida lixiviar e contaminar o lençol freático depende das interações de suas moléculas com as propriedades físicas e químicas dos solos, além das condições climáticas (García-Jaramillo et al., 2014). O processo de lixiviação, no qual as moléculas se movem através do perfil do solo junto com o fluxo de água, é a principal forma de transporte descendente de compostos não voláteis e solúveis em água (Guimarães et al., 2019).

O dicamba possui solubilidade em água de 250 g L^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), K_{ow} de $1,58 \times 10^{-2}$ e pK_a de 1,87 (PPDB, 2022), fazendo com que ele permaneça na forma aniônica na maioria das condições de pH do solo (Caux et al., 1993). Consequentemente, apresenta baixo coeficiente de sorção e alta mobilidade na maioria dos ambientes (Grover, 1977; Krzyszowska et al., 1994). Por apresentar essas características, o dicamba pode apresentar alto potencial em lixiviar no solo, e sua indevida utilização tem levado à contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Ritter et al., 1996; Beyki e Asadollahzadeh, 2016).

A alta capacidade de movimentação do dicamba no solo faz com que o herbicida apresente um potencial elevado de atravessar as primeiras camadas e atingir horizontes mais profundos. Nesse sentido, estudos que investiguem o comportamento desse herbicida ao longo do perfil são necessários, tendo em vista que os horizontes do solo apresentam características químicas, físicas e biológicas distintas (Silva et al., 2013; Bhattarai et al., 2015).

As mudanças nos atributos do solo nos diferentes horizontes podem interferir nos processos de retenção e lixiviação dos herbicidas (Menasserri et al., 2004). Com isso, conhecer o comportamento do dicamba nos horizontes permite estimar melhor seu potencial de percolação no solo, auxiliando na verificação da possível capacidade do dicamba contaminar os recursos hídricos.

Dentre os métodos de estudo de herbicidas no solo, os ensaios biológicos com plantas indicadoras têm se tornado uma importante alternativa para avaliação da atividade herbicida de algumas moléculas, por ser uma metodologia de fácil condução e de baixo custo. Outra forma de identificação e quantificação de moléculas herbicidas é por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, a qual é uma técnica mais precisa e com capacidade de identificação e quantificação de compostos químicos, no entanto, é uma técnica de alto custo. Diante disso, o estudo tem por objetivo estimar o potencial de lixiviação do dicamba em diferentes solos ao longo de seus perfis, pelo método biológico e por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local e amostras de solo

O estudo foi conduzido em casa de vegetação do departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, em condições semicontroladas de temperatura e umidade. O delineamento adotado foi o inteiramente casualizado no esquema de parcelas subdivididas, sendo as parcelas constituídas pelos solos estudados e as subparcelas correspondentes aos dez níveis de profundidades, 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm de colunas de PVC.

Os solos utilizados foram um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e seus respectivos horizontes A, B e C além das misturas, AB e ABC, coletados na região de Viçosa-MG (Figura 1). A mistura AB foi constituída por três partes do horizonte B e uma parte do horizonte A, considerando como a camada arável do solo (0-20 cm), já a mistura ABC, foi composta de quantidades iguais de cada solo. Os diferentes horizontes e as misturas dos solos utilizados no estudo foram submetidos a análises físicas e químicas (Tabela 1).

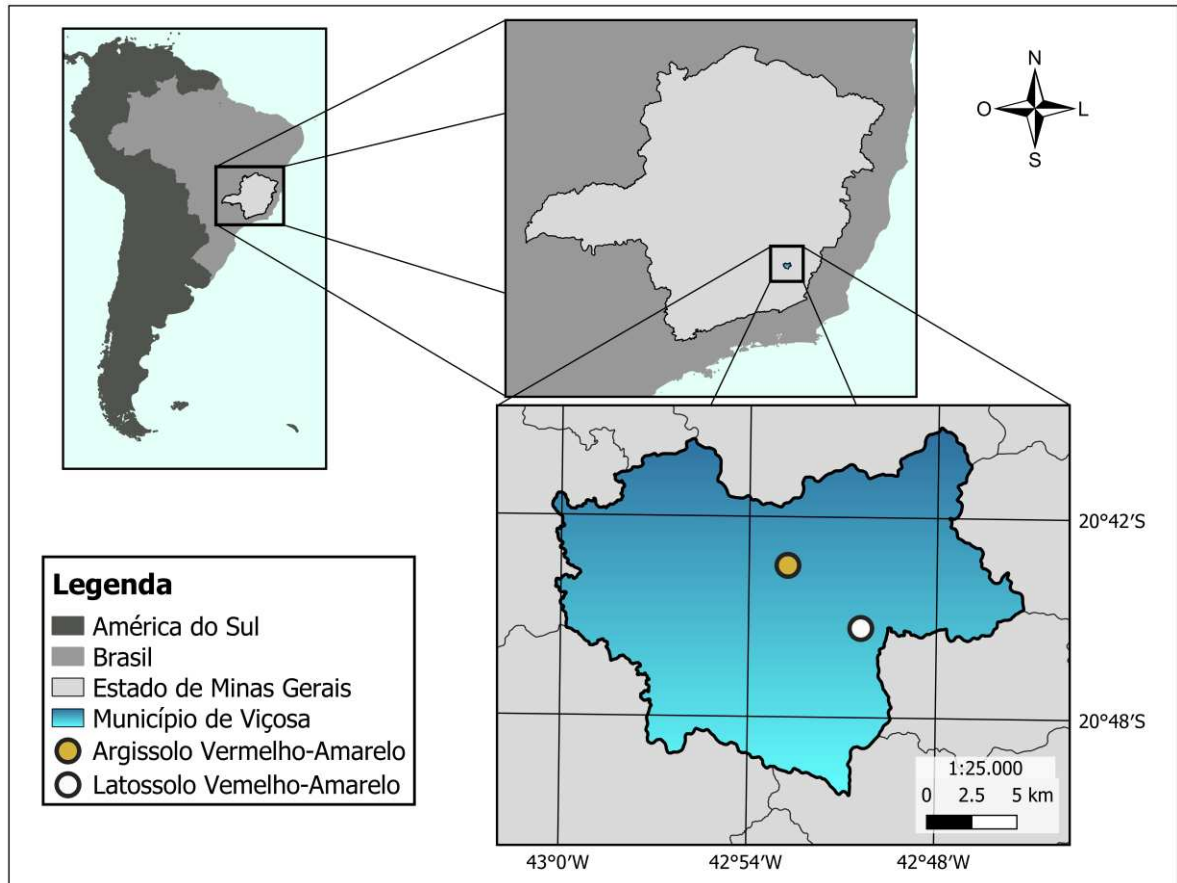


Figura 1 - Localização do Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-amarelo (PVA) utilizados no experimento. A coleta foi realizada em Viçosa-MG, Brasil.

Tabela 1 - Atributos químicos e físicos dos diferentes horizontes (Hor) e misturas do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

| Composição Química | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|------|------|----------------------------|---|------------------|------------------|------------------|------|------|------|
| Solo | Hor | MO | pH | P | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | t | V |
| | | -%- | - | ---mg dm ⁻³ --- | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | - | - |
| LVA | A | 3,72 | 4,89 | 1,6 | 85 | 1,62 | 0,95 | 0,28 | 4,8 | 3,07 | 36,8 |
| | B | 0,13 | 4,84 | 1,9 | 5 | 0,58 | 0,18 | 0,00 | 1,7 | 0,77 | 31,2 |
| | C | 0,00 | 4,84 | 2,7 | 4 | 0,27 | 0,03 | 0,95 | 3,3 | 1,26 | 8,6 |
| | AB | 1,13 | 4,80 | 1,8 | 34 | 0,74 | 0,35 | 0,19 | 2,8 | 1,37 | 29,6 |
| | ABC | 1,20 | 4,85 | 2,8 | 39 | 0,83 | 0,37 | 0,28 | 3,7 | 1,58 | 26,0 |
| PVA | A | 5,19 | 6,76 | 145,7 | 33 | 6,54 | 2,48 | 0,00 | 1,4 | 9,08 | 86,6 |
| | B | 1,06 | 6,57 | 3,1 | 9 | 2,13 | 1,06 | 0,00 | 1,1 | 3,21 | 74,5 |
| | C | 0,00 | 5,71 | 2,1 | 6 | 0,38 | 0,31 | 0,00 | 0,2 | 0,71 | 78,0 |
| | AB | 2,00 | 6,25 | 18,4 | 85 | 3,55 | 1,58 | 0,00 | 1,1 | 5,35 | 82,9 |
| | ABC | 1,73 | 6,34 | 50,3 | 62 | 3,35 | 1,44 | 0,00 | 0,9 | 4,95 | 84,6 |

Composição Física

| Solo | Hor | Areia | Silte | Argila | Ds | Classificação textural | Tipo de solo |
|------|-----|-------------|-------|--------|--------------------|------------------------|--------------|
| | | -----%----- | | | g cm ⁻³ | - | - |
| LVA | A | 37,3 | 8,20 | 54,5 | 1,07 | Argiloso | 3 |
| | B | 15,6 | 8,5 | 75,9 | 1,05 | Muito Argiloso | 3 |
| | C | 12,6 | 77,2 | 10,2 | 0,95 | Fraco Siltoso | 1 |
| | AB | 30,4 | 8,2 | 61,4 | 0,99 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 23,7 | 22,4 | 54,0 | 1,00 | Argiloso | 3 |
| PVA | A | 14,0 | 18,2 | 67,9 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | B | 8,3 | 22,5 | 69,2 | 0,97 | Muito Argiloso | 3 |
| | C | 82,3 | 5,2 | 12,5 | 1,26 | Franco Arenoso | 1 |
| | AB | 9,4 | 22,3 | 68,2 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 41,5 | 10,5 | 48,0 | 1,10 | Argiloso | 3 |

Hor - horizonte; MO - Matéria Orgânica; pH – Potencial de hidrogênio; t - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V - Índice de Saturação por Bases; Ds – Densidade. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil. Classe textural segundo a Sociedade brasileira de Ciência do solo (SBCS) e Tipo de solo segundo SPA/MAPA 02/2008.

2.2 Preparo das colunas de solo e aplicação do dicamba

As amostras de solos dos respectivos tratamentos foram acondicionadas em colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, com as paredes internas previamente parafinadas para evitar que a água escoe pela parede da coluna e ocorra maior lixiviação do herbicida neste local. Para não ocorrer perda de solo, as colunas tiveram a presença de um filtro telado em sua base inferior.

Após o preenchimento com as amostras de solo, as colunas foram saturadas com água, sendo colocadas dentro de caixa com água (até o nível de 80 % da altura da coluna) por um período de 24 horas, promovendo o umedecimento ascendente, evitando a formação de bolhas de ar presas nos poros do solo. Posteriormente as colunas foram deixadas em repouso por 72 horas na posição vertical, para a drenagem do excesso de água até atingir a capacidade de campo. Em seguida foi realizada a aplicação do herbicida dicamba no topo das colunas, com auxílio de um pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas TT 11002, espaçados em 0,50 m, com volume de calda de 170 L ha⁻¹, na dose de 1440 g de e.a ha⁻¹ (Atectra[®], 480 g L⁻¹).

2.3 Simulação de chuva nas colunas

Após a aplicação do herbicida, foram realizadas simulações de chuvas com a aplicação de uma lâmina de 40 mm no topo da coluna e após 12 horas mais uma chuva de 40 mm. O volume aplicado foi aferido utilizando-se pluviômetros acoplados à parede lateral das colunas. Após a simulação, as colunas permaneceram por 72 horas em repouso, na posição vertical para drenagem do excesso de água. Em seguida, fez-se o particionamento a cada 5 cm. Parte do solo das amostras de cada seção foram congeladas a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para conservação até o momento da análise por CLAE.

2.4 Potencial de lixiviação por CLAE

2.4.1 Condições cromatográficas

A quantificação do herbicida dicamba foi realizada utilizando um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão) (CLAE), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 μm de tamanho de partícula). Para identificação e quantificação do dicamba, as condições cromatográficas otimizadas foram: fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01% de ácido fosfórico, pH 3,2) a uma proporção de 50:50 (v/v), volume de injeção de 30 μL , fluxo de 1,0 mL min^{-1} , comprimento de onda 254 nm e temperatura do forno da coluna de 30 $^{\circ}\text{C}$.

2.4.2 Método de extração

Para quantificação da lixiviação do dicamba por CLAE, foi utilizado um método de Extração Sólido-Líquido (ESL) capaz de remover o herbicida da matriz do solo. O método de extração consistiu na pesagem em 4 g de solo em tubos tipo Falcon, e adição de 12 mL de solução de água Milli-Q, com CaCl_2 na concentração de 0,01 mol L^{-1} , corrigida para pH 7, com solução de NaOH a 0,1 mol L^{-1} . Posteriormente, os tubos foram colocados para agitação vertical por 1h a 40 rpm, e posteriormente centrifugados por 7 min a 3500 rpm. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PTFE (0,45 μm de poro) e posteriormente submetido a análise por CLAE.

2.4.3 Validação do método de extração

A validação do método de extração foi realizada seguindo as orientações propostas por órgãos nacionais de ensaios químicos (ANVISA, 2017; INMETRO, 2018), para as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e de quantificação, exatidão e precisão.

A seletividade foi avaliada através da comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos. Foram comparados os cromatogramas das matrizes dos solos isenta e na presença do dicamba, na concentração de 2 mg kg^{-1} , após a aplicação do método de extração.

A linearidade do método, foi realizada através da fortificação das amostras de solo e posteriormente extração, utilizando oito níveis de concentração do dicamba (0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 e 3 mg kg^{-1}), em triplicata. Através da análise cromatográfica, foram obtidas as curvas analíticas do dicamba. A linearidade do método foi avaliada através da análise de regressão linear, para todos os solos e horizontes avaliados.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos através dos parâmetros da curva analítica. O LD foi determinado pela estimativa do desvio padrão do coeficiente linear (s), dividido pela inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (S), e posteriormente, multiplicando por 3,3. O mesmo procedimento foi utilizado para o LQ, no entanto, a multiplicação foi feita por 10.

A exatidão foi determinada através dos ensaios de recuperação. Para isso, as amostras de solos foram fortificadas em três níveis de concentração (0,5; 1,0 e 2 mg kg^{-1}), em triplicatas, e posteriormente submetidas a extração.

A precisão foi determinada através da repetitividade, em que foi determinado o coeficiente de variação de três níveis de fortificação do dicamba (0,5; 1,0 e $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e posterior extração, em todos os solos e horizontes.

2.5 Potencial de lixiviação por bioensaio

O restante do solo das seções, foi transferido para vasos com capacidade de $0,3 \text{ dm}^3$, onde foram depositadas sementes de feijão, espécie definida como planta indicadora da presença do herbicida dicamba no solo (Aguiar et al., 2020). A lixiviação do herbicida nas colunas de solo foi determinada avaliando o índice de intoxicação das plantas de feijão. Para isso, foram atribuídas notas de intoxicação, sendo zero (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta), aos 14 dias após a emergência das plantas.

2.6 Determinação do Índice de mobilidade (IM)

Os valores obtidos de intoxicação das plantas de feijão foram comparados aos obtidos na testemunha (sem aplicação do herbicida) e as médias apresentadas com seus respectivos desvios padrão para observação da capacidade de retenção do herbicida dicamba ao longo do perfil. Além disso, foi calculado o índice de mobilidade (IM) adaptado de Weber et al. (1999). Índice de mobilidade (IM) = $\sum D \times F$, em que D = profundidade média, F = fração do herbicida presente. No ensaio biológico, para fração do herbicida foi considerando o nível de intoxicação da cultura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições cromatográficas mostraram-se seletivas para o dicamba, pois não foi observado interferência do extrato da matriz dos solos que afetassem o pico cromatográfico do herbicida, no seu tempo de retenção de 7,5 min (Figura 2).

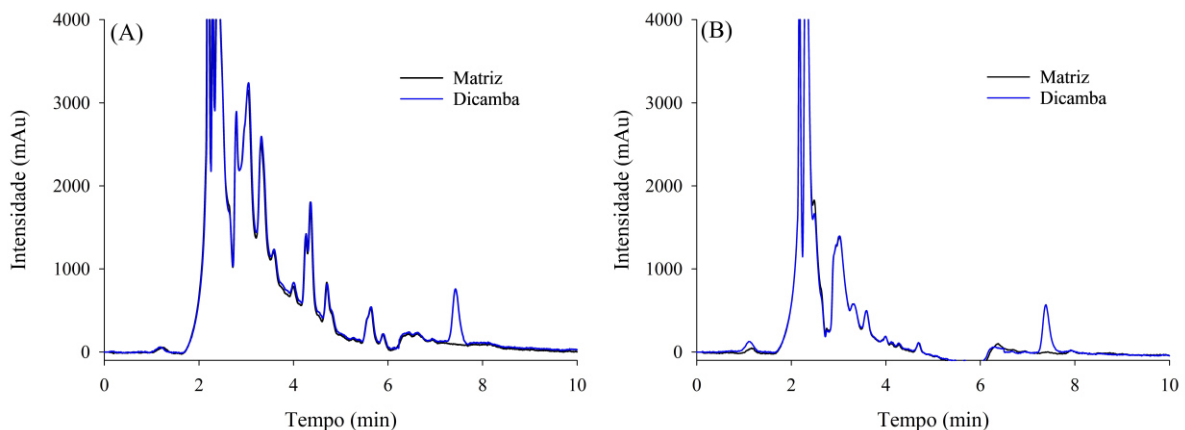


Figura 2 - Cromatogramas do Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-amarelo (PVA), obtidos após a aplicação do método de extração, com e sem presença do herbicida dicamba, na concentração de 2 mg kg^{-1} .

As curvas analíticas obtidas após as análises dos extratos de cada solo, fortificados na faixa de concentração de $0,025$ a 3 mg kg^{-1} do dicamba, apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) acima de $0,9995$ (Figura 3 e 4). Esse elevado coeficiente de determinação, representa a capacidade do método produzir respostas proporcionais à concentração do dicamba. Além disso, após ser plotados os resíduos da curva analítica, observa-se uma distribuição aleatória dos mesmos para todos os solos. Essa distribuição aleatória, caracteriza um comportamento homocedástico, além de indicar um bom ajuste dos dados ao modelo proposto (Figuras 5 e 6).

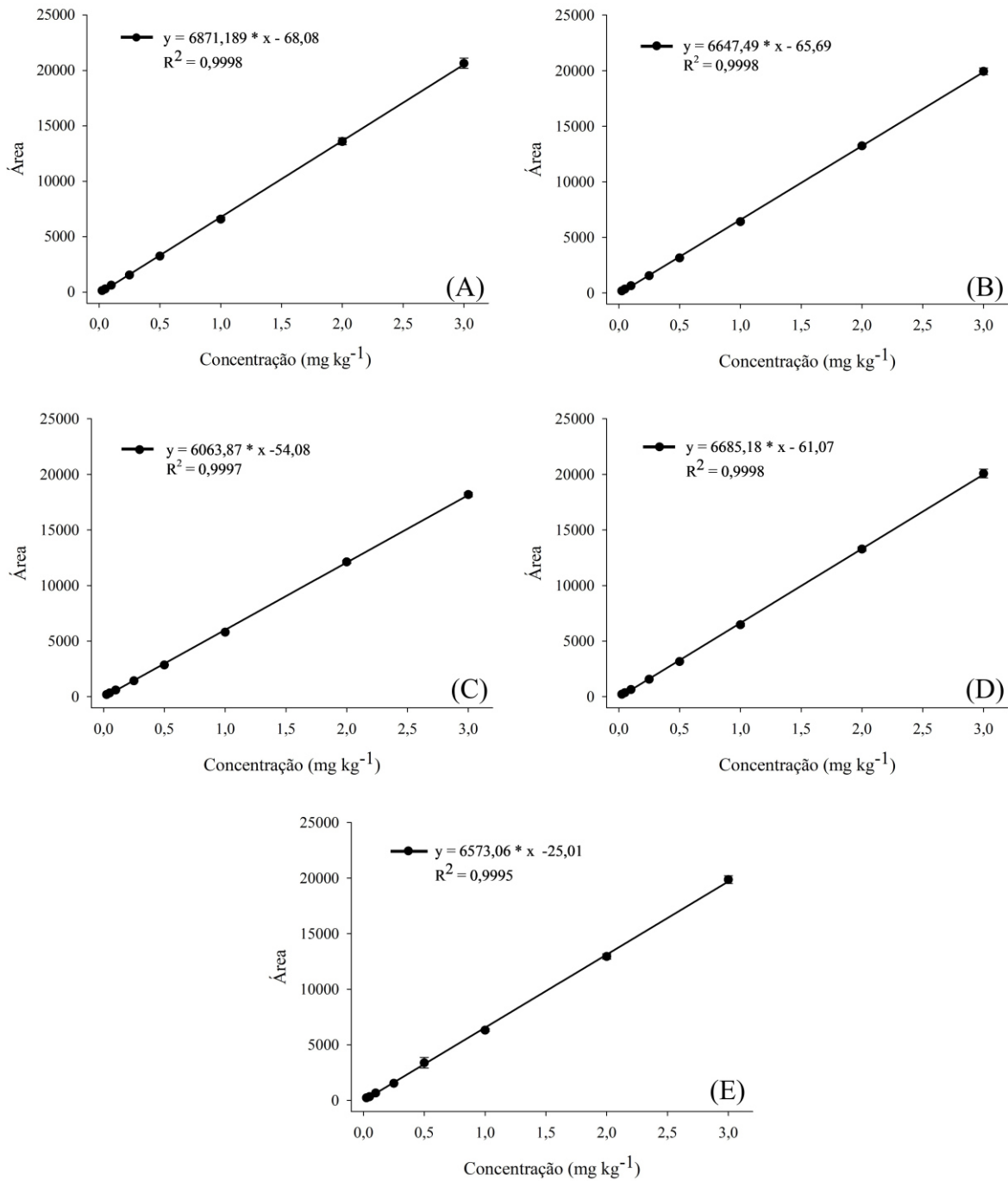


Figura 3 - Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método de extração nos horizontes A (A), B (B), C (C), AB (D) e ABC (E) do Latossolo Vermelho-Amarelo, fortificados com diferentes níveis de concentração do dicamba (0,025 a 3,0 mg kg⁻¹).

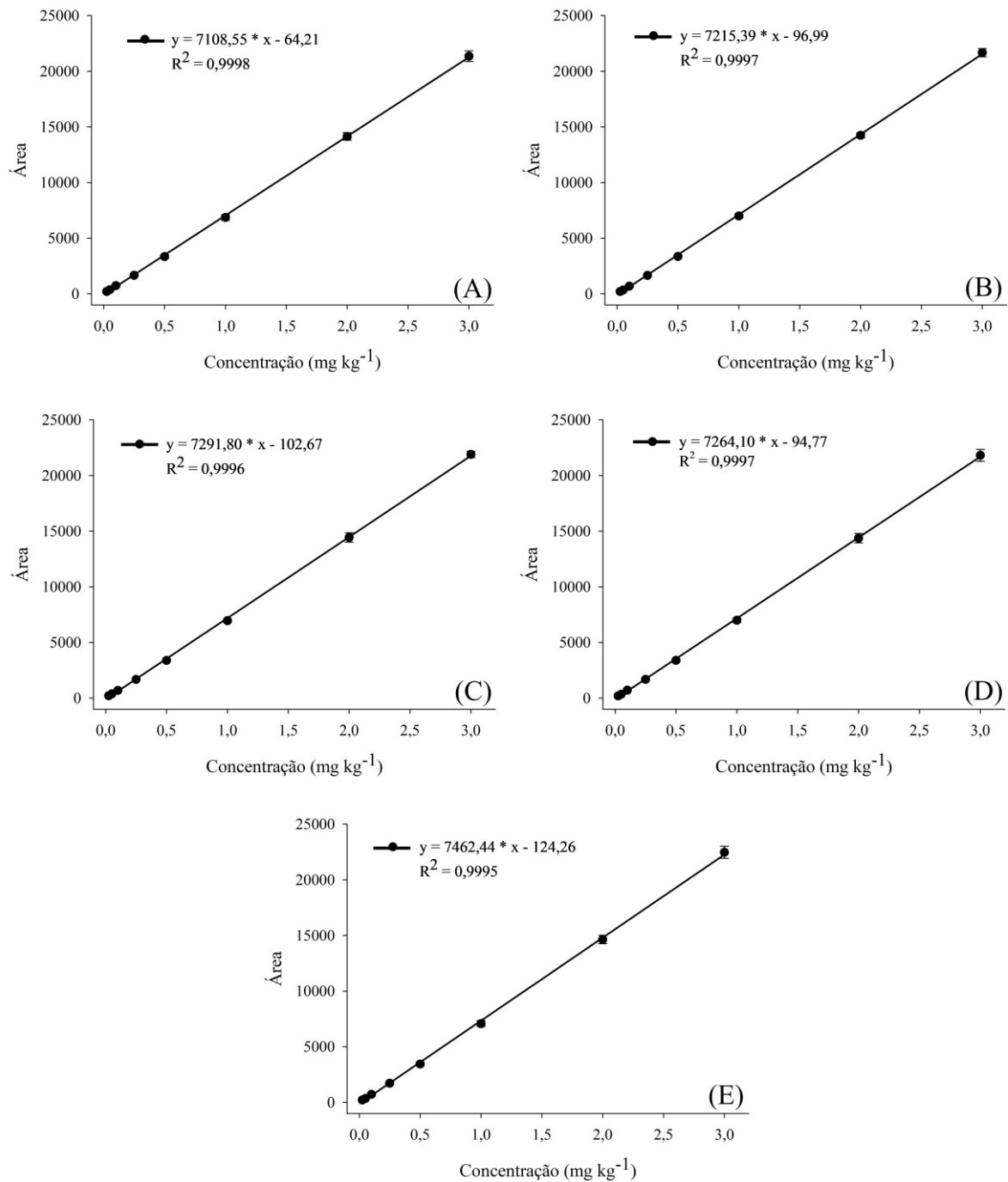


Figura 4 - Curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método de extração nos horizontes A (A), B (B), C (C), AB (D) e ABC (E) do Argissolo Vermelho-Amarelo, fortificados com diferentes níveis de concentração do dicamba (0,025 a 3,0 mg kg⁻¹).

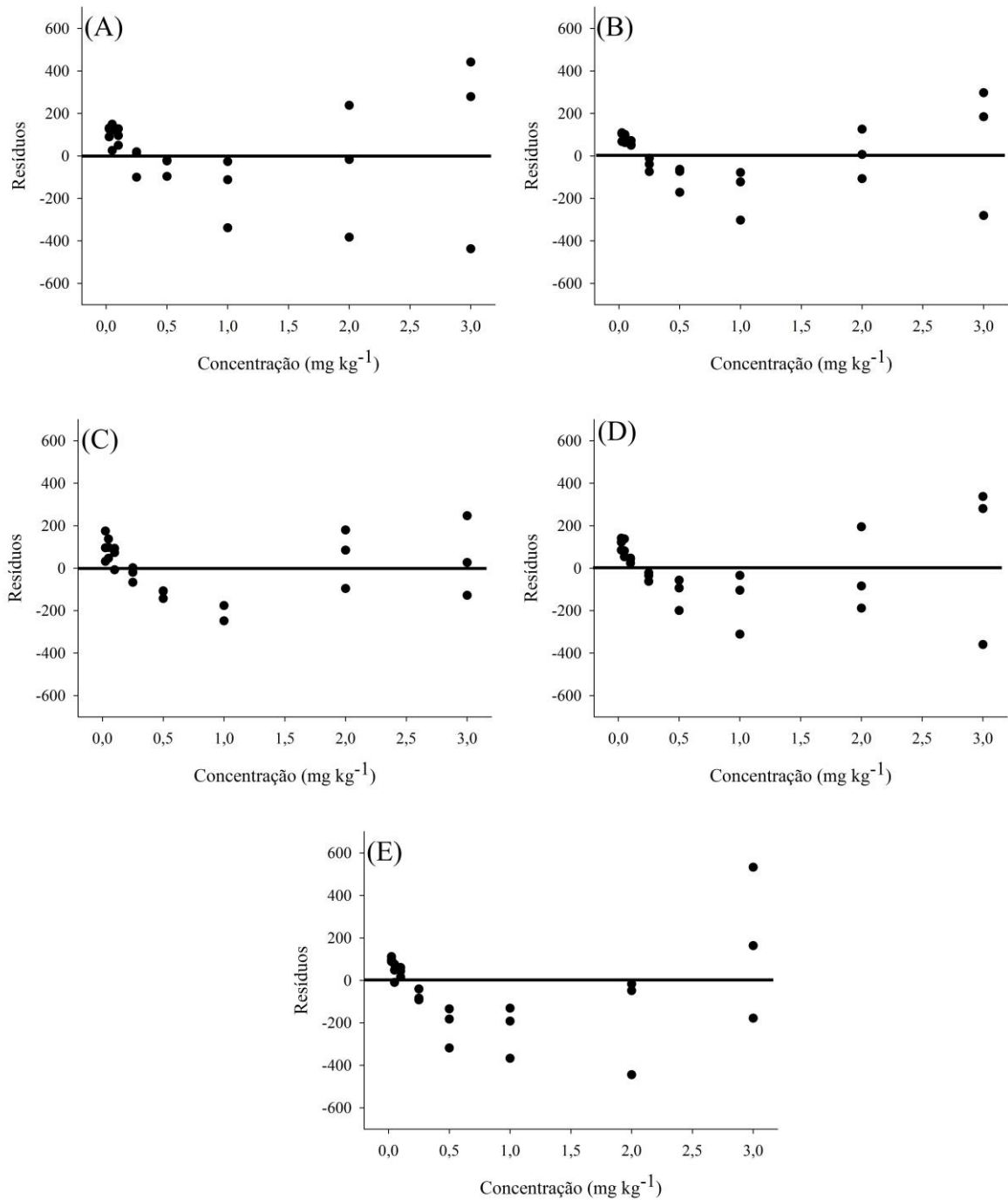


Figura 5 - Resíduos das curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método de extração nos horizontes A (A), B (B), C (C), AB (D) e ABC (E) do Latossolo Vermelho-Amarelo, fortificados com diferentes níveis de concentração do dicamba (0,025 a 3,0 mg kg⁻¹).

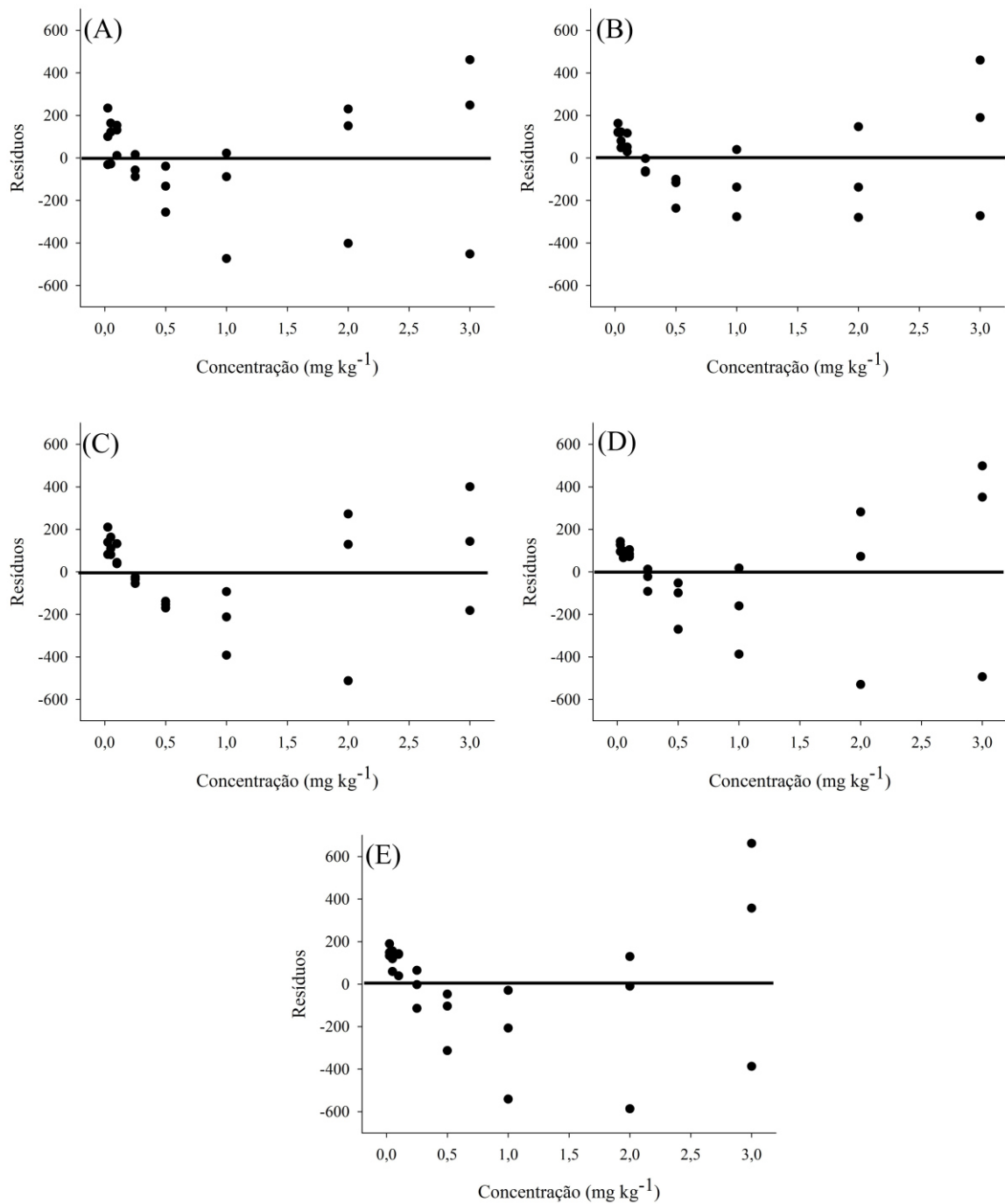


Figura 6 - Resíduos das curvas analíticas obtidas por meio da aplicação do método de extração nos horizontes A (A), B (B), C (C), AB (D) e ABC (E) do Argissolo Vermelho-Amarelo, fortificados com diferentes níveis de concentração do dicamba (0,025 a 3,0 mg kg⁻¹).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) das curvas analíticas do dicamba em todos os solos, após a fortificação e aplicação do método de extração, variaram de 0,006 a 0,039 mg kg⁻¹ para o LD e 0,018 a 0,118 mg kg⁻¹ para o LQ (Tabela 2).

Tabela 2 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do dicamba, através das curvas analíticas do dicamba nos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), após a fortificação e aplicação do método de extração

| Solos | Horizontes | LD (mg kg ⁻¹) | LQ (mg kg ⁻¹) |
|-------|------------|---------------------------|---------------------------|
| LVA | A | 0,011 | 0,033 |
| | B | 0,011 | 0,034 |
| | C | 0,039 | 0,118 |
| | AB | 0,014 | 0,043 |
| | ABC | 0,006 | 0,018 |
| PVA | A | 0,015 | 0,046 |
| | B | 0,011 | 0,034 |
| | C | 0,029 | 0,088 |
| | AB | 0,011 | 0,034 |
| | ABC | 0,013 | 0,039 |

Os valores de recuperação do dicamba aplicado variaram entre 89,2 e 101,1 % para os diferentes solos. Os resultados estão em conformidade com as exigências de validação, que relatam intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos de 70 a 120% (Tabela 3). Os valores apresentaram boa repetibilidade, com coeficiente de variação de 1,22 a 5,50%, valores que estão em conformidade com as exigências de validação, que relatam intervalos aceitáveis de precisão de até ± 20% (Tabela 4).

Tabela 3 - Porcentagens de recuperação (R) obtidos por meio da fortificação em três níveis de concentração do dicamba e aplicação do método de extração, nos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-amarelo e do Argissolo Vermelho-Amarelo.

| Solo | Horizonte | Concentração AP (mg kg ⁻¹) | Concentração RE (mg kg ⁻¹) | Recuperação (%) |
|-----------|-----------|---|---|--------------------|
| Latossolo | A | 0,5 | 0,45 | 90,6 |
| | | 1,0 | 0,98 | 98,5 |
| | | 2,0 | 1,99 | 99,5 |
| | B | 0,5 | 0,46 | 90,5 |
| | | 1,0 | 0,99 | 98,6 |
| | | 2,0 | 2,01 | 100,4 |
| | C | 0,5 | 0,45 | 90,2 |
| | | 1,0 | 0,98 | 98,4 |
| | | 2,0 | 1,99 | 99,4 |
| | AB | 0,5 | 0,46 | 91,7 |
| | | 1,0 | 1,00 | 100,6 |
| | | 2,0 | 2,01 | 100,6 |
| | ABC | 0,5 | 0,44 | 89,2 |
| | | 1,0 | 0,99 | 99,2 |
| | | 2,0 | 1,98 | 98,9 |
| Argissolo | A | 0,5 | 0,45 | 90,4 |
| | | 1,0 | 1,00 | 99,8 |
| | | 2,0 | 2,02 | 101,1 |
| | B | 0,5 | 0,45 | 90,1 |
| | | 1,0 | 0,98 | 97,7 |
| | | 2,0 | 1,96 | 98,0 |
| | C | 0,5 | 0,46 | 91,4 |
| | | 1,0 | 1,00 | 99,7 |
| | | 2,0 | 1,99 | 99,7 |
| | AB | 0,5 | 0,46 | 92,1 |
| | | 1,0 | 0,99 | 99,2 |
| | | 2,0 | 1,97 | 98,5 |
| | ABC | 0,5 | 0,45 | 90,7 |
| | | 1,0 | 0,97 | 97,1 |
| | | 2,0 | 1,95 | 97,4 |

Tabela 4 - Coeficiente de variação (CV) obtidos por meio da fortificação em três níveis de concentração do dicamba e aplicação do método de extração, nos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-amarelo e do Argissolo Vermelho-Amarelo.

| Solo | Horizonte | Concentração AP (mg kg ⁻¹) | Concentração RE (mg kg ⁻¹) | CV (%) |
|-----------|-----------|---|---|-----------|
| Latossolo | A | 0,5 | 0,45 | 4,80 |
| | | 1,0 | 0,98 | 4,28 |
| | | 2,0 | 1,99 | 2,86 |
| | B | 0,5 | 0,46 | 4,95 |
| | | 1,0 | 0,99 | 5,24 |
| | | 2,0 | 2,01 | 2,62 |
| | C | 0,5 | 0,45 | 5,34 |
| | | 1,0 | 0,98 | 4,61 |
| | | 2,0 | 1,99 | 2,02 |
| | AB | 0,5 | 0,46 | 4,55 |
| | | 1,0 | 1,00 | 5,07 |
| | | 2,0 | 2,01 | 2,25 |
| | ABC | 0,5 | 0,44 | 4,04 |
| | | 1,0 | 0,99 | 5,50 |
| | | 2,0 | 1,98 | 2,42 |
| Argissolo | A | 0,5 | 0,45 | 5,31 |
| | | 1,0 | 1,00 | 5,48 |
| | | 2,0 | 2,02 | 2,39 |
| | B | 0,5 | 0,45 | 3,52 |
| | | 1,0 | 0,98 | 4,05 |
| | | 2,0 | 1,96 | 1,51 |
| | C | 0,5 | 0,46 | 2,22 |
| | | 1,0 | 1,00 | 3,76 |
| | | 2,0 | 1,99 | 1,71 |
| | AB | 0,5 | 0,46 | 3,83 |
| | | 1,0 | 0,99 | 3,77 |
| | | 2,0 | 1,97 | 1,22 |
| | ABC | 0,5 | 0,45 | 2,83 |
| | | 1,0 | 0,97 | 4,41 |
| | | 2,0 | 1,95 | 1,39 |

No Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), dicamba não apresentou potencial elevado de lixiviação nos diferentes horizontes (Figura 7 e 8). No horizonte A, não houve intoxicação das plantas de feijão, indicando uma baixa disponibilidade do herbicida para absorção pelas plantas de feijão. Da mesma forma, por cromatografia foi observada a presença do dicamba apenas nos primeiros 10 cm de profundidade, e em baixas concentrações.

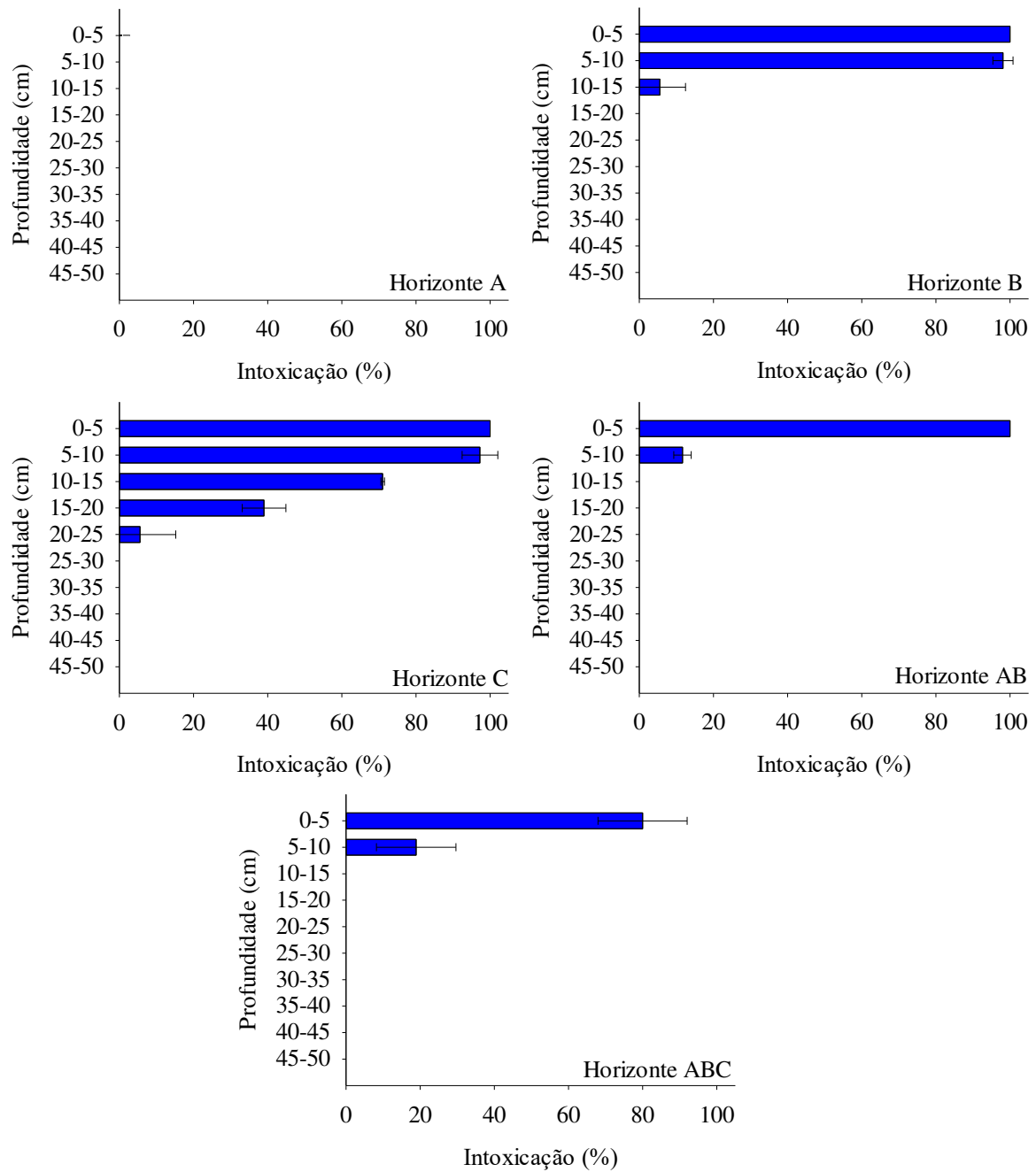


Figura 7 - Lixiviação do herbicida dicamba em colunas preenchidas com solo de diferentes horizontes, isolados e em mistura de um Latossolo Vermelho-Amarelo, por ensaio biológico, avaliado aos 14 dias após a emergência das plantas feijão. As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

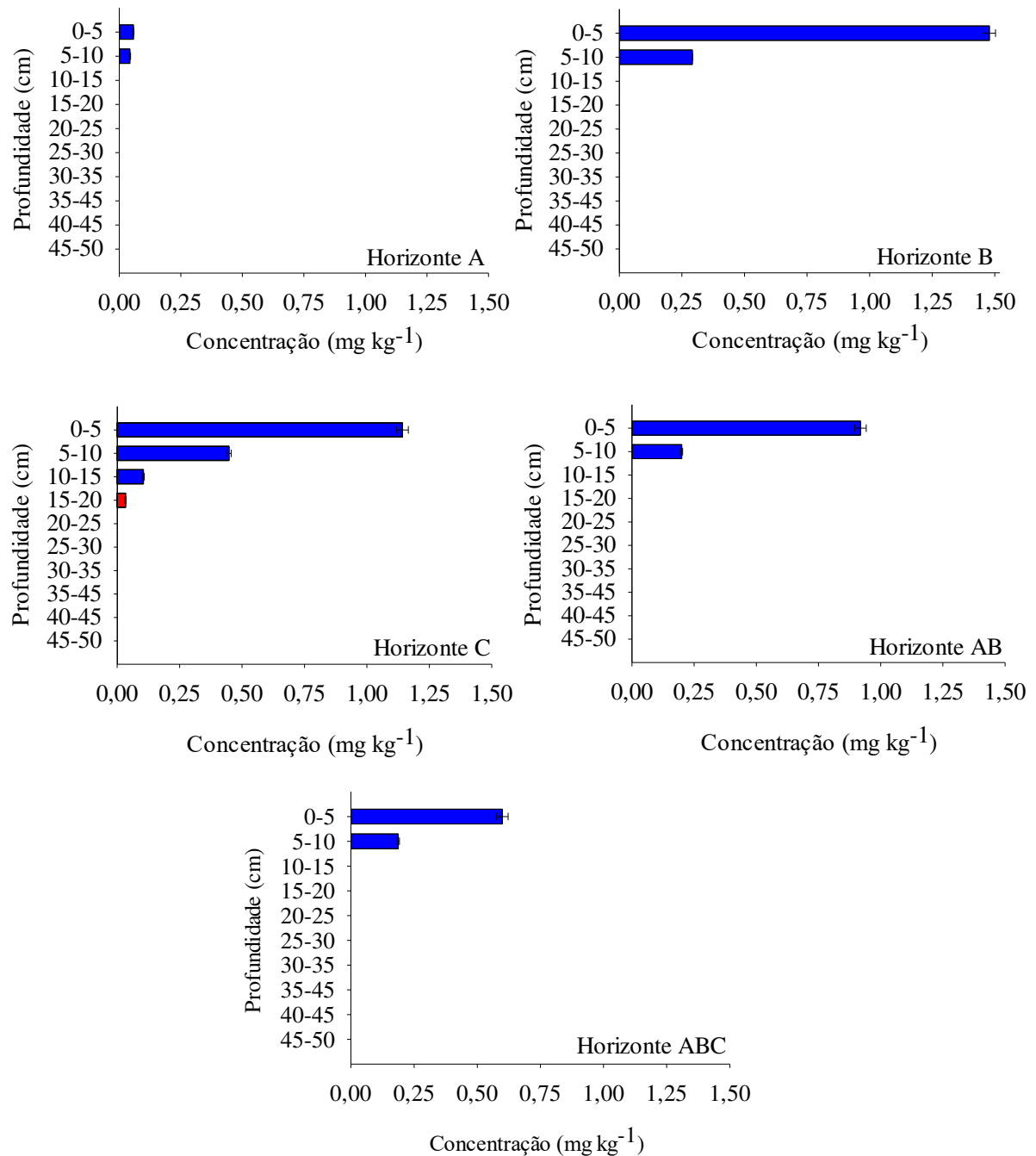


Figura 8 - Lixiviação do dicamba em colunas de PVC preenchidas com solo dos horizontes A, B e C e nas misturas AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). As barras em azul representam concentração acima do limite de quantificação e as em vermelho representam apenas a detecção do dicamba. As médias, são seguidas do desvio padrão (\pm DP) ($n = 3$).

No horizonte B e também nas misturas AB e ABC os sintomas de intoxicação não ultrapassaram os 10 e 15 cm de profundidade, no entanto, diferente do horizonte A, a intoxicação das plantas foi elevada, chegando à morte das plantas de feijão nos primeiros 5 cm no horizonte B e na mistura AB. Os resultados por cromatografia seguiram a mesma tendência

do biológico, não sendo identificado herbicida abaixo dos 10 cm para o horizonte B e as misturas AB e ABC.

No horizonte C a mobilidade do dicamba foi maior e o herbicida foi capaz de intoxicar as plantas de feijão até os 25 cm de profundidade. Por cromatografia foi observada a presença do dicamba até os 20 cm de profundidade do perfil. Nos horizontes B e C foi observada elevada intoxicação do feijão e por cromatografia observada elevada concentração do dicamba, demonstrando baixa capacidade de degradação dos solos desses horizontes.

No Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) o dicamba apresentou um potencial elevado de lixiviação em comparação ao LVA (Figura 9), a não ser no horizonte A no qual a intoxicação das plantas de feijão não foi observada. Em contrapartida, por cromatografia, foi identificado o dicamba nas profundidades de 15 a 35 cm, no entanto abaixo dos níveis de quantificação, elencando uma baixa disponibilidade do herbicida (Figura 10).

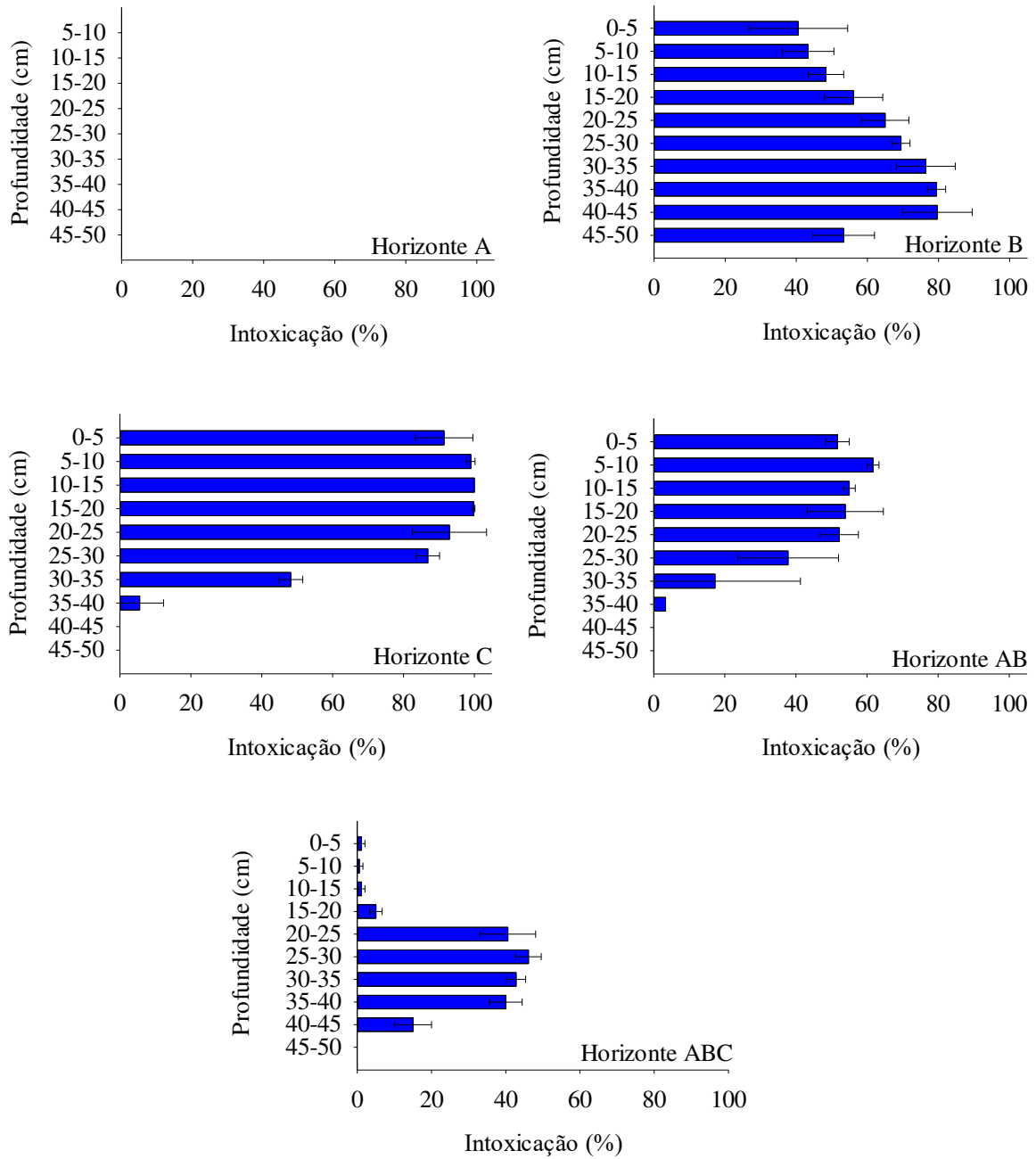


Figura 9 - Lixiviação do herbicida dicamba em colunas preenchidas com solo de diferentes horizontes, isolados e em mistura de um Argissolo Vermelho-Amarelo submetidas a duas chuvas de 40 mm avaliada aos 14 dias após a emergência das plantas feijão. As barras verticais representam os desvios padrão ($\pm DP$) das médias ($n = 3$).

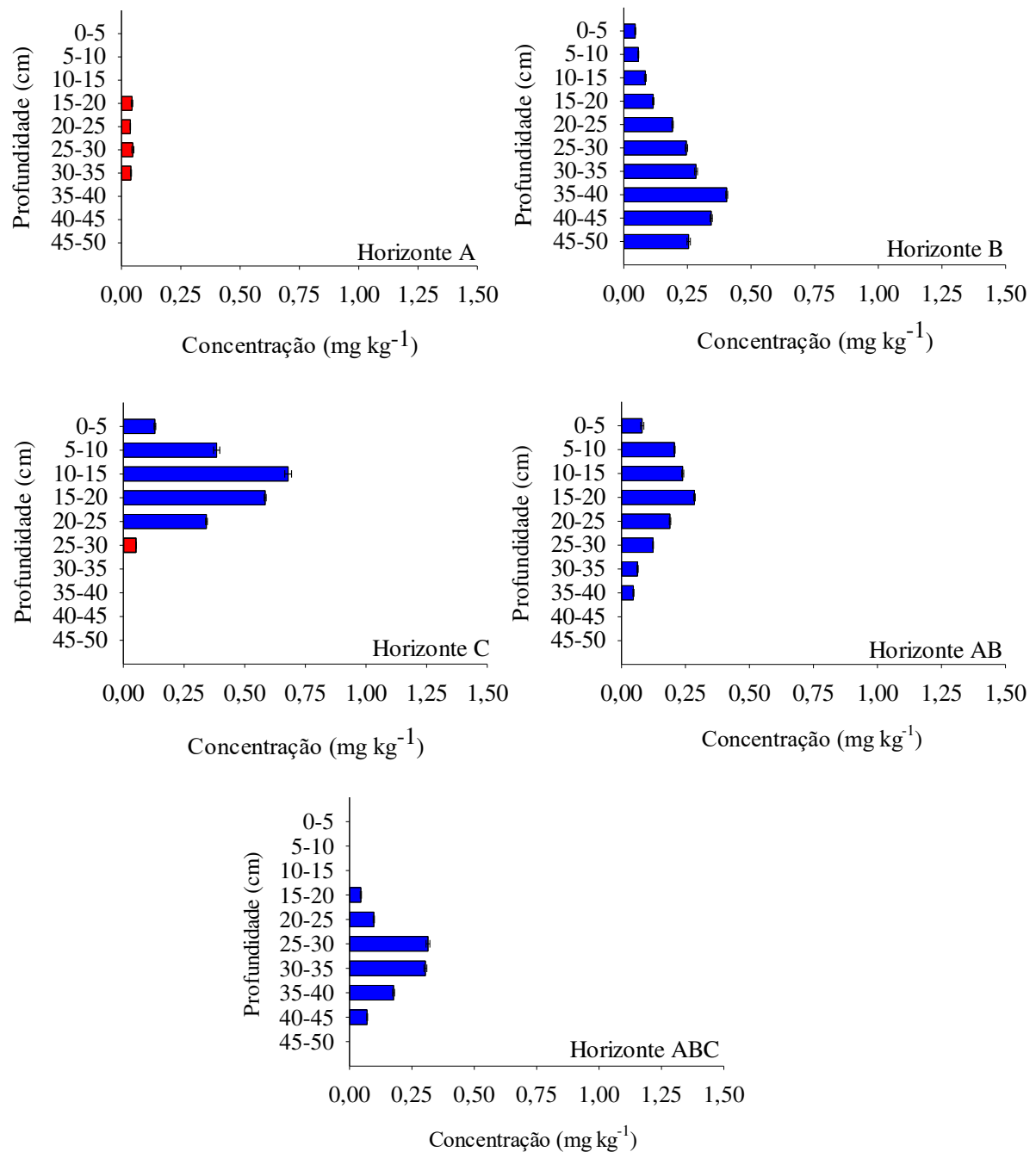


Figura 10 - Lixiviação do dicamba em colunas de PVC preenchidas com solo dos horizontes A, B e C e nas misturas AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA). As barras em azul representam concentração acima do limite de quantificação e as em vermelho representam apenas a detecção do dicamba. As médias, são seguidas do desvio padrão (\pm DP) ($n = 3$).

Nos horizontes B e C, a mobilidade do dicamba foi alta, podendo observar-se intoxicação das plantas de feijão nos 50 cm de profundidade no horizonte B e nos 40 cm no horizonte C. Os resultados foram similares através da cromatografia, em que no horizonte B,

foi observado a presença do herbicida por toda a coluna, e no horizonte C até os 30 cm de profundidade. Nas misturas, AB e ABC, a intoxicação das plantas chegou aos 40 e 45 cm de profundidade na coluna, respectivamente, o mesmo observado na cromatografia.

O índice de mobilidade (IM) proposto por Weber (1999), leva em consideração tanto a profundidade em que o herbicida foi encontrado, quanto a concentração disponível. Na adaptação consideramos também a profundidade em que as plantas de feijão foram sensíveis ao herbicida e o nível de sintomas que as plantas apresentam naquela determinada posição no perfil, sendo o indicativo da presença e também do grau de disponibilidade (Tabela 5).

Tabela 5 - Índice de mobilidade (IM) do herbicida dicamba nos horizontes dos solos avaliados, utilizando os resultados de lixiviação avaliado por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ensaio biológico (BIO).

| Solos | Horizontes | IM (BIO) | IM (Clae) |
|-------------------------------|------------|----------|-----------|
| Latossolo Vermelho-Amarelo | A | 0,00 | 0,46 |
| | B | 10,5 | 5,88 |
| | C | 26,7 | 8,10 |
| | AB | 3,4 | 3,80 |
| | ABC | 3,5 | 2,90 |
| Argissolo Vermelho-Amarelo | A | 0,00 | 4,22 |
| | B | 167,7 | 65,8 |
| | C | 102,2 | 31,0 |
| | AB | 49,9 | 21,2 |
| | ABC | 58,2 | 31,1 |

O IM do dicamba foi menor no LVA comparado com o PVA (Tabela 2). No horizonte A do LVA, o valor de IM foi de zero no ensaio biológico e 0,46 por cromatografia, o que indicando uma baixa lixiviação do dicamba nesse horizonte. Os horizontes B e C apresentaram os maiores valores de IM no PVA com valores de 10, 5 e 26,7 no ensaio biológico e 5,88 e 8,10, na cromatografia. Nas misturas, como as mesmas apresentam uma parte do horizonte A os valores foram intermediários quando comparados os horizontes, sendo 3,4 para a mistura AB e 3,5 para o ABC no ensaio biológico e 3,80 e 2,90 para os horizontes AB e ABC na cromatografia.

No horizonte A do PVA o valor de IM foi de 0 no ensaio biológico e 4,22 na cromatografia, valores maiores que os encontrados no horizonte A do LVA. Em contrapartida nos horizontes B e C os valores de IM foram de 167,7 e 102,5, respectivamente no ensaio biológico e 65,8 e 31,0 por cromatografia. Esses resultados demonstram uma mobilidade elevada do herbicida dicamba nesses horizontes, quando comparados ao LVA. Nas misturas do

PVA, os valores do IM foram de 49,9 no horizonte AB e 58,2 na mistura ABC, no ensaio biológico e 22,1 e 31,2 na cromatografia. Esses valores reduzidos nas misturas, estão relacionados a degradação do dicamba na presença do horizonte A, pois a presença do herbicida é detectada em profundidades elevadas, mas em concentrações menores que nos horizontes B e C.

Estudos já realizados mostram elevada mobilidade do dicamba no solo (Confort et al., 1992; Ritter et al., 1996; Stolpe e Kuzila, 2002). Johnson e Sims (1998) avaliaram a mobilidade do dicamba em seis solos diferentes e descobriram que o dicamba foi altamente móvel em todos os seis solos. Os pesquisadores notaram que a mobilidade aumentou em solos com baixos níveis de matéria orgânica, argila e óxidos de Fe e Al. Ao avaliar a mobilidade de diferentes pesticidas em amostras de solo coletadas no do estado de Nebraska no Estados Unidos, Stolpe et al. (1998) relatam que o dicamba foi o herbicida com maior mobilidade, em comparação com atrazina e alacloro. Os autores elencam que a mobilidade dos herbicidas se correlacionou positivamente com o pH do solo e a porcentagem de areia.

Em um estudo que comparou a mobilidade no solo de 40 pesticidas, sendo 34 herbicidas, o dicamba foi um dos três com maior mobilidade, os autores elencam que o dicamba é facilmente lixiviado no solo, exceto em solos com $\text{pH} < 4,2$ (Helling, 1971). Ritter et al. (1987) descobriram que o dicamba se moveu rapidamente para as águas subterrâneas rasas, chegando a 3 metros de profundidade após 12 dias de aplicação, e com precipitação de apenas 54mm de chuva nesse período. Avaliando a mobilidade de diferentes herbicidas em Saskatchewan no Canada, Elliott et al. (2000) relatam que os herbicidas lixiviam na seguinte ordem: dicamba > mecoprop > MCPA > 2,4-D > bromoxinil > diclofop, e o dicamba foi o herbicida com maior potencial de lixiviação. Os autores elencam que a proporção de herbicida aplicado transportado está fortemente relacionada ao aumento na solubilidade do herbicida e menor Koc (coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono orgânico do solo).

Trabalhando com lixiviação do dicamba em solos de gramado, Gold et al. (1988), relatam que o dicamba não apresentou elevado potencial de lixiviação, pelo fato da palha em decomposição promovida pelo gramado, atuar beneficiando a zona aeróbica rica em matéria orgânica, que pode aumentar a atividade microbiana e serve como um potencial local de adsorção e degradação do herbicida. Ao avaliar a mobilidade do dicamba em solos sob sistema de plantio convencional e direto, Hall et al. (1994) relatam que a cobertura morta reduz drasticamente o escoamento da água na superfície do solo, no entanto, a matriz não perturbada do solo, promove uma maior infiltração do herbicida, principalmente pelo fluxo facilitado dos

macroporos. Os autores elencam ainda que a magnitude desse transporte, acima do sistema de cultivo está fortemente relacionado à distribuição de chuvas e número de eventos de lixiviação e escoamento próximos à data de pulverização de dicamba.

A análise correlação, mostra uma correlação positiva entre o pH do solo e o IM do dicamba (0,62 CLAE e 0,54 BIO), indicando um maior potencial de lixiviação do herbicida em solos alcalino e menor em solos ácidos (Figura 11). Essas informações, condizem com os resultados de sorção trazidos no estudo anterior, mostrando que solos com menor retenção do dicamba tendem a lixiviar o herbicida de uma forma mais intensa (Anexo 10). Stolpe et al. (1998) relatam que a mobilidade dos pesticidas diminui com o aumento dos coeficientes de sorção.

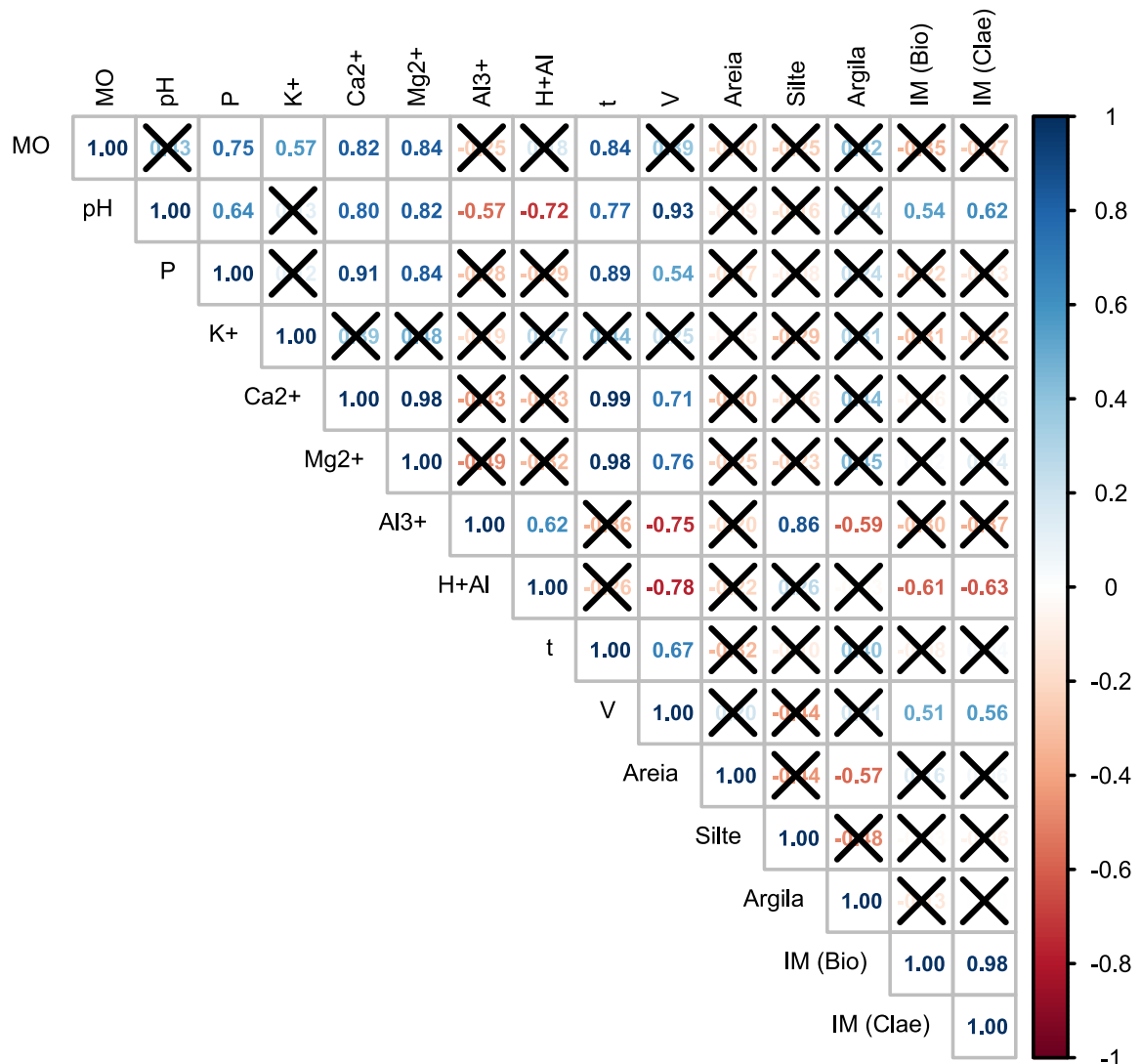


Figura 11 - Análise de correlação de Pearson entre os parâmetros de sorção do dicamba e os atributos químicos e físicos do solo. O X sobre os valores de correlação indicam a ausência de significância ($p < 0,05$).

No caso de solos com pH elevado, os cuidados com o uso do dicamba requerem maior rigor. Hall et al. (1994) relatam que a mobilidade do dicamba depende do período entre a aplicação do herbicida e a ocorrência de precipitação ou irrigação. A quantidade de dicamba transportado diminuiu quando o tempo entre aplicação a deposição de água é maior. Nesse sentido, para minimizar o potencial transporte de dicamba em solos irrigados, essa prática deve ser adiada quando possível, especialmente em solos suscetíveis ao movimento rápido do dicamba ou em períodos de baixa temperatura no qual a dissipação do herbicida é reduzida. Manter o dicamba na superfície sob condições adequadas à rápida degradação, é fundamental para dissipação do dicamba, reduzindo a possibilidade de lixiviação.

4. CONCLUSÃO

A lixiviação do dicamba foi maior no Argissolo Vermelho-Amarelo sendo capaz de chegar aos 50 cm de profundidade, comparado com o Latossolo Vermelho-Amarelo que foi detectado até os 15 cm.

O pH do solo apresentou correlação positiva com a lixiviação do dicamba nos solos estudados.

A lixiviação se correlacionou inversamente com a sorção, indicando que solos com menor capacidade de sorção, tendem a lixiviar mais facilmente o herbicida.

5. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.C.M.; PAIVA, M.C.G.; BARCELLOS JÚNIOR, L.H.; SILVA, E.M.G.; SOUZA, P.S.R.; SILVA, A.A. Seleção de espécies indicadoras de resíduos de herbicida dicamba no solo. *Agrarian*, v. 13, n. 48, p. 187-194, 2020.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC No. 166 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências.
- BEYKI, T.; ASADOLLAHZADEH, M. J. Selective removal of dicamba from aqueous samples using molecularly imprinted polymer nanospheres. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, v. 1, p. 19-25, 2016.
- BHATTARAI, A.; BHATTARAI, B.; PANDEY, S. Variation of soil microbial population in different soil horizons. *Journal of Microbiology & Experimentation*. v. 2, n. 2, p. 75-78, 2015.
- CAUX, P. Y.; KENT, R. A.; TACHE, M.; GRANDE, C.; FAN, G. T.; MACDONALD, D. D. Environmental fate and effects of dicamba: a Canadian perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v.133, p. 1-58, 1993.

ELLIOTT, J. A.; CESSNA, A. J.; NICHOLAICHUK, W.; TOLLEFSON, L. C. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. **Journal of Environmental Quality**, v.29, n.5, p. 1650-1656, 2000.

GARCÍA-JARAMILLO, M.; COX, L.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. **Science of the Total Environment**, v. 467, n. 1, p. 906-913, 2014.

GOLD, A. J.; MORTON, T. G.; SULLIVAN, W. M.; MCCLORY, J. Leaching of 2, 4-D and dicamba from home lawns. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 37, n. 1, p. 121-129, 1988.

GUIMARAES, A. C. D.; MENDES, K. F.; CAMPION, T. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Leaching of Herbicides Commonly Applied to Sugarcane in Five Agricultural Soils. **Planta Daninha**, v.37, e019181505, 2019.

GROVER, R. Mobility of dicamba, picloram and 2, 4-D in soil columns. **Weed Science**, v. 25, p. 159-162, 1977.

HALL, J. K.; MUMMA, R. O. Dicamba mobility in conventionally tilled and non-tilled soil. **Soil and Tillage Research**, v. 30, n. 1, p. 3-17, 1994.

HELLING, C. S. Pesticide mobility in soils II. Applications of soil thin-layer chromatography. **Soil Science Society of America Journal**, v. 35, n. 5, p. 737-743, 1971.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQCGCRE-008. 2018.

JOHNSON, R. M.; SIMS, J.T. Sorption of atrazine and dicamba in Delaware coastal plain soils: a comparison of soil thin layer and batch equilibrium results. **Pesticide science**, v. 54, n. 2, p. 91-98, 1998.

KRZYSZOWSKA, A. J.; ALLEN, R. D.; VANCE, G. F. Assessment of the Fate of Two Herbicides in a Wyoming Rangeland Soil: Column Studies. **Journal of Environment Quality**, v. 23, n. 5, p. 1051-1058, 1994.

MENASSERI, S.; KOSKINEN, W. C.; YEN, P. Y. Sorption of aged dicamba residues in soil. **Pest Management Science**, v. 60, n. 3, p. 297-304, 2004.

PPDB: Pesticide Properties Data Base. **Dicamba**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/213.htm>. Acesso em 31 de janeiro de 2022.

RITTER, W.F.; CHIRNSIDE, A.E.M.; SCARBOROUGH, R.W. Pesticide leaching in a coastal plain soil. **American Society of Agricultural Engineers**. Paper No. 87-2630, St. Joseph, MI 49085, 1987.

RITTER, W. F.; CHIRNSIDE, A. E. M.; SCARBOROUGH, R. W. Leaching of dicamba in a coastal plain soil. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 31, p. 505-517, 1996.

SILVA, E. A.; GOMES, J. B. V.; ARAÚJO FILHO, J. C. D.; SILVA, C. A.; CARVALHO, S. A. D.; CURI, N. Podzolização em solos de áreas de depressão de topo dos tabuleiros costeiros do Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 11-24, 2013.

STOLPE, N. B.; KUZILA, M. S.; SHEA, P. J. Importance of soil map detail in predicting pesticide mobility in terrace soils¹. **Soil Science**, v. 163, n. 5, p. 394-403, 1998.

STOLPE, N. B.; KUZILA, M. S. Relative mobility of atrazine, 2, 4-D and dicamba in volcanic soils of south-Central Chile. **Soil Science**, v. 167, n. 5, p. 338-345, 2002.

WEBER, J. B.; MAHNKEN, G. E.; SWAIN, L. R. Evaporative effects on mobility of ¹⁴C-labeled triasulfuron and chlorsulfuron in soils. **Soil Science**, v. 164, n. 6, p. 417-427, 1999.

MEIA-VIDA E EFEITO RESIDUAL EM PLANTA INDICADORA DO DICAMBA AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

Resumo - Para reduzir o efeito residual em culturas e a contaminação de águas superficiais e subterrâneas com o uso de herbicidas, é importante conhecer a velocidade de degradação desses compostos no solo. O dicamba é conhecido pela sua baixa capacidade sortiva e elevada mobilidade no solo, com isso, torna-se importante conhecer a velocidade de degradação dessa molécula ao longo do perfil. Dessa forma, o estudo tem por objetivo determinar a velocidade de degradação e o efeito residual em plantas do dicamba, aplicado em amostras de solos coletadas ao longo do perfil de dois solos. Foram coletadas amostras de diferentes horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo, além da elaboração de tratamentos com mistura dos horizontes de cada solo. As amostras foram armazenadas em vasos plásticos com 3,5 dm³ e o dicamba aplicado na maior dose comercial recomendada na superfície dos vasos, que permaneceram em ambiente aberto. Aos 0, 4, 8, 12, 16, 24, 36, 60, 100, 150 e 250 dias após a aplicação, foi semeado o feijão (espécie indicadora) e coletadas amostras de solo para extração e quantificação por Cromatografia. Os resultados mostram uma degradação rápida do dicamba nos horizontes superficiais dos solos, seguido de uma degradação mais lenta nos solos que receberam parte desse horizonte A, com meia-vida variando de 4,0 a 9,0 dias. Em contrapartida, nos horizontes B e C, a meia-vida do dicamba foi elevada variando de 52 a 495 dias. Nas plantas de feijão, o dicamba causou danos até 60 dias após a aplicação nos solos da camada arável. Se o dicamba for capaz de ultrapassar o horizonte A do solo sem ser degradado, o potencial de contaminação de águas subterrâneas com esse herbicida aumenta, devido a persistência elevada desse herbicida em horizontes subsuperficiais do solo.

Palavras-chave: Ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico; herbicida; horizonte do solo; degradação; bioensaio.

HALF-LIFE AND RESIDUAL EFFECT IN DICAMBA INDICATOR PLANT ALONG THE SOIL PROFILE

Abstract - To reduce the residual effect on crops and the contamination of surface and groundwater with the use of herbicides, it is important to know the rate of degradation of these compounds in the soil. The dicamba is known for its low sorption capacity and high mobility in the soil, therefore, it is important to know the degradation rate of this molecule along the profile. Thus, the study aimed to determine the rate of degradation and the residual effect on dicamba plants, applied to soil samples collected along the profile of two soils. Samples were collected from different horizons of a Red-Yellow Ultisol and a Red-Yellow Latosol, in addition to the elaboration of treatments with mixing of the horizons of each soil. The samples were stored in plastic pots with 3.5 dm³ and the dicamba applied at the highest commercial dose recommended on the surface of the pots, which remained in an open environment. At 0, 4, 8, 12, 16, 24, 36, 60, 100, 150 and 250 days after application, beans were sown (indicator species) and soil samples were collected for extraction and quantification by chromatography. The results show a rapid degradation of dicamba in the surface horizons of soils, followed by a slower degradation in soils that received part of this horizon A, with a half-life ranging from 4.0 to 9.0 days. On the other hand, in horizons B and C, the half-life of dicamba was high, ranging from 52 to 495 days. In bean plants, dicamba caused damage up to 60 days after application in topsoil. If dicamba is able to cross the A horizon of the soil without its degradation, the potential for contamination of groundwater with this herbicide increases, due to the high persistence of this herbicide in subsurface soil horizons.

Keywords: 3,6-Dichloro-2-methoxybenzoic acid; herbicide; ground horizon; degradation; bioassay.

1. INTRODUÇÃO

O principal destino dos herbicidas aplicados em cultivos agrícolas é o solo, seja por contato direto, escoamento das folhas, ou ainda a morte das plantas tratadas e posterior incorporação (Law, 2001). Ao atingir o solo o herbicida pode sofrer diferentes processos e destinos, como inviabilizar a semeadura de culturas sensíveis por um determinado período ou se mover para fora da zona de absorção das raízes, seja por escoamento superficial ou pelo movimento no perfil. Dependendo da intensidade desse transporte, o herbicida pode atingir e contaminar águas superficiais e subterrâneas (Ritter et al., 1996; Santos et al., 2012; Beyki e Asadollahzadeh, 2016).

A composição da molécula herbicida e as propriedades físico-químico do solo, são fatores que influenciam nos tipos e nas forças de ligações que ocorre entre os coloides do solo e o herbicida, regendo a disponibilidade e mobilidade do herbicida. Um dos fatores importantes que afeta a disponibilidade e movimento de um composto é a capacidade do herbicida persistir no solo (Gan et al., 2003). Herbicidas persistentes apresentam um maior potencial de movimentação no solo, devido ao tempo que o composto permanece sob influência dos fatores do meio, como a chuva. Dos fatores que afetam a velocidade de degradação e dissipação de uma molécula no solo estão a atividade microbiana, umidade, temperatura, tratos culturais e os sistemas de cultivo (Confort et al., 1992; Hall e Mumma, 1994; Gan et al., 2003).

Dentre os herbicidas, o dicamba tem a capacidade de permanecer ativo no solo podendo intoxicar plantas sensíveis. Pertencente ao grupo dos auxínicos, o dicamba apresenta tempo residual mediano, quando comparado com a baixa persistência do 2,4-D e alta capacidade de persistir no solo do picloram (Altom e Stritzke, 1973). A maioria das pesquisas que estudam o comportamento do dicamba no solo são antigas, além de serem realizadas no hemisfério norte, onde as condições de solo e clima se distinguem quando comparados com solos de países tropicais, como o Brasil.

O dicamba é um herbicida ácido fraco, moderadamente polar, permanecendo na maioria das classes de solo na sua forma dissociada (Johnson e Sims, 1998). Os herbicidas ácidos fracos são fracamente sorvidos em pH baixo do solo e muito fracamente sorvidos em solos neutros e alcalinos. Essas características conferem a essa classe de herbicida um elevado potencial de lixiviação no solo, nesse sentido, fatores como persistência são determinantes para evitar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por esses herbicidas (Nicholls e Evans, 1991).

Com o aumento da profundidade do solo, constituintes do solo como a matéria orgânica, fertilidade e aeração, são alterados, aspectos que desempenham um papel importante na determinação da microbiota e da fauna do solo (Bhattarai et al., 2015). Essa redução na população e diversidade de microrganismos no perfil pode afetar a velocidade de degradação e dissipação do dicamba quando lixiviado, já que a atividade microbiana do solo é determinante na degradação do dicamba (Krueger et al., 1989; Krueger et al., 1991; Caux et al., 1993; Fogarty e Tuovinen, 1995; Gan et al., 2003; Gilreath et al., 2006). Dessa forma, o estudo tem por objetivo determinar a velocidade de degradação e o efeito residual do dicamba em plantas, aplicado em amostras de solos coletadas ao longo do perfil de dois solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local e amostras de solo

O estudo foi conduzido em um primeiro momento em campo e posteriormente em laboratório e casa de vegetação. Ambos no departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa-MG. Os solos utilizados foram um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e seus respectivos horizontes A, B e C além das misturas, AB e ABC, coletados na região de Viçosa-MG (Figura 1). A mistura AB foi constituída por três partes do horizonte B e uma parte do horizonte A, considerando como a camada arável do solo (0-20 cm), já a mistura ABC, foi composta de quantidades iguais de cada solo. Os diferentes horizontes e as misturas dos solos utilizados no estudo foram submetidos a análises físicas e químicas (Tabela 1).

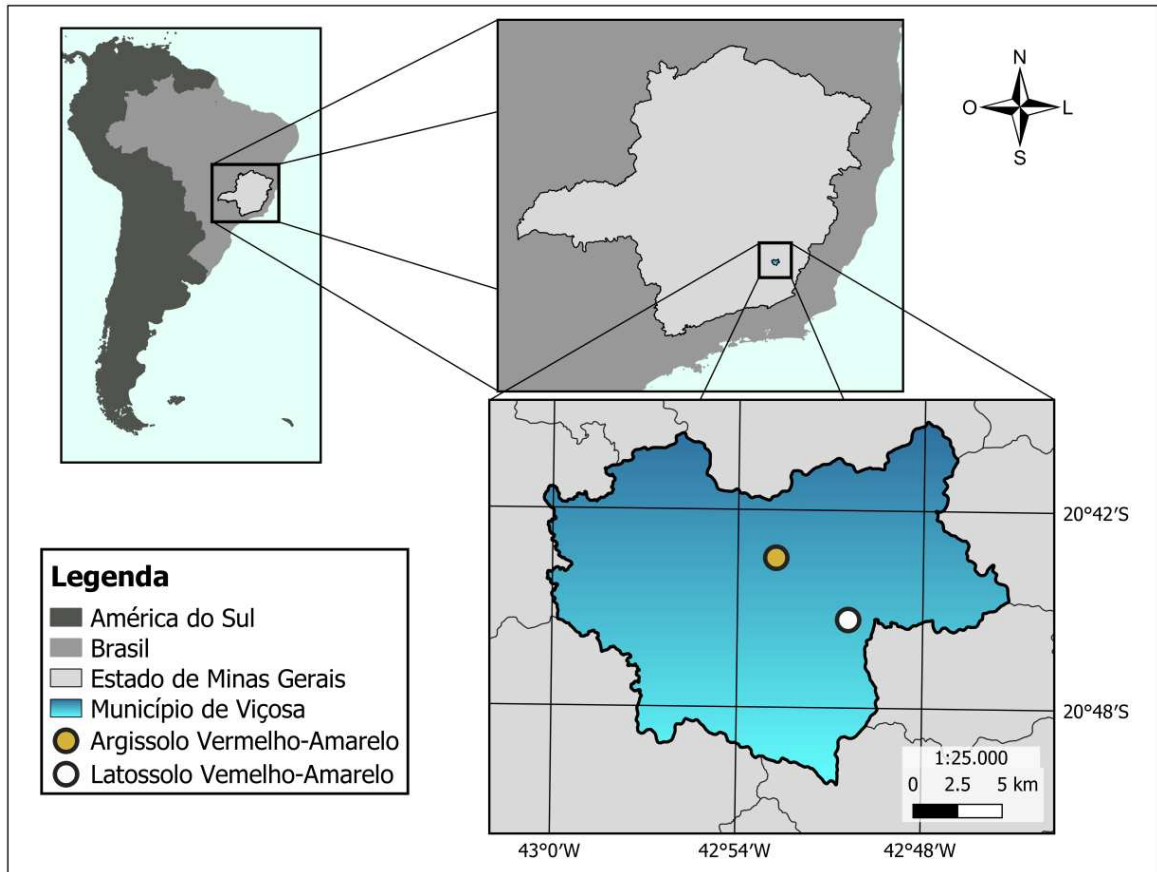


Figura 1 - Localização do Latossolo Vermelho-amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-amarelo (PVA) utilizados no experimento. A coleta foi realizada em Viçosa-MG, Brasil.

Tabela 1 - Atributos químicos e físicos dos diferentes horizontes e misturas do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

| Composição Química | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|-------|-------|----------------------------|----------------|---|------------------|------------------|-----------|------|------|
| Solo | Hor | MO | pH | P | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | t | V |
| | | - % - | - | ---mg dm ⁻³ --- | | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | - | - |
| LVA | A | 3,72 | 4,89 | 1,6 | 85 | 1,62 | 0,95 | 0,28 | 4,8 | 3,07 | 36,8 |
| | B | 0,13 | 4,84 | 1,9 | 5 | 0,58 | 0,18 | 0,00 | 1,7 | 0,77 | 31,2 |
| | C | 0,00 | 4,84 | 2,7 | 4 | 0,27 | 0,03 | 0,95 | 3,3 | 1,26 | 8,6 |
| | AB | 1,13 | 4,80 | 1,8 | 34 | 0,74 | 0,35 | 0,19 | 2,8 | 1,37 | 29,6 |
| | ABC | 1,20 | 4,85 | 2,8 | 39 | 0,83 | 0,37 | 0,28 | 3,7 | 1,58 | 26,0 |
| PVA | A | 5,19 | 6,76 | 145,7 | 33 | 6,54 | 2,48 | 0,00 | 1,4 | 9,08 | 86,6 |
| | B | 1,06 | 6,57 | 3,1 | 9 | 2,13 | 1,06 | 0,00 | 1,1 | 3,21 | 74,5 |
| | C | 0,00 | 5,71 | 2,1 | 6 | 0,38 | 0,31 | 0,00 | 0,2 | 0,71 | 78,0 |
| | AB | 2,00 | 6,25 | 18,4 | 85 | 3,55 | 1,58 | 0,00 | 1,1 | 5,35 | 82,9 |
| | ABC | 1,73 | 6,34 | 50,3 | 62 | 3,35 | 1,44 | 0,00 | 0,9 | 4,95 | 84,6 |
| Composição Física | | | | | | | | | | | |
| Solo | Hor | Areia | Silte | Argila | Ds | Classificação textural | | | Tipo Solo | | |

| | | -----%----- | | | g cm^{-3} | - | - |
|-----|-----|-------------|------|------|--------------------|----------------|---|
| | A | 37,3 | 8,20 | 54,5 | 1,07 | Argiloso | 3 |
| | B | 15,6 | 8,5 | 75,9 | 1,05 | Muito Argiloso | 3 |
| LVA | C | 12,6 | 77,2 | 10,2 | 0,95 | Fraco Siltoso | 1 |
| | AB | 30,4 | 8,2 | 61,4 | 0,99 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 23,7 | 22,4 | 54,0 | 1,00 | Argiloso | 3 |
| | A | 14,0 | 18,2 | 67,9 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | B | 8,3 | 22,5 | 69,2 | 0,97 | Muito Argiloso | 3 |
| PVA | C | 82,3 | 5,2 | 12,5 | 1,26 | Franco Arenoso | 1 |
| | AB | 9,4 | 22,3 | 68,2 | 1,00 | Muito Argiloso | 3 |
| | ABC | 41,5 | 10,5 | 48,0 | 1,10 | Argiloso | 3 |

Hor - horizonte; MO - Matéria Orgânica; pH – Potencial de hidrogênio; t - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V - Índice de Saturação por Bases; Ds – Densidade. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil. Classe textural segundo a Sociedade brasileira de Ciência do solo (SBCS) e Tipo de solo segundo SPA/MAPA 02/2008.

2.2 Preparo do solo e aplicação do dicamba

As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos de 3,5 dm³, preenchidos com solo, de acordo com cada tratamento. Em seguida, foi realizada a aplicação do dicamba na superfície do solo, no dia 22 de janeiro de 2020. Para a aplicação, utilizou-se um pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas TT 11002, espaçados de 0,50 m, mantidos à pressão de 25 lb pol⁻² e volume de calda de 170 L ha⁻¹. A dose do dicamba aplicada foi de 720 g de e.a ha⁻¹ (Atectra®, 480 g L⁻¹), maior dose recomendada em bula para o controle de plantas daninhas.

Os vasos permaneceram no campo, nos quais, foram coletadas amostras de solo em diferentes épocas: 0; 4; 8; 12; 16; 24; 36; 60; 100; 150 e 250 dias após a aplicação do herbicida. As amostras foram congeladas a -18 °C para conservação até o momento da análise, para determinação da meia-vida. Além disso, amostras de solo foram coletadas para verificar o efeito residual do dicamba em planta, utilizando espécie indicadora. Durante o período que os vasos permaneceram a campo, foram coletados os dados de precipitação e temperatura máxima e mínima diária da estação automática da UFV (Figura 2).

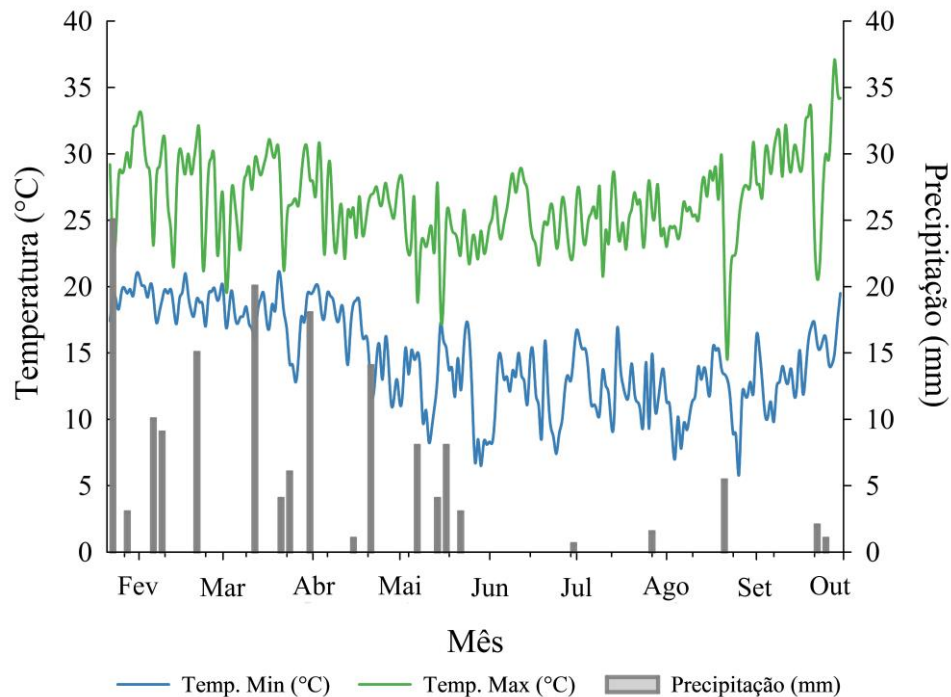


Figura 2 - Precipitação pluvial e temperatura mínima e máxima diária, durante a condução do experimento (INMET, 2020).

2.3 Determinação da meia-vida

A amostras de solos coletadas após a aplicação do dicamba, foram submetidas a extração pelo método proposto e analisadas por CLAE, conforme descrito no capítulo 3. Através dos dados obtidos em mg kg^{-1} do dicamba, foi calculada a velocidade de degradação do herbicida para os diferentes solos e horizontes, utilizando o modelo:

$$C_t = C_o * e^{-kt}$$

Em que, C_t é a concentração no tempo, C_o a concentração inicial e k a constante de dissipação. A partir do k , foi determinado o tempo necessário para que 50% e 90% da quantidade inicial do dicamba fosse dissipada (DT_{50} e DT_{90}): $DT_{50} = \ln 2/k$ e $DT_{90} = \ln 10/k$.

2.4 Efeito residual em planta indicadora

O estudo de efeito residual, foi realizado em casa de vegetação, os vasos foram então homogeneizados e transferidos para 3 vasos de $0,3 \text{ dm}^3$, onde o feijão (espécie indicadora) foi semeado (Aguiar et al., 2020). Realizou-se também a semeadura do feijão em amostras de solo que não apresentavam herbicida, constituindo o tratamento controle. Cada vaso recebeu cinco

sementes de feijão das quais, após a emergência, foi realizado o desbaste permanecendo apenas três plantas por vaso.

Aos 14 dias após a emergência do feijão (DAE), foram atribuídas notas de intoxicação as plantas, sendo zero para ausência de sintomas e 100 para morte das plantas. A parte aérea das plantas de feijão foram coletadas, acondicionada em sacos de papel e levadas à estufa de circulação forçada de ar ($70 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) até atingir massa constante, a partir disso, determinou-se por balança de precisão a massa seca da parte aérea das plantas (MSPA). Os valores obtidos de intoxicação e a massa seca das plantas foram comparados ao tratamento controle. Para análise dos dados, foram construídas curvas de análises de regressão, determinando a persistência do herbicida dicamba no tempo, utilizando o programa SigmaPlot 14.0®.

Para as variáveis intoxicação (%) e massa seca da parte aérea (% da testemunha), o modelo proposto por Seefeldt et al. (1995) foi adotado, conforme a equação.

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

Em que, a é o limite inferior da curva, b é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, c é o tempo em dias necessários para que ocorra 50% de intoxicação e de redução da massa seca das plantas de feijão e d é a inclinação da curva.

Embora um dos parâmetros obtidos (c) já forneça a estimativa do valor de x que proporciona 50% de intoxicação ou de redução da massa seca em y , a realização do cálculo matemático permite a correção de eventuais distorções do modelo, oferecendo valores mais próximos dos reais. Para realização do cálculo optou-se pela inversão do modelo log-logístico, deixando-o em função de y de acordo com a equação proposta por Carvalho et al. (2005).

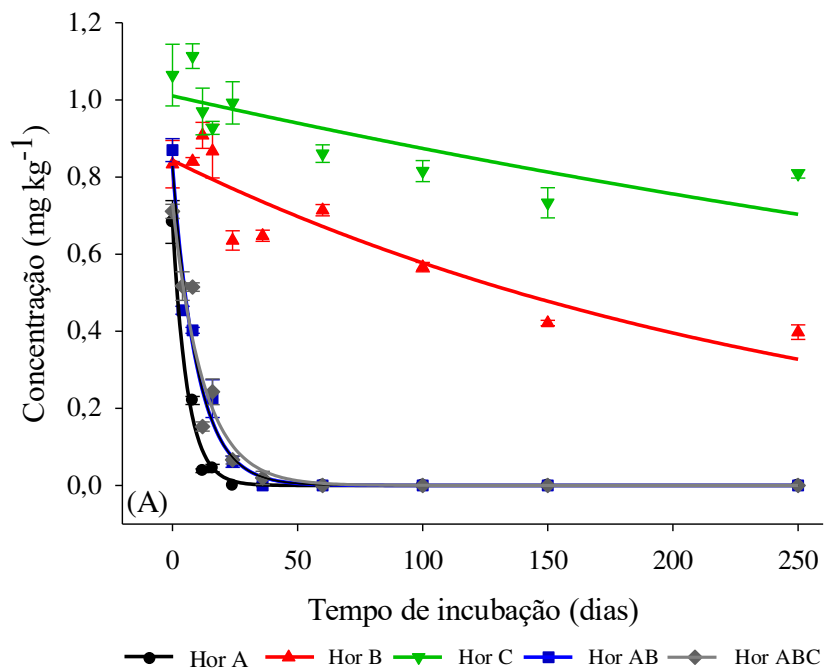
$$x = c * \sqrt[a]{\frac{b}{y - a} - 1}$$

Através do cálculo matemático determinou-se a I_{50} e GR_{50} (tempo necessário para que ocorra 50% de intoxicação das plantas e redução de 50% da produção de massa seca das plantas). No instante em que se substitui o y da equação inversa por 50 (50% de intoxicação ou 50% do valor de massa seca obtido em %) obtém-se os valores de I_{50} e GR_{50} . Da mesma forma, quando se substitui y por 10 para intoxicação e 90 para massa seca, obtém-se o tempo em dias

que ocorre a queda da intoxicação para 10% e se obtém a produção de 90% da matéria seca comparado com a testemunha, denominado I_{10} para intoxicação e GR_{90} para matéria seca.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O dicamba apresentou rápida dissipação nos horizontes superficiais e nas amostras de solo que continham parte desse horizonte, tanto no LVA como no PVA, não sendo observado resíduos dicamba após 60 dias da aplicação (Figura 3A e B). Em contrapartida, nos horizontes subsuperficiais (B e C) a dissipação foi lenta, sendo observado a presença do dicamba em todas as amostras de solo aos 250 dias após a aplicação.



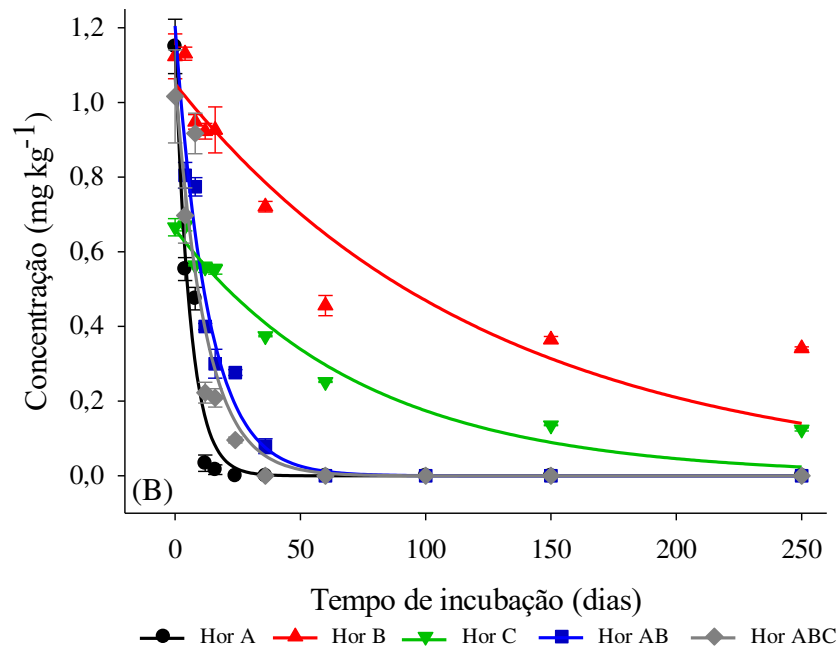


Figura 3 - Curva de degradação do dicamba nos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) (A) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) (B) com 250 dias de incubação do solo. Os símbolos representam a concentração do dicamba de acordo com o determinado tempo de incubação. As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

A DT_{50} do dicamba nos horizontes A foi rápida, com 4,0 e 4,2 dias para o LVA e PVA. Nos horizontes AB, considerado a camada arável do solo, a dissipação foi mais lenta, com 7,3 e 9 dias para ocorrer a dissipação de 50%, para o LVA e PVA, respectivamente. Nos horizontes subsuperficiais, a dissipação lenta do dicamba foi maior no LVA com meia-vida de 182,4 dias no horizonte B e mais de 495,1 dias no horizonte C. No PVA, a dissipação também foi lenta, comparada com a camada superficial, no entanto, houve uma dissipação mais rápida, comparado com os horizontes B e C do LVA, com valores de DT_{50} de 85,6 e 52,1 dias, respectivamente (Tabela 2).

Tabela 2 - Constante de degradação do dicamba (k) para determinação do tempo de degradação de 50 e 90% da quantidade inicial do dicamba aplicado (DT₅₀ e DT₉₀) nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

| Solos | Horizontes | Equação | k | DT ₅₀ | DT ₉₀ | R ² |
|-------|------------|------------------------------------|--------|------------------|------------------|----------------|
| LVA | A | $C_t = 0,687 * \exp^{0,1692 * t}$ | 0,1692 | 4,0 | 13,6 | 0,98 |
| | B | $C_t = 0,843 * \exp^{0,0038 * t}$ | 0,0038 | 182,4 | 605,9 | 0,83 |
| | C | $C_t = 1,013 * \exp^{0,0014 * t}$ | 0,0014 | 495,1 | 1644,7 | 0,64 |
| | AB | $C_t = 0,871 * \exp^{0,0950 * t}$ | 0,0950 | 7,3 | 24,2 | 0,97 |
| | ABC | $C_t = 0,732 * \exp^{0,0816 * t}$ | 0,0816 | 8,5 | 28,2 | 0,94 |
| PVA | A | $C_t = 1,153 * \exp^{0,1666 * t}$ | 0,1666 | 4,2 | 13,8 | 0,96 |
| | B | $C_t = 1,0499 * \exp^{0,0081 * t}$ | 0,0081 | 85,6 | 284,3 | 0,87 |
| | C | $C_t = 0,6606 * \exp^{0,0133 * t}$ | 0,0133 | 52,1 | 173,1 | 0,95 |
| | AB | $C_t = 1,205 * \exp^{0,0769 * t}$ | 0,0769 | 9,0 | 30,0 | 0,97 |
| | ABC | $C_t = 1,066 * \exp^{0,0831 * t}$ | 0,0831 | 8,3 | 27,7 | 0,87 |

Os resultados de DT₅₀ de 8,5 e 8,3 e DT₉₀ de 28,2 e 27,7 dias nas misturas de horizontes (ABC) do LVA e PVA, respectivamente, mostram a importância da camada superficial do solo na dissipação do dicamba, pois a dissipação foi elevada em comparação com os horizontes B e C avaliados de forma isolada.

A DT₉₀ apresentou valores que seguiram a tendência da DT₅₀. Nos horizontes A, a DT₉₀ não ultrapassou os 14 dias, para ambos os solos. Em contrapartida, considerando a camada arável, os valores de DT₉₀ foram mais altos, com 24,2 dias para o LVA e 30,0 para o PVA. Nos horizontes subsuperficiais os valores estimados de DT₉₀ foram altos, em comparação a camada superficial e arável do solo. No horizonte B, o valor de DT₉₀ foi de 495,1 dias para o LVA e 284,3 para o PVA, já no horizonte C a DT₉₀ foi de 1644,4 dias para o LVA e 173,1 para o PVA.

A dissipação rápida do dicamba no horizonte A e nas misturas pode estar relacionada a atividade microbiana elevada nessas amostras de solo. A análise de correlação de Pearson entre os parâmetros de degradação do dicamba e os atributos químicos e físicos do solo mostrou uma influência da matéria orgânica na persistência do dicamba (Figura 4). A correlação negativa da DT₅₀ (-0,52) e o teor de M.O., apontam que solos com teores elevados de M.O aceleram a

degradação do dicamba no solo, reduzindo a persistência da molécula herbicida. Com o aumento da profundidade do solo, teores como o de M.O., fertilidade e aeração são alteradas, fatores que desempenham um papel importante na determinação da microflora e da fauna do solo (Bhattarai et al., 2015), resultando na baixa capacidade de dissipação do dicamba nos horizontes B e C do solo.

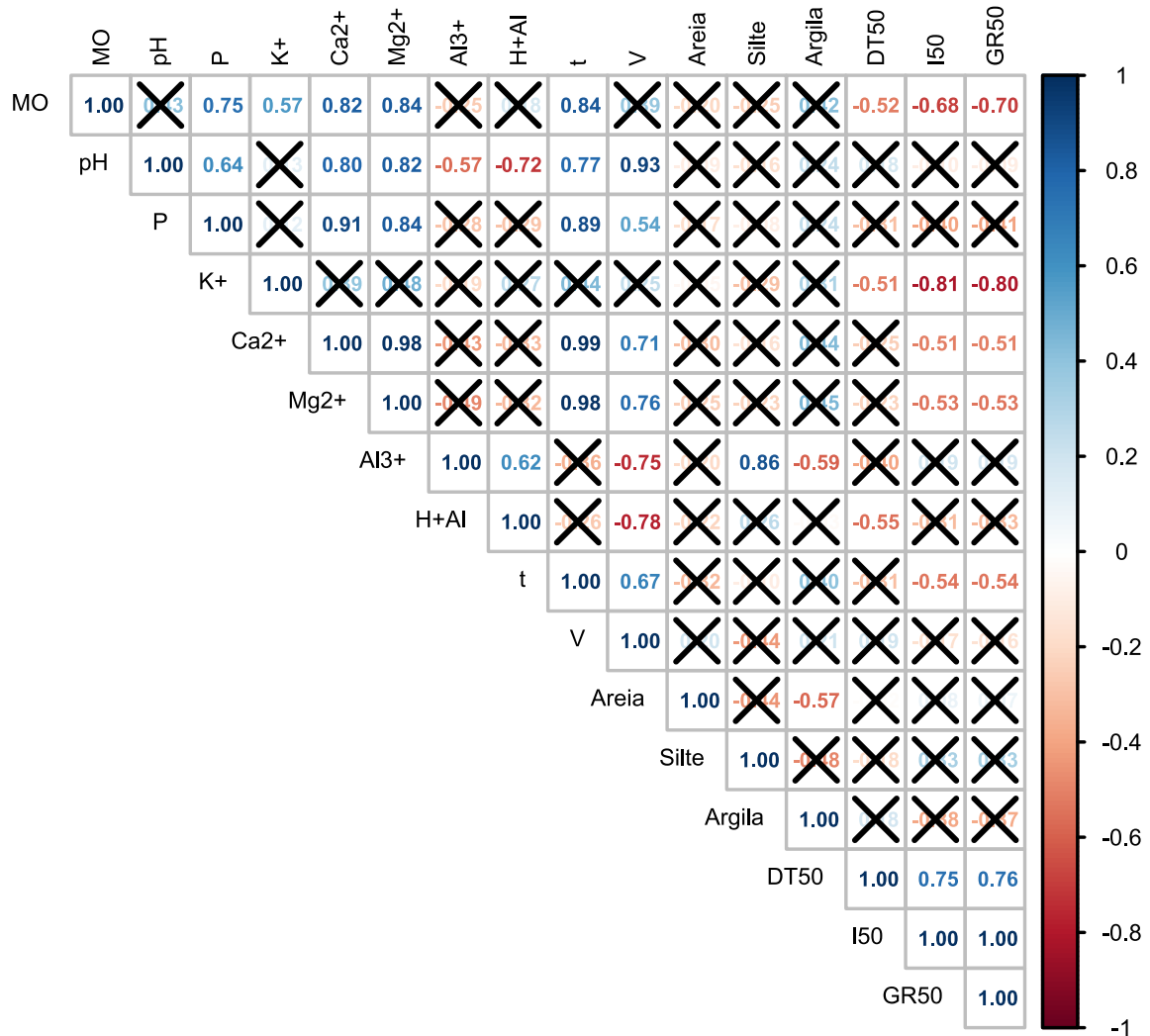


Figura 4 - Análise de correlação de Pearson entre os parâmetros de sorção do dicamba e os atributos químicos e físicos do solo. O X sobre os valores de correlação indicam a ausência de significância ($p < 0,05$).

A atividade microbiana do solo é determinante na degradação do dicamba (Krueger et al., 1989; Krueger et al., 1991; Caux et al., 1993; Fogarty e Tuovinen, 1995; Gan et al., 2003; Gilreath et al., 2006), já a fotodegradação, hidrólise e volatilização parecem ser rotas menos importantes na degradação do dicamba no solo. A persistência do dicamba avaliada em solos de superfície de modo geral é baixa, Gan et al. (2003), trabalhando com diferentes solos

coletados na camada de 0-10 cm cultivados na Califórnia-USA, encontrou meia-vida do dicamba variando de 7,9 a 147 dias, no entanto, nos mesmos solos coletados na camada de 10 a 30 cm, a meia-vida do dicamba variou de 46,9 a 592 dias. Os autores correlacionam o aumento na persistência do dicamba na camada subsuperficial principalmente ao conteúdo reduzido de matéria orgânica e densidade populacional de microrganismos degradadores de herbicidas.

Trabalhando com 9 diferentes solos agrícolas coletados do sul de Inglaterra, Kah et al. (2007), relatam uma meia-vida do dicamba variando de 7,6 a 46,1 dias, os autores elencam uma influência positiva da matéria orgânica na redução da meia-vida do dicamba no solo. Estudando a degradação do dicamba em três solos da China, Gu et al. (2003) observaram uma meia-vida do dicamba de 22 a 28 dias quando os solos foram incubados a temperatura de 25°C e de 29 a 161 dias a 15°C, os autores elencam que além das condições de solo, a temperatura é um fator determinante da degradação do dicamba. No presente estudo a temperatura média durante a condução do estudo ficou próxima de 21°C, como o Brasil apresenta condições variáveis de temperatura, dependendo da região e estação do ano, esses fatores devem ser considerados na determinação da persistência do dicamba no solo. Além da temperatura, a umidade do solo também é importante na degradação do dicamba no solo (Burnside e Lavy 1966; Comfort et al., 1992).

A primeira etapa no metabolismo da dicamba no solo aeróbico é sua desmetilação em ácido 3,6-diclorossilicílico (3,6-DCSA) fazendo com que a molécula perca a capacidade herbicida (Krueger et al., 1991). O subproduto gerado, o 3,6-DCSA apresenta degradação no solo mais lenta do que o dicamba (Smith, 1974), sugerindo que este metabólito é mais persistente, no entanto, pouco se sabe sobre seu destino e toxicidade no solo (Murray e Hall, 1989).

A longa persistência do dicamba em solos mais profundos, associada a baixa capacidade sortiva desse herbicida no solo, implica em um aumento no risco do dicamba se infiltrar no solo e contaminar águas subterrâneas. Nesse sentido, degradação microbiana é o processo mais importante no controle do destino da dicamba em solos agrícolas. Com isso, se a degradação na superfície do solo não for eficiente para dissipar o dicamba aplicado, a possibilidade desse herbicida lixiviar e atingir o lençol freático é elevada.

Houve um bom ajuste do modelo para todos os solos. Com isso, e com o ajuste proposto, pode-se estimar o tempo (dias) necessários para reduzir a intoxicação do feijão para 50 e 10% (I_{50} e I_{10}), e proporcionar uma produção de MSPA para 50 e 90% (GR_{50} e GR_{90}) comparado com a testemunha (Figuras 5 e 6; Tabela 3).

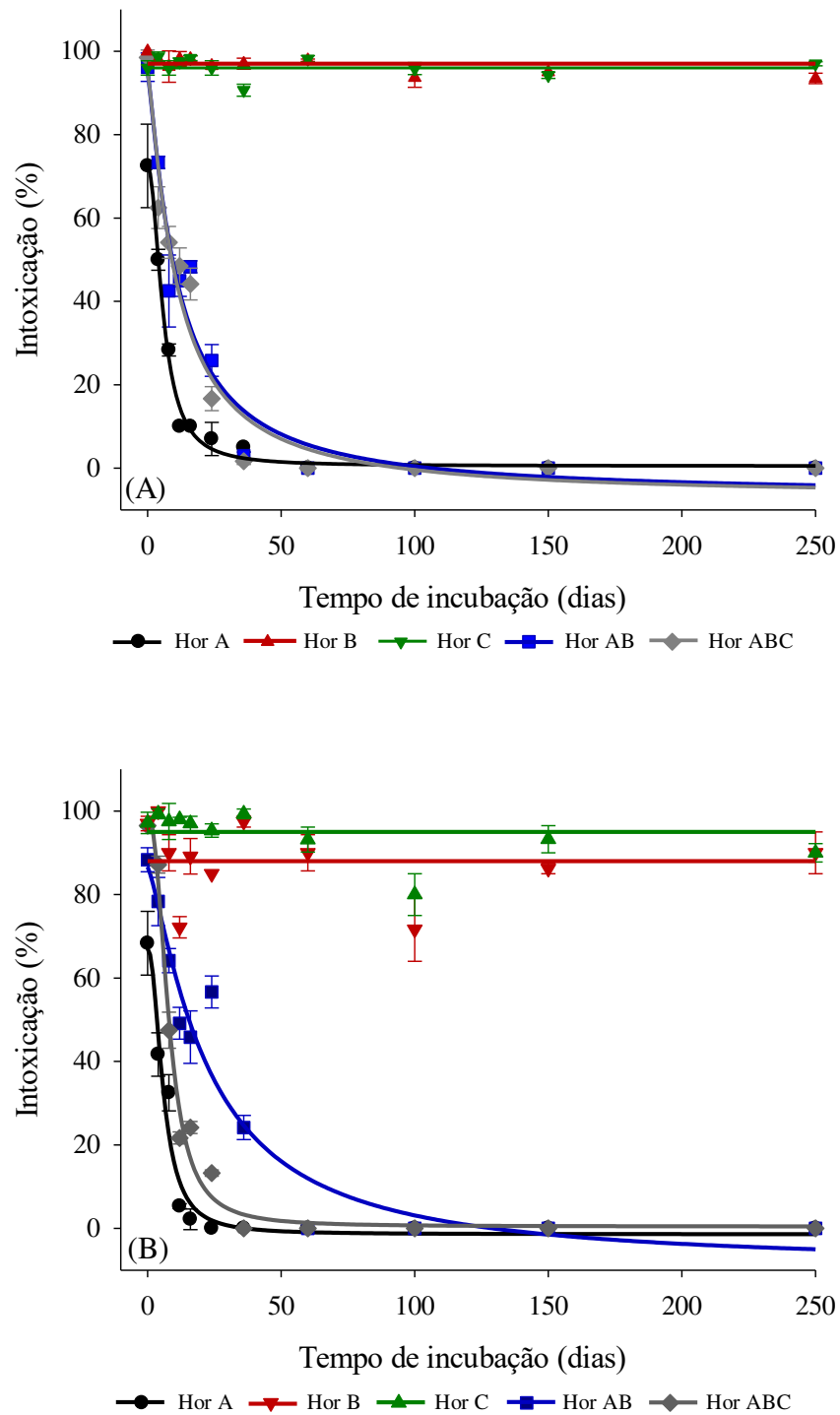


Figura 5 - Intoxicação das plantas feijão (%) das plantas de feijão, em função da época de semeadura das plantas após a aplicação do herbicida dicamba em diferentes horizontes e misturas de um Latossolo Vermelho-Amarelo (A) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (B). As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

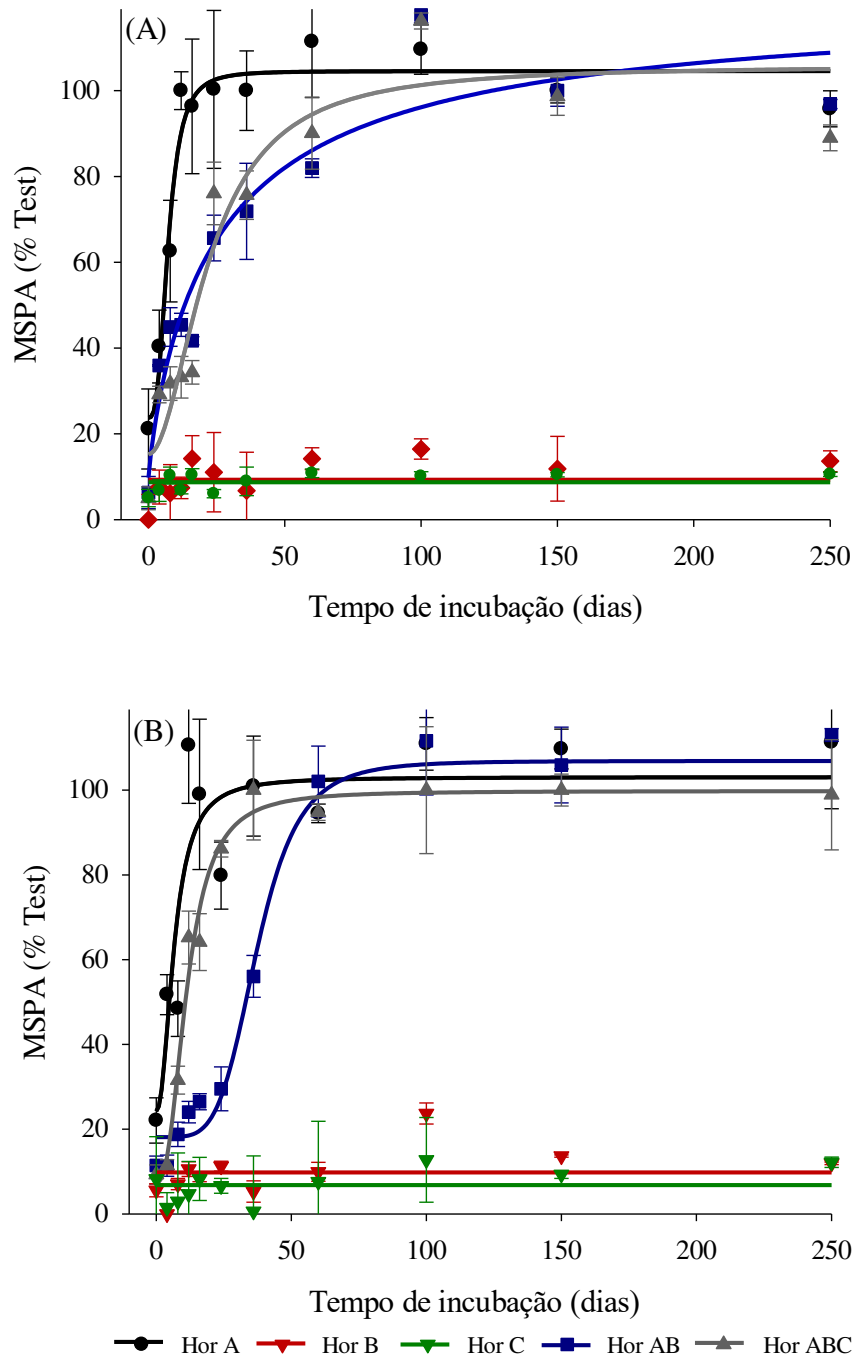


Figura 6 - Matéria seca da parte aérea (MSPA (% Testemunha)) de plantas de feijão, em função da época de semeadura das plantas após a aplicação do herbicida dicamba em diferentes horizontes e misturas de um Latossolo Vermelho-Amarelo (A) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (B). As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 3$).

Tabela 3 - Estimativa dos parâmetros da equação de regressão não-linear para Intoxicação (%) e MSPA (% Testemunha) das plantas de feijão, semeado em diferentes épocas após a aplicação do herbicida dicamba no solo

| Intoxicação (%) | | | | | | | | |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------------|----------------------|
| Solo | Hor | a | b | c | d | I (50) | I (10) | R² |
| LVA | A | 0,52 | 72,53 | 5,95 | -2,12 | 4,1 | 15,3 | 0,95 |
| | B | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | C | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | AB | -6,56 | 95,26 | 11,21 | -1,19 | 8,2 | 41,4 | 0,92 |
| | ABC | -6,86 | 95,29 | 10,96 | -1,22 | 8,0 | 38,6 | 0,98 |
| PVA | A | -1,40 | 67,03 | 5,93 | -2,12 | 3,4 | 12,5 | 0,99 |
| | B | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | C | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | AB | -9,12 | 86,6 | 22,5 | -1,29 | 12,4 | 59,7 | 0,93 |
| | ABC | 0,46 | 98,7 | 8,04 | -2,34 | 8,0 | 20,9 | 0,94 |
| Matéria seca da parte aérea (% Test) | | | | | | | | |
| Solo | Hor | a | b | c | d | GR (50) | GR (90) | R² |
| LVA | A | 23,74 | 104,56 | 7,2 | 3,02 | 5,0 | 8,7 | 0,95 |
| | B | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | C | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | AB | 9,78 | 122,06 | 25,65 | 0,88 | 15,2 | 53,7 | 0,90 |
| | ABC | 15,24 | 105,84 | 22,34 | 1,96 | 11,4 | 34,9 | 0,91 |
| PVA | A | 24,22 | 103,04 | 6,71 | 2,17 | 4,1 | 8,7 | 0,81 |
| | B | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | C | - | - | - | - | >250 | >250 | - |
| | AB | 18,12 | 106,87 | 37,32 | 4,81 | 31,7 | 43,9 | 0,98 |
| | ABC | 7,40 | 99,78 | 11,45 | 2,51 | 10,2 | 21,4 | 0,98 |

Os valores de I_{50} e GR_{50} no horizonte A dos solos, variaram entre 3,4 e 5,0 dias, mostrando a dissipação rápida do dicamba. Em contrapartida, os valores de I_{10} foram de 15,4 e 12,5 dias, ou seja, foram necessárias pelo menos duas semanas após a aplicação do dicamba para a intoxicação do feijão ser reduzida a menos de 10%. Para MSPA os resultados foram menores, sendo necessário 8,7 dias após a aplicação, para as plantas de feijão produzirem 90% da matéria seca da testemunha.

Nos solos da camada arável, os valores de I_{50} e GR_{50} foram maiores que na camada superficial. No LVA foi necessário 8,1 e 41,4 dias, para a intoxicação das plantas serem reduzidas para 50 e 10%, o mesmo aconteceu para o PVA com valores de I_{50} e I_{10} de 12,4 e 59,7 dias. Para MSPA, os valores foram semelhantes, com GR_{50} e GR_{90} do LVA de 15,2 e 53,7 e para o PVA de 31,7 e 43,9 dias. Pensando em aplicações do dicamba dentro do ciclo da soja resistente a esse herbicida, possivelmente o dicamba não apresentaria residual capaz de intoxicar culturas cultivadas em sucessão. No caso de dessecação pré-semeadura de culturas sensíveis, nas condições e solos trabalhados, é necessário de forma geral, pelo menos 60 dias após aplicação, para não causar danos em culturas sensíveis como o feijão.

O dicamba foi capaz de intoxicar plantas de soja semeada até 120 dias após a aplicação do herbicida, na dose de 960 g de e.a ha^{-1} (Francischini et al., 2020). Na cultura do algodão, aplicação do dicamba em pré-semeadura, foi capaz de intoxicar o algodão até os 42 dias após a aplicação na dose de 580 g de e.a ha^{-1} , já na dose de 280 g de e.a ha^{-1} , os sintomas de intoxicação não excederam os 28 dias após a aplicação (York et al., 2004). Na cultura do amendoim, Prostko et al. (2003) relatam que é necessário um intervalo de pelo menos 15 dias entre a aplicação do dicamba na dose de 300 g de e.a ha^{-1} e a semeadura da cultura, para não ocorrer perdas significativas de produtividade.

Nos horizontes subsuperficiais (B e C) do LVA e do PVA, não houve ajuste do modelo proposto. Os valores de intoxicação das plantas de feijão foram acima de 90% e menos de 10% da produção de MSPA, em comparação com a testemunha sem a presença do herbicida. Esses resultados mostram a baixa capacidade de degradação do dicamba, quando presentes nesses horizontes, no qual a I_{50} e I_{10} e GR_{50} e GR_{90} foram superiores a 250 dias.

4. CONCLUSÃO

A degradação do dicamba é rápida no horizonte A dos solos e nas amostras que receberam parte desse horizonte, com DT_{50} variando de 4 a 9 dias. Em contrapartida, a persistência nos horizontes B e C é longa, com DT_{50} variando de 52 a 495 dias.

Houve uma correlação negativa entre a persistência do dicamba e o teor de matéria orgânica do solo.

A degradação rápida na superfície do solo pode reduzir a possibilidade do dicamba intoxicar culturas sensíveis e de lixiviar para horizontes mais profundos do solo, nesse sentido, um solo bem estruturado com bons teores de matéria orgânica e elevada atividade biológica, são importantes para evitar problemas causados pelo dicamba no solo.

O efeito residual do dicamba para as plantas de feijão no horizonte A não excedeu os 20 dias após a aplicação, em contrapartida, na câmara arável, são necessários pelo menos 60 dias de intervalo para que as plantas não sejam intoxicadas.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.C.M.; PAIVA, M.C.G.; BARCELLOS JÚNIOR, L.H.; SILVA, E.M.G.; SOUZA, P.S.R.; SILVA, A.A. Seleção de espécies indicadoras de resíduos de herbicida dicamba no solo. *Agrarian*, v. 13, n. 48, p. 187-194, 2020.

ALTOM, J. D.; STRITZKE, J. F. Degradation of dicamba, picloram, and four phenoxy herbicides in soils. *Weed Science*, p. 556-560, 1973.

BEYKI, T.; ASADOLLAHZADEH, M. J. Selective removal of dicamba from aqueous samples using molecularly imprinted polymer nanospheres. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, v. 1, p. 19-25, 2016.

BHATTARAI, A.; BHATTARAI, B.; PANDEY, S. Variation of soil microbial population in different soil horizons. *Journal of Microbiology & Experimentation*. v. 2, n. 2, p. 75-78, 2015.

BURNSIDE, O. C.; LAVY, T. L. Dissipation of dicamba. *Weeds*, v. 14, n. 3, p. 211-214, 1966.

CARVALHO, S. J. P.; LOMBARDI, B. P.; NICOLAI, M.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; MEDEIROS, D. Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de fluxos de emergência de plantas daninhas pelo herbicida imazapic. *Planta Daninha*, v. 23, n. 3, p. 535-542, 2005.

CAUX, P. Y.; KENT, R. A.; TACHE, M.; GRANDE, C.; FAN, G. T.; MACDONALD, D. D. Environmental fate and effects of dicamba: a Canadian perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v.133, p. 1-58, 1993.

COMFORT, S. D.; INSKEEP, W. P.; MACUR, R. E. Degradation and transport of dicamba in a clay soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 21, n. 4, p. 653-658, 1992.

FRANCISCHINI, A. C.; CONSTANTIN, J., MATTE; W. D., OLIVEIRA JR.; R. S., MACHADO, F. G.; MOROTA, F. K. Carryover of herbicides used in cotton stalk control on soybean cultivated in succession, *Planta Daninha*, v. 38, e020222167, 2020.

FOGARTY, A. M.; TUOVINEN, O. H. Microbiological degradation of the herbicide dicamba. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, n. 5, p. 365-370, 1995.

GAN, J.; ZHU, Y.; WILEN, C.; PITTENGER, D.; CROWLEY, D. Effect of planting covers on herbicide persistence in landscape soils. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 12, p. 2775-2779, 2003.

GILREATH, J. P.; SANTOS, B. M.; CHASE, C. A.; LOCASCIO, S. J. Influence of soil fumigation on 2, 4-D and dicamba carryover in fresh market tomato. **Crop Protection**, v. 25, n. 10, p. 1095-1100, 2006.

GU, J. G.; FAN, Y.; GU, J. D. Biodegradability of atrazine, cyanazine and dicamba under methanogenic condition in three soils of China. **Chemosphere**, v. 52, n. 9, p. 1515-1521, 2003.

HALL, J. K.; MUMMA, R. O. Dicamba mobility in conventionally tilled and non-tilled soil. **Soil and Tillage Research**, v. 30, n. 1, p. 3-17, 1994.

JOHNSON, R. M.; SIMS, J. Sorption of atrazine and dicamba in Delaware coastal plain soils: a comparison of soil thin layer and batch equilibrium results. **Pesticide Science**, v. 54, n. 2, p. 91-98, 1998.

KAH, M.; BEULKE, S.; BROWN, C. D. Factors influencing degradation of pesticides in soil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4487-4492, 2007.

KRUEGER, J. P.; BUTZ, R. G.; ATALLAH, Y. H.; CORK, D. J. Isolation and identification of microorganisms for the degradation of dicamba. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 534-538, 1989.

KRUEGER, J. P.; BUTZ, R. G.; CORK, D. J. Aerobic and anaerobic soil metabolism of dicamba. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 995-999, 1991.

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

MURRAY, M. R.; HALL, J. K. Sorption-desorption of dicamba and 3, 6-dichlorosalicylic acid in soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 18, n. 1, p. 51-57, 1989.

NICHOLLS, P. H.; EVANS, A. A. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 1: Acids. **Pesticide Science**, v. 33, n. 3, p. 319-330, 1991.

PROSTKO, K. P.; GREY, T. L.; JOHNSON, W. C.; JORDAN, D. L.; GRICHAR, W. J.; BESLER, B. A.; BREWER, K. D.; EASTIN, E. F. Influence of pre-plant applications of 2,4-D, dicamba, tribenuron, and tribenuron plus thifensulfuron on peanut. **Peanut Science**, v. 30, n. 1, p. 18-22, 2003.

RITTER, W. F.; CHIRNSIDE, A. E. M.; SCARBOROUGH, R. W. Leaching of dicamba in a coastal plain soil. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 31, p. 505-517, 1996.

SANTOS, G.; FRANCISCHINI, A. C.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA, Jr. R. S. Carryover proporcionado pelos herbicidas S-metolachlor e trifluralin nas culturas de feijão, milho e soja. **Planta Daninha**, v. 30, n. 4, p. 827-834, 2012.

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.

SMITH, A. E. Breakdown of the herbicide dicamba and its degradation product 3, 6-dichlorosalicylic acid in prairie soils. **Journal of Agricultural and Food chemistry**, v. 22, n. 4, p. 601-605, 1974.

YORK, A. C.; CULPEPPER, A. S.; STEWART, A. M. Response of strip-tilled cotton to preplant applications of dicamba and 2,4-D. **Journal of Cotton Science**, v. 8, p. 213-222, 2004.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todo herbicida, mesmo sendo aplicado em pós emergência das plantas daninhas, atinge o solo, seja de forma direta ou indireta. Nesse sentido, conhecer a dinâmica dos herbicidas no solo é importante, para realizar recomendações seguras, do ponto de vista agrônomo e ambiental. Tendo em vista o aumento no uso do dicamba no Brasil, esse estudo tem por objetivo compreender a dinâmica dessa molécula no solo. Para isso, foram realizados estudos de sorção, potencial de lixiviação e meia-vida por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e seleção de espécie indicadora, sorção, potencial de lixiviação e persistência por meio de ensaio biológico.

O feijão foi a espécie mais sensível a aplicação do dicamba, além disso, é capaz de expressar de forma visível os sintomas provocados pelo herbicida, sendo então a cultura mais indicada para a avaliação da presença de resíduos do herbicida dicamba no solo. A sorção do dicamba expressa por cromatografia foi baixa em todos os solos estudados, indicando elevada disponibilidade do herbicida no solo. A correlação negativa com pH do solo, mostra que solos mais alcalinos tendem a deixar o dicamba mais disponível da solução do solo. Muitos herbicidas como o dicamba, são ácidos fracos, moderadamente polares e estariam presentes no solo na forma dissociada, nesse sentido a sorção do dicamba é leve em solos ácidos e menos ainda em solos neutros e alcalinos.

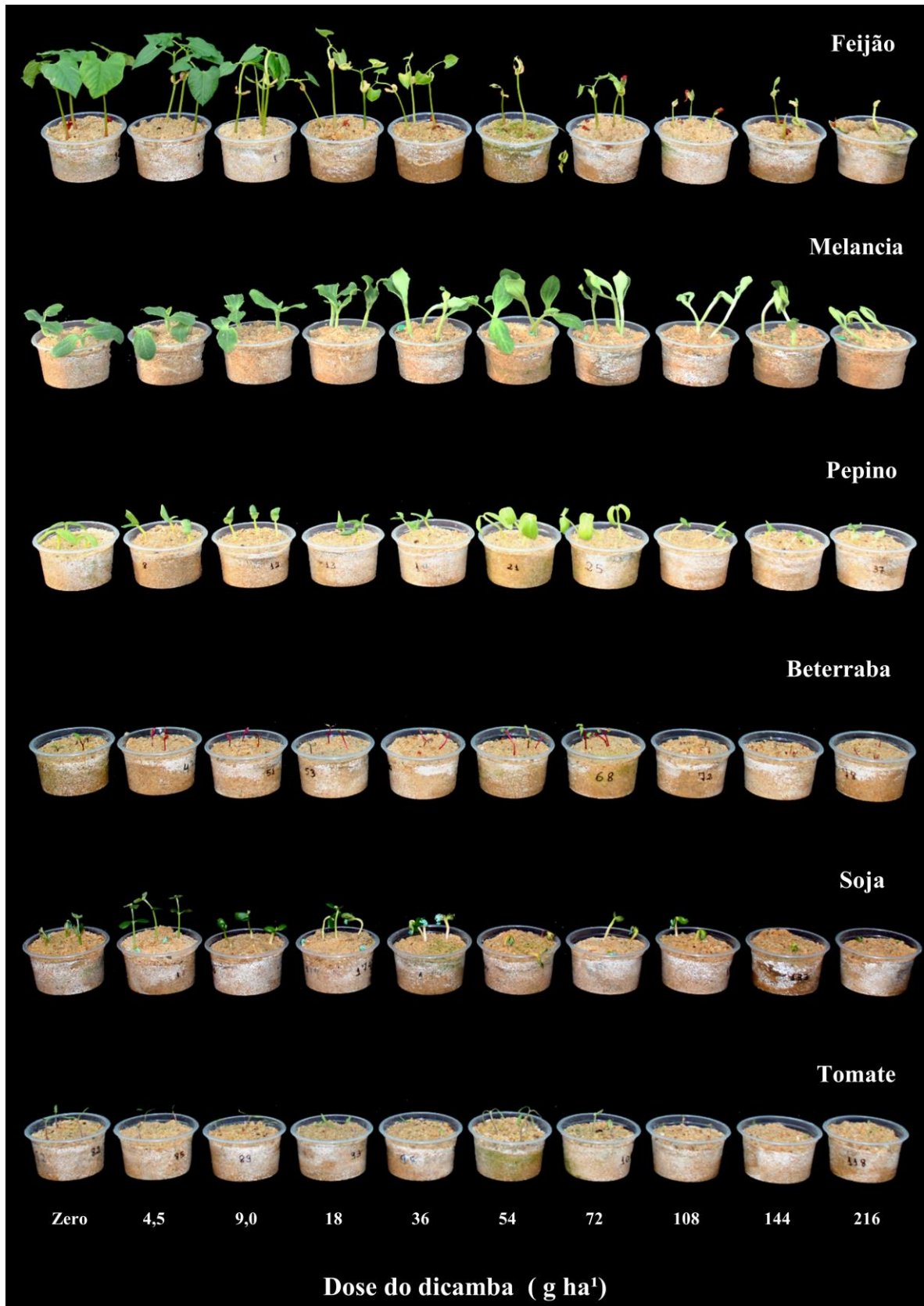
O estudo de sorção por ensaio biológico, não expressa o mesmo resultado da cromatografia, por apresentar correlação com o índice de M.O do solo, neste sentido, pode não ser a metodologia mais adequada para estudos envolvendo o dicamba, pois os estudos de persistência mostram uma degradação rápida do dicamba no horizonte A e muito lenta nos horizontes B e C, com isso, o fator degradação pode ser mais influente que a sorção.

Os resultados mostram um elevado potencial de lixiviação do dicamba nas amostras do Argissolo Vermelho-Amarelo e uma baixa capacidade lixiviação no Latossolo vermelho-Amarelo. Através da análise de correlação pode-se observar que o pH do solo é o fator que mais influência na mobilidade do dicamba no solo, indicando que solos alcalinos tendem a facilitar o movimento do dicamba ao longo do perfil desses solos.

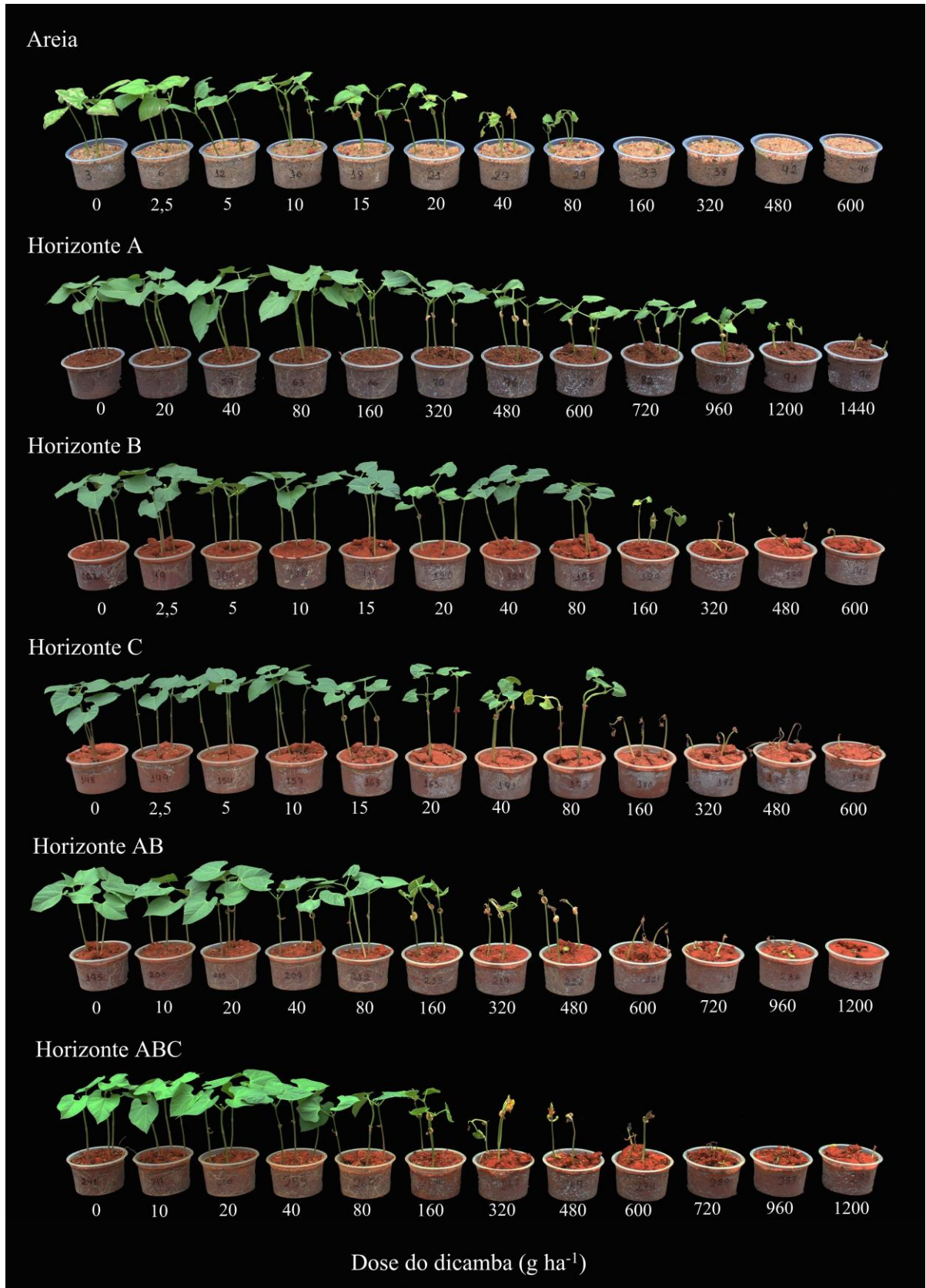
O dicamba apresenta uma degradação rápida nos horizontes superficiais dos solos, seguido de uma degradação mais lenta nos solos que receberam parte desse horizonte A, com meia-vida variando de 4,0 a 9,0 dias. Em contrapartida, nos horizontes B e C, a meia-vida do dicamba foi elevada variando de 52 a 495 dias. Nas plantas de feijão, o dicamba causou danos até 60 dias após a aplicação nos solos da camada arável.

Tendo em vista uma sorção baixa do dicamba, associado a elevada mobilidade da molécula em alguns solos alcalinos, a velocidade de degradação torna-se um fator determinante para que esse herbicida não atinja o lençol freático. Com essas informações podemos concluir que se o dicamba for capaz de ultrapassar o horizonte A dos solos sem ser degradado, o potencial de contaminação de águas subterrâneas com esse herbicida aumenta, devido baixa sorção, elevado potencial de lixiviação em alguns solos e pela persistência elevada em horizontes subsuperficiais.

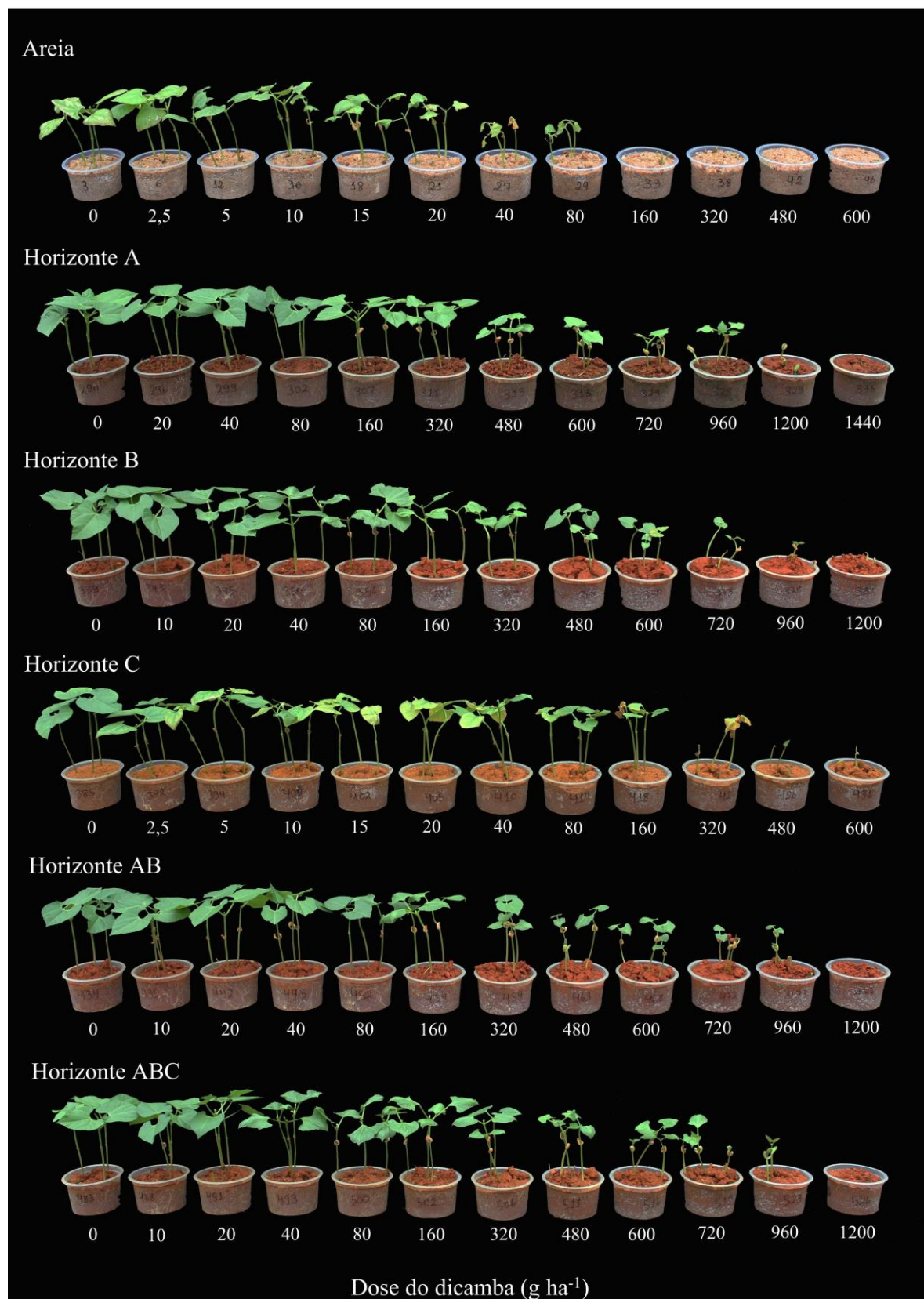
APÊNDICES



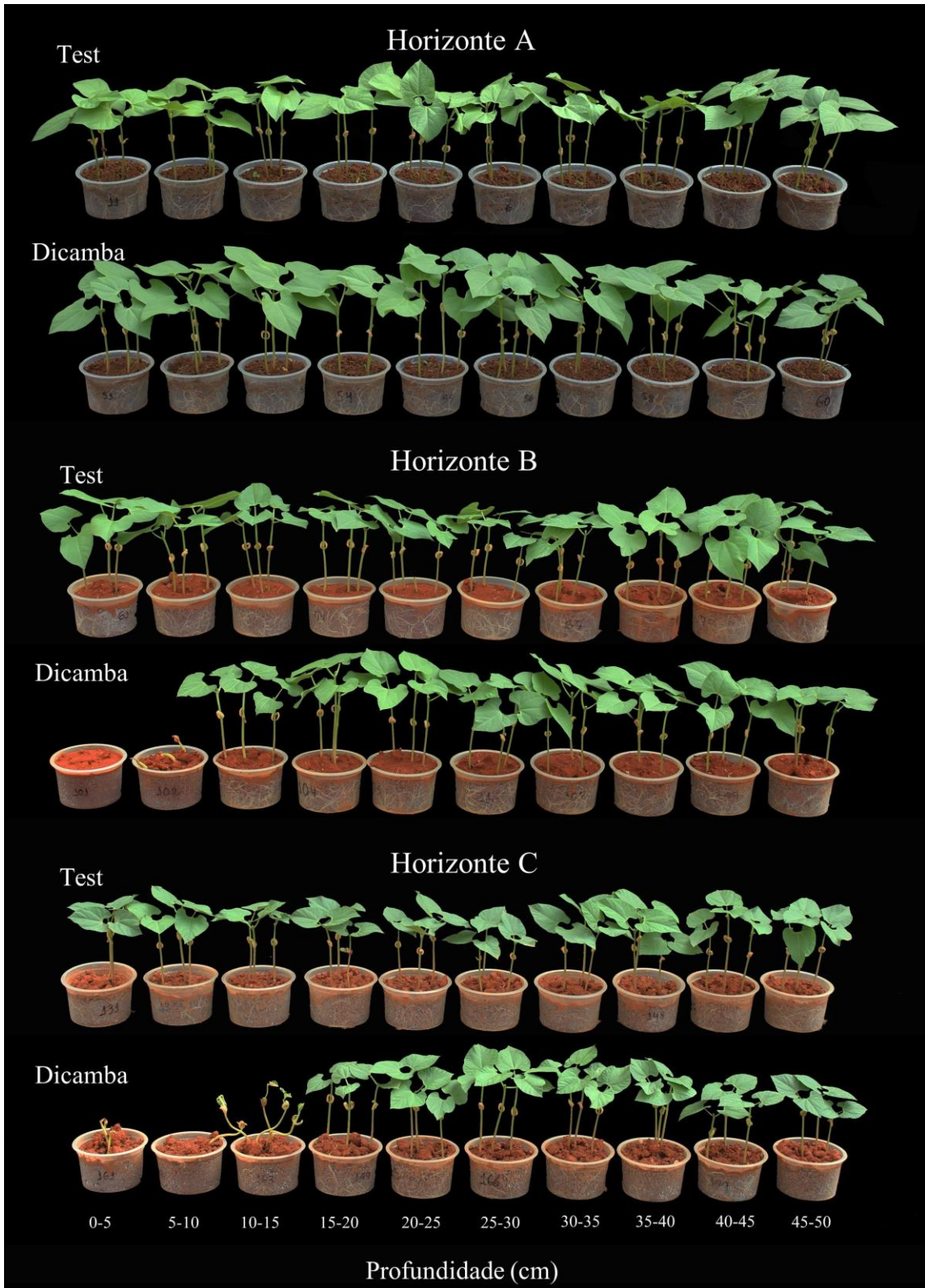
APÊNDICE A - Efeito da aplicação de doses do herbicida dicamba em areia, para determinação da espécie indicadora, aos 14 DAE.



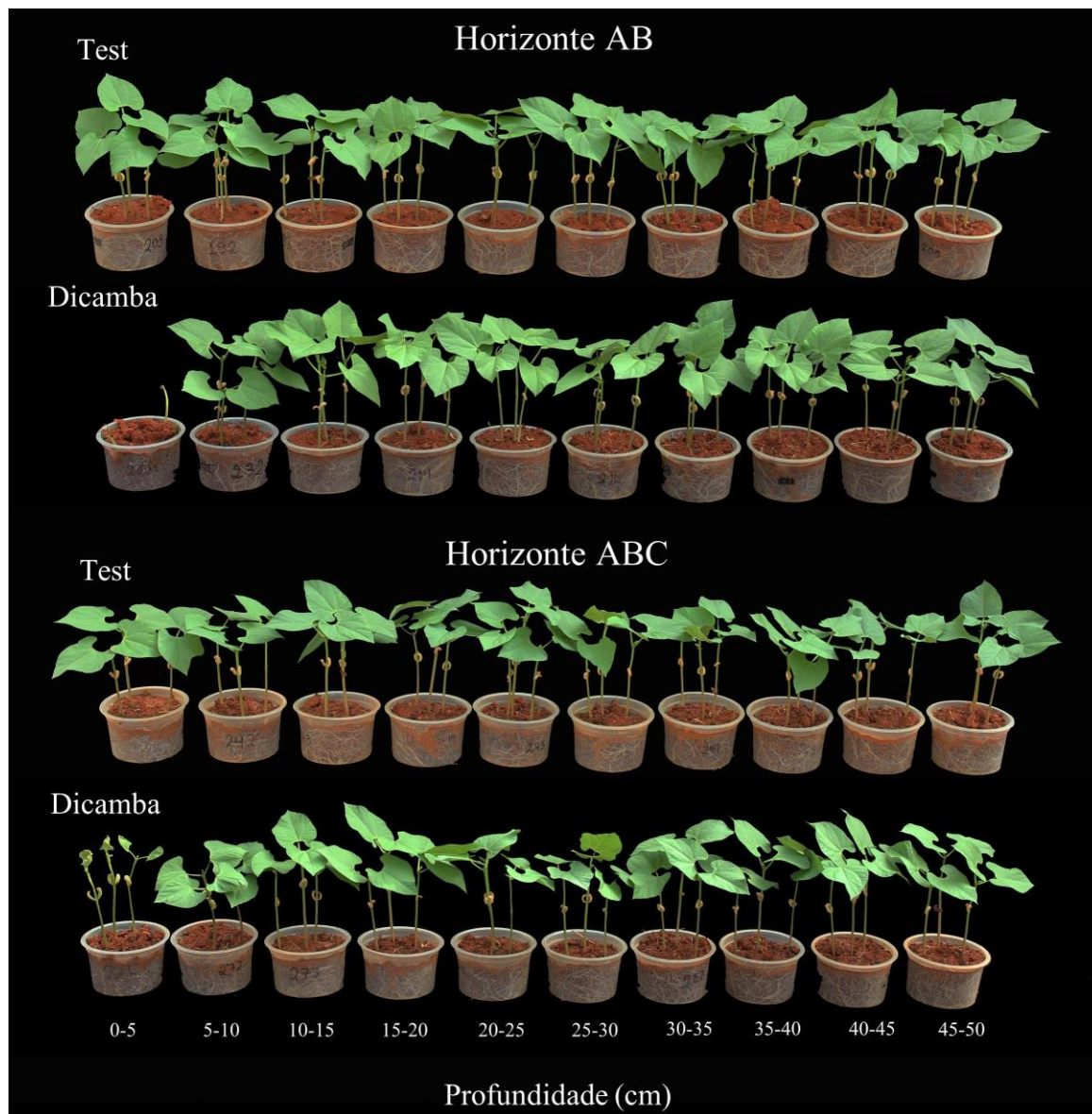
APÊNDICE B - Plantas de feijão aos 14 dias após a emergência, submetidas a doses crescentes do herbicida dicamba em diferentes horizontes isolados e em mistura de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).



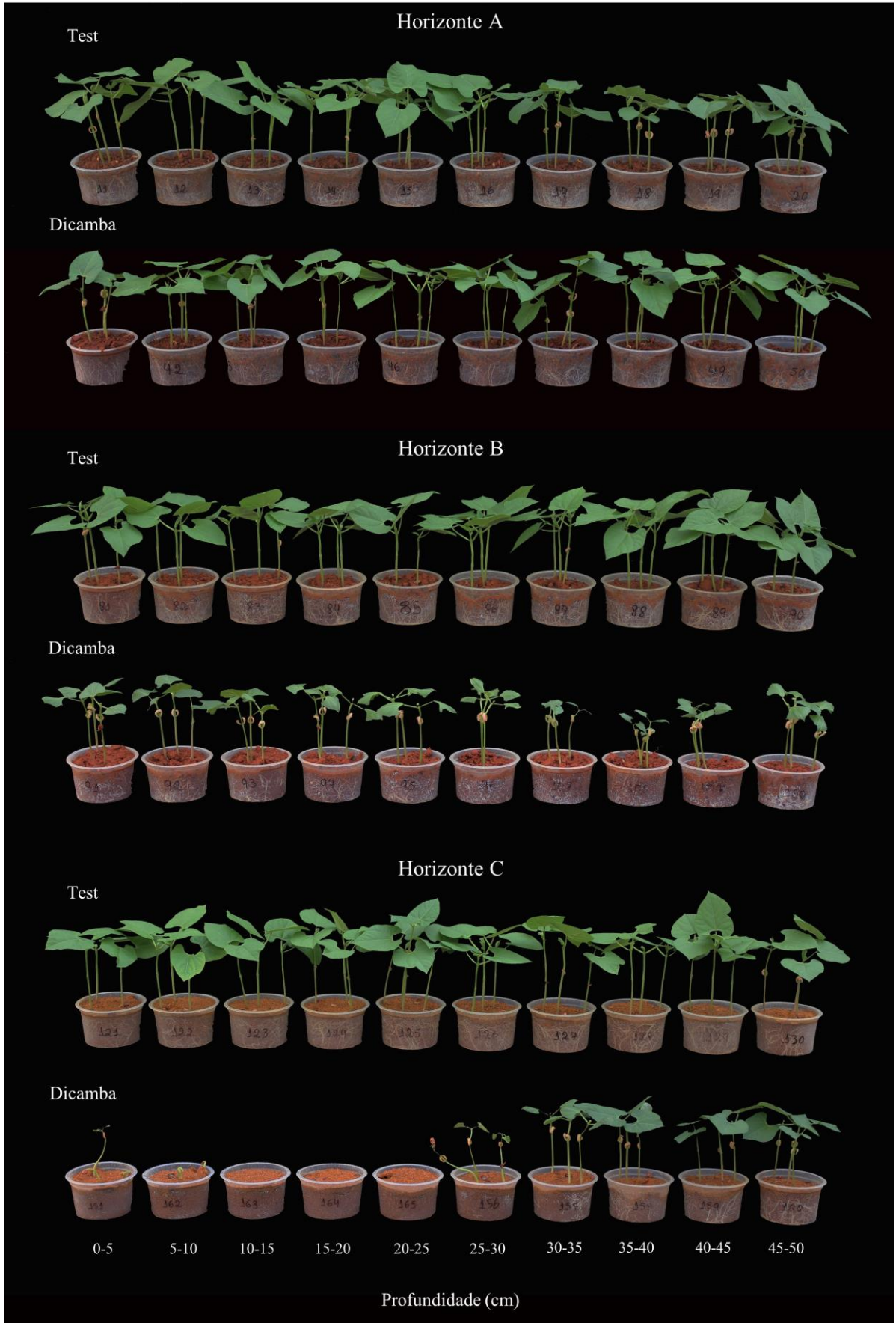
APÊNDICE C - Plantas de feijão aos 14 dias após a emergência, submetidas a doses crescentes do herbicida dicamba em diferentes horizontes isolados e em mistura de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).



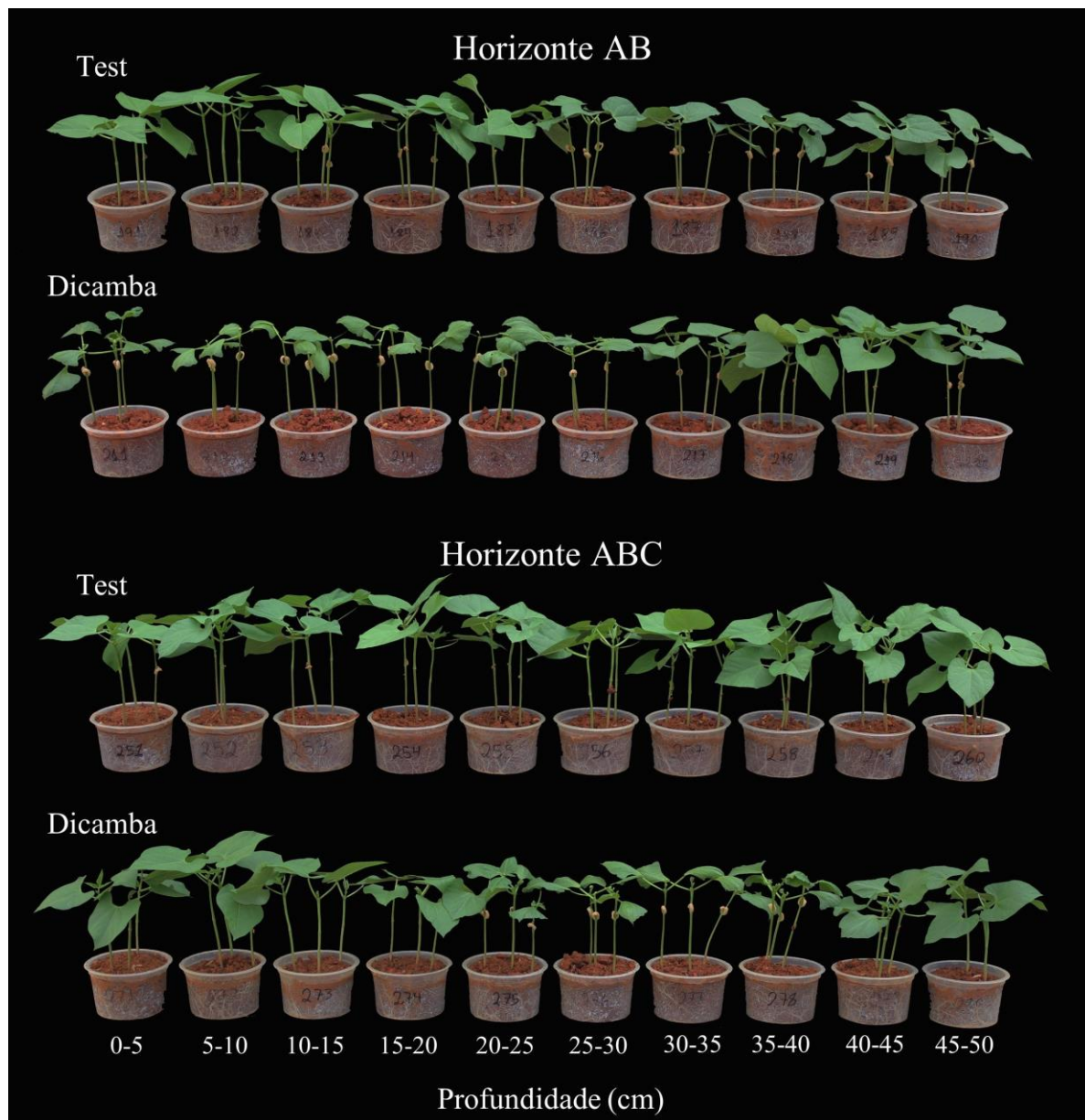
APÊNDICE D - Resposta das plantas de feijão a lixiviação do herbicida dicamba, nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).



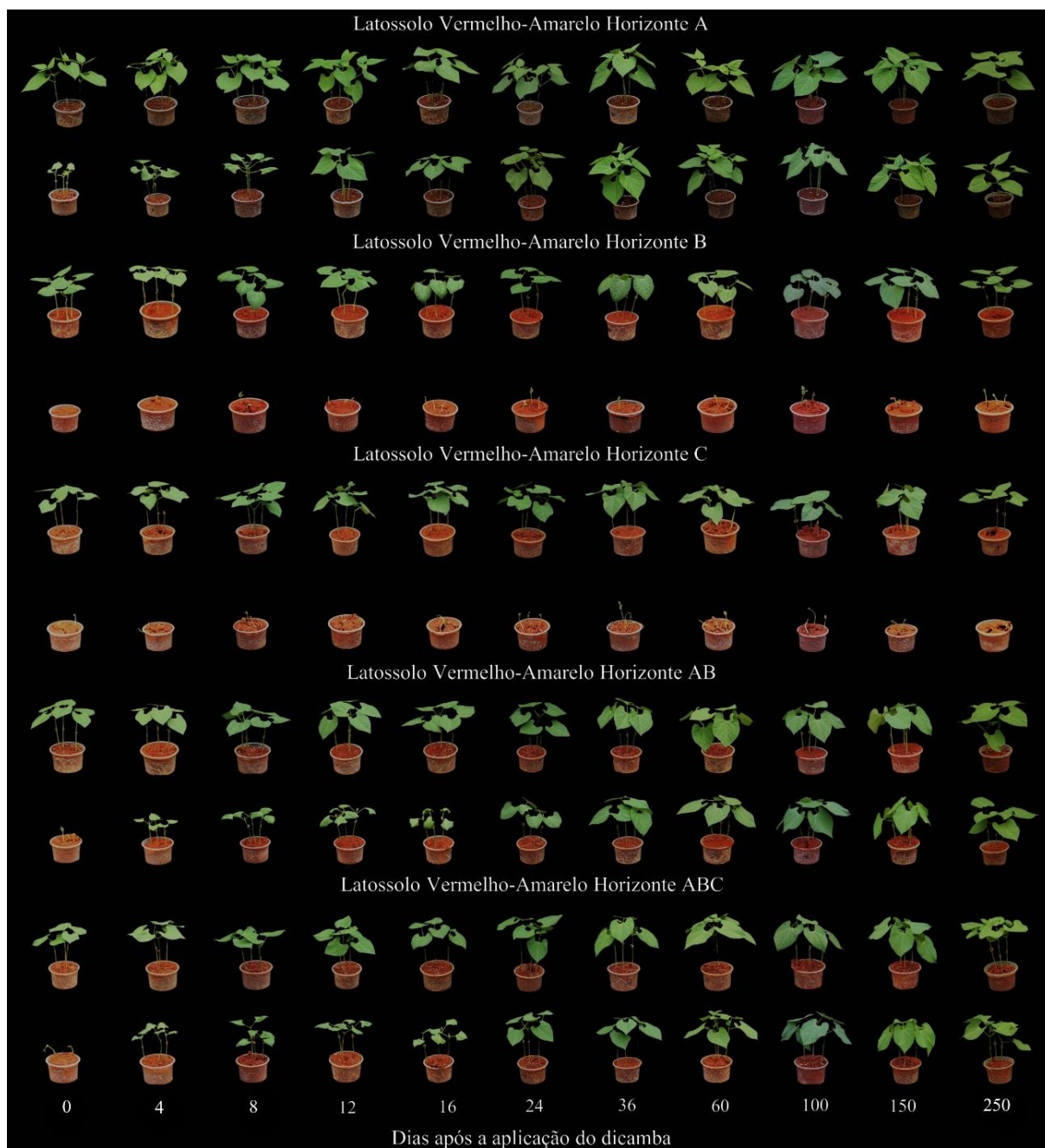
APÊNDICE E - Resposta das plantas de feijão a lixiviação do herbicida dicamba, nas misturas dos horizontes AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).



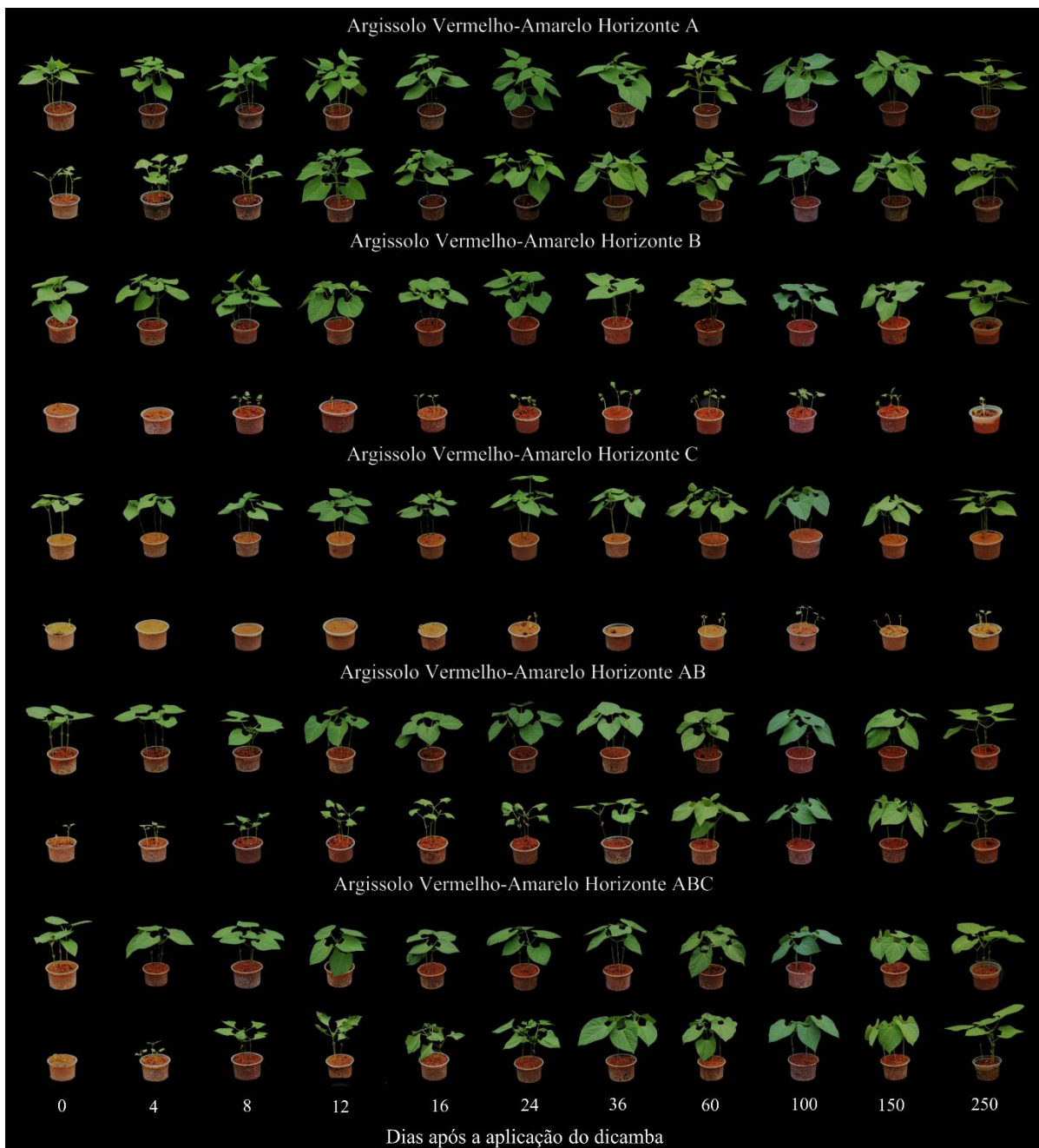
APÊNDICE F - Resposta das plantas de feijão a lixiviação do herbicida dicamba, nos horizontes A, B e C de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).



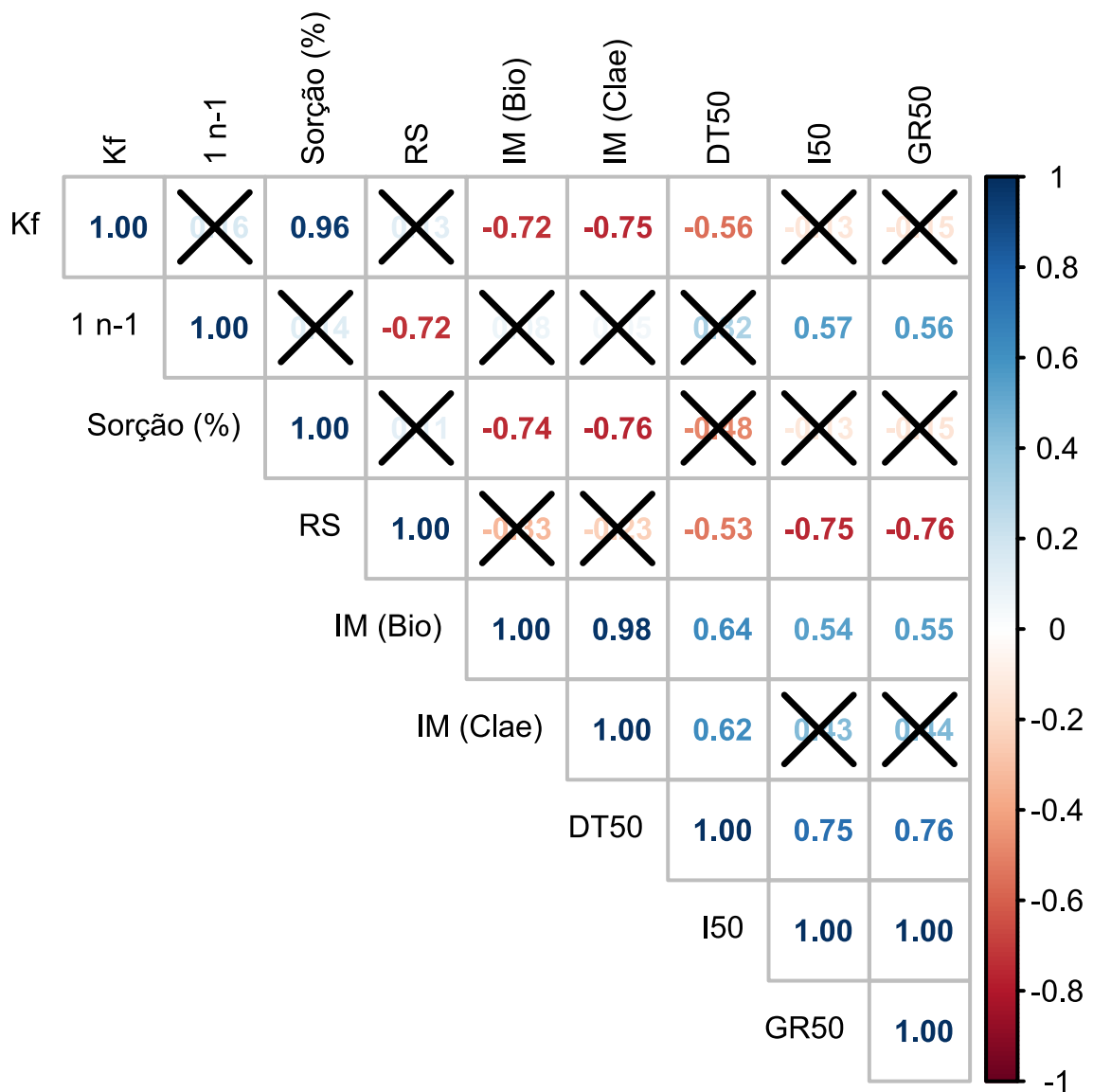
APÊNDICE G - Resposta das plantas de feijão a lixiviação do herbicida dicamba, nas misturas dos horizontes AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).



APÊNDICE H - Intoxicação das plantas feijão (%) das plantas de feijão, em função da época de semeadura das plantas após a aplicação do herbicida dicamba em diferentes horizontes e misturas de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).



APÊNDICE I - Intoxicação das plantas feijão (%) das plantas de feijão, em função da época de semeadura das plantas após a aplicação do herbicida dicamba em diferentes horizontes e misturas de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).



APÊNDICE J - Análise de correlação de Pearson entre os parâmetros de comportamento do dicamba no solo. O X sobre os valores de correlação indicam a ausência de significância ($p < 0,05$).