

ANA FLÁVIA SOUZA LAUBE

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E MEIA-VIDA DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE
SOLOS DE DIFERENTES ATRIBUTOS**

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

Orientador: Antonio Alberto da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

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

T

L366
2021
Laube, Ana Flávia Souza, 1995-
Sorção, dessorção e meia-vida do triclopyr em amostras de
solos de diferentes atributos / Ana Flávia Souza Laube. – Viçosa,
MG, 2021.

1 dissertação eletrônica (71 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.166>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Herbicidas - Movimento no solo. 3. Solos -
Poluição. I. Silva, Antonio Alberto da, 1950-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

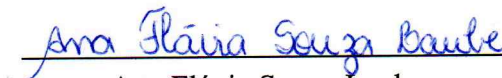
ANA FLÁVIA SOUZA LAUBE

SORÇÃO, DESSORÇÃO E MEIA-VIDA DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE SOLOS DE DIFERENTES ATRIBUTOS

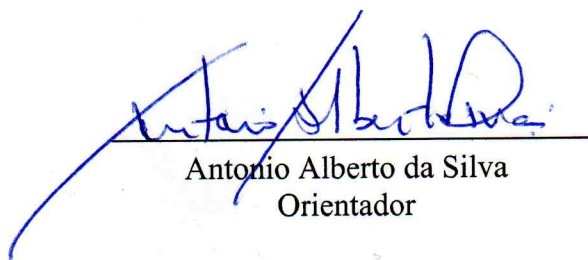
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de agosto de 2021

Assentimento:



Ana Flávia Souza Laube
Autora



Antonio Alberto da Silva
Orientador

À minha família,
por todo apoio e amor durante essa caminhada.
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar alcançar tamanha vitória, por iluminar meu caminho e me abençoar para que eu trilhasse esse caminho com sabedoria.

Aos meus pais Maria Clara e Roberto, por todas as orações, amor e suporte. Aos meus irmãos Leandro e Fernando, por sempre acreditarem em mim e estarem ao meu lado. À minha cunhada Giselle, pela torcida e pelo carinho de sempre. Ao meu afilhado Augusto, que faz com que eu queira ser melhor a cada dia e por me fazer sentir o amor mais puro desse mundo. À toda a minha família, pela força, mesmo que de longe.

Agradeço a Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade de cursar o mestrado. Aos professores e técnicos por toda a ajuda e contribuição no meu desenvolvimento profissional.

Agradeço ao professor Antonio Alberto da Silva pela orientação, confiança e acolhimento em seu grupo de pesquisas. À Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz que me acompanhou desde a graduação; obrigada por toda a assistência e apoio durante a realização da minha pesquisa. Aos professores presentes na banca Renata Pereira Lopes Moreira e Adriano Jakelaitis pelas críticas e sugestões para melhoria do meu trabalho. Ao Leonardo D'Antonino pela ajuda e apoio durante a realização da minha pesquisa e finalizando do meu trabalho

Agradeço ao grupo do Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD), por todas as amizades que fiz durante esse tempo e que levarei para a vida. Vocês foram de extrema importância nessa caminhada, tornando tudo mais leve e prazeroso. Obrigada por todos os conselhos, momentos de descontração e aprendizados repassados a mim.

Agradeço à Renata, Anna Luísa e Helder, amigos que me acompanham desde a graduação e estiveram comigo durante o mestrado. Obrigada por todo o suporte, por estarem sempre presentes e pela amizade que se fortalece cada vez mais ao longo dos anos.

Agradeço a todos que sempre estiveram ao meu lado, vibrando, torcendo e celebrando cada conquista comigo.

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

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

RESUMO

LAUBE, Ana Flávia Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2021. **Sorção, dessorção e meia-vida do triclopyr em amostras de solos de diferentes atributos.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

O triclopyr (ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético) é um herbicida auxínico ou mimetizador de auxinas, que tem por finalidade controlar plantas daninhas eudicotiledôneas anuais e perenes em áreas de pastagens, jardins, gramados, cultura de arroz e na dessecação em pré-semeadura de culturas como soja, milho e algodão. Ao atingir o solo, o herbicida está suscetível a sofrer processos de redistribuição e degradação, podendo reter-se nos coloides do solo ou estar disponível em solução até atingir horizontes mais profundos. O triclopyr é um herbicida que pode ser utilizado em diversas áreas agricultáveis, com solos de diferentes características. Dessa forma, é importante conhecer o comportamento do triclopyr no solo, para que não ocorra danos agronômicos e ambientais como, por exemplo, o *carryover*. No presente trabalho, objetivou-se estudar o comportamento do triclopyr em solos de diferentes atributos utilizando métodos cromatográficos. Foram coletadas amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e amostras das camadas superficiais de dois Latossolos Vermelho-Amarelo e um Argissolo Vermelho-Amarelo. A sorção e dessorção do triclopyr foi estudada ao longo do perfil do solo utilizando-se a metodologia *Batch Equilibrium* e por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE. O tempo de meia-vida do triclopyr nas amostras de solo foi estimado por meio da coleta em dias pré-determinados após a aplicação do herbicida. Observou-se que os valores de sorção, dessorção e meia-vida do triclopyr variaram de acordo com cada solo estudado em função de suas propriedades físicas e químicas. Concluiu-se que o triclopyr é pouco sorvido no solo estudado, indicando a possibilidade de sua lixiviação a horizontes mais profundos e causar contaminação ambiental. O triclopyr sorvido pode retornar à solução do solo e ficar disponível para ser absorvido pelas raízes das plantas. A matéria orgânica é o atributo que mais influência na sorção do triclopyr aos coloides do solo. Concluiu-se, também, que em solos com menor teor de matéria orgânica, o triclopyr apresenta um maior tempo de meia-vida.

Palavras-chave: Herbicida. Ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético. Comportamento no solo. Contaminação ambiental.

ABSTRACT

LAUBE, Ana Flávia Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2021. **Sorption, desorption and half-life of triclopyr in soil samples of different attributes.** Adviser: Antonio Alberto da Silva.

Triclopyr ([3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) oxy] acetic acid) is an auxin herbicide or auxin mimetizer, which aims to control annual and perennial eudicotyledonean weeds in pasture areas, gardens, lawns, rice crop and pre-sowing desiccation of crops such as soybean, corn and cotton. Upon reaching the soil, the herbicide is susceptible to redistribution and degradation processes, and may be retained in the soil colloids or be available in solution until it reaches deeper horizons. Triclopyr is a herbicide that can be used in several agricultural areas, with soils of different characteristics. Thus, it is important to know the triclopyr behavior in the soil, so that there is no agronomic and environmental damage, such as *carryover*. In the present work, the objective was to study the triclopyr behavior in soils of different attributes using chromatographic methods. Samples were collected from horizons A, B and C of a Yellow Red Oxisol and samples of the surface layers of two Yellow Red Oxisols and one Yellow Red Argisol. The sorption and desorption of triclopyr was studied along the soil profile using the *Batch Equilibrium* methodology and through High Performance Liquid Chromatography - HPLC. The half-life time of triclopyr in soil samples was estimated by collection on predetermined days after herbicide application. It was observed that the values of sorption, desorption and half-life of triclopyr varied according to each soil studied according to its physical and chemical properties. It was concluded that triclopyr is poorly sorbed in the studied soil, indicating the possibility of leaching to deeper horizons and causing environmental contamination. The sorbed triclopyr can return to the soil solution and become available to be absorbed by the roots of the plants. Organic matter is the attribute that most influences triclopyr sorption to soil colloids. It was also concluded that in soils with lower organic matter content, triclopyr has a longer half-life.

Keywords: Herbicide. ([3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) oxy] acetic acid). Soil behavior. Environmental contamination.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	15
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. MATERIAL E MÉTODOS	19
2.1 Amostras de solo	19
2.2 Condições cromatográficas	21
2.3 Tempo de equilíbrio	22
2.4 Ensaio de sorção	23
2.5 Ensaio de dessorção	23
2.6 Quantificação do triclopyr	24
2.7 Histerese	24
2.8 Teste t de Student	25
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1 Identificação do triclopyr	26
3.2 Análises quantitativas	28
3.3 Estudo de tempo de equilíbrio	29
3.4 Estudos de sorção e dessorção	31
4. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
MEIA-VIDA DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS	40
1. INTRODUÇÃO	42
2. MATERIAL E MÉTODOS	44
2.1 Amostras de solo	44
2.2 Preparo de solos, aplicação do triclopyr, coleta e conservação	47
2.3 Condições cromatográficas	48
2.4 Seleção do método de extração	49
2.5 Condições cromatográficas	50
2.6 Validação do Método Extração Sólido-Líquido (ESL)	50
2.6.1 Seletividade	50

2.6.2 Linearidade.....	51
2.6.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)	51
2.6.4 Exatidão	51
2.6.5 Precisão	52
2.7 Determinação da meia-vida do triclopyr.....	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1 Adaptação do Método de Extração Sólido Líquido (ESL) para determinação do triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, no Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo.....	53
3.2 Validação.....	53
3.2.1 Seletividade	53
3.2.2 Linearidade.....	55
3.2.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)	59
3.2.4 Exatidão	59
3.2.5 Precisão	60
3.2.6 Meia-vida do triclopyr	62
4. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CONSIDERAÇÕES FINAIS	71

INTRODUÇÃO GERAL

O setor agrícola apresenta grande relevância no Brasil, no que diz respeito ao desenvolvimento econômico, uma vez que o bom crescimento do setor estimula o desenvolvimento social. A área da agricultura caracteriza-se como maior negócio da economia, sendo uma das principais influências para o avanço do país (DA CRUZ et al., 2021). Desde a década de 1950, com o surgimento do conceito de Revolução Verde, o setor da agricultura sofreu diversas modificações como, por exemplo, investimento em novas tecnologias e intensa utilização de agrotóxicos e fertilizantes (ANDRADES E GANIMI, 2007).

A utilização de aditivos orgânicos e herbicidas são essenciais para manter o solo fértil e a produção agrícola (RODRÍGUEZ-CRUZ et al., 2019). Porém, quando o herbicida é aplicado, o destino e eficácia desses produtos são determinados devido a diversos processos biológicos, físicos e químicos (GAVRILESCU, 2005). De acordo com o herbicida que será usado e o seu modo de aplicação, parte dele atinge a planta, enquanto que a outra parte atinge o solo (LAW, 2001) e pode sofrer processos de transporte (lixiviação), transformação (degradação) e retenção (sorção e dessorção) (SCHREIBER et al., 2018).

A retenção dos herbicidas é estudada por meio da sorção e dessorção das suas moléculas no solo, sendo a maneira de interação mais importante entre herbicida e substrato (SCHREIBER et al., 2018). Quando o herbicida se encontra sorvido, ele está indisponível na solução do solo, diminuindo a quantidade de produto disponível para o controle das plantas daninhas (CARVALHO, 2013).

A persistência do herbicida no solo pode ser influenciada por alguns fatores como a composição e a química do solo, além da atividade microbiana. A composição do solo é uma característica física que pode ser definida com o teor de matéria orgânica, alguns minerais e a proporção entre a quantidade de areia, argila e silte. Algumas propriedades químicas podem influenciar como, por exemplo, o pH e capacidade de troca catiônica (CTC). Quanto à atividade microbiana, a quantidade de microrganismos presentes no solo pode interferir (CURRAN, 2016). Um dos estudos para analisar a persistência do herbicida no solo, é o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), definido como o tempo necessário para que 50% do herbicida seja degradado (SAMGHANI e HOSSEINFATEMI, 2016).

O processo de transformação do herbicida é o fator mais significativo na diminuição das concentrações do produto após sua aplicação, sendo a biodegradação a principal forma de degradação dos herbicidas no solo (WALDMAN e SHEVAH, 1993). Este fenômeno ocorre

quando os microrganismos utilizam o composto como fonte de carbono e energia (ANDRIGHETTI et al., 2014; CORREIA, 2018).

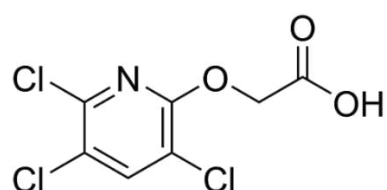
A extensa utilização dos herbicidas em solos agrícolas pode modificar a atividade, abundância e estrutura das comunidades microbianas do solo (CASTILLO et al., 2016; POSE-JUAN et al., 2017). Essas mudanças variam de acordo com as características e taxas de herbicidas aplicados ao solo e das correções e propriedades do solo (RODRÍGUEZ-CRUZ et al., 2019).

A utilização de herbicidas com efeito residual mais longo no solo apresenta algumas vantagens como controlar as plantas daninhas por mais tempo, diminuir a frequência de aplicação e reduzir o custo da produção (GONÇALVES et al., 2018). Porém, a persistência dos herbicidas no solo pode promover efeitos tóxicos, o *carryover*, às culturas subsequentes na mesma área, podendo diminuir o crescimento das plantas, reduzir a produtividade e a qualidade dos produtos (ARTUZI e CONTIEIRO, 2006; SOLTANI et al., 2011; DAN et al., 2012; DA COSTA MARINHO et al., 2019).

Os herbicidas auxínicos ou mimetizadores de auxina caracterizam-se como os herbicidas mais antigos e, eventualmente, os mais utilizados no controle das plantas daninhas em pastagens (MACDONALD et al., 2013; ORGERON et al., 2018). Os herbicidas 2,4-D, picloram e triclopyr são exemplos desse grupo, sendo herbicidas ácidos e de grande mobilidade na solução do solo (ANESIO et al., 2018). Têm sido bastante utilizados para o controle de plantas daninhas em culturas em razão da introdução de culturas transgênicas resistentes às auxinas (GOGGIN et al., 2019).

Dentre os herbicidas utilizados, destaca-se o triclopyr (ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil)oxi] acético) (Figura 1), produzido e fabricado em meados de 1970 pela Dow Elanco (WATANABE et al., 2002). Tem a finalidade de controlar plantas lenhosas e plantas daninhas anuais e perenes eudicotiledôneas em pastagens, gramados, áreas não-cultivadas e na cultura do arroz (GRAEBING et al., 2003; ANAGNOSTOPOULOS et al., 2020).

Figura 1 - Fórmula estrutural do herbicida triclopyr



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O triclopyr é um herbicida ácido, de pKa 3,97. Logo, encontra-se no solo, principalmente, em sua forma aniônica devido ao seu caráter ionizável. Dessa forma, pode apresentar alta mobilidade no solo em razão da sua baixa retenção pelos coloides dos solos (PAVLOVIC et al., 2005). Em altos valores de pH ($\text{pH} > \text{pKa}$), grande parte dos grupos de ácido carboxílico sofrem dissociação e, com isso, encontram-se carregados negativamente. Porém, quando em baixos valores de pH ($\text{pH} < \text{pKa}$), a maioria dos grupos de ácido carboxílico apresentam-se em sua forma protonada (RALLA et al., 2020). Os fatores que mais influenciam a sorção do triclopyr no solo são o teor de matéria orgânica e o pH (KAH e BROWN, 2006; ASSIS et al., 2011).

A degradação do triclopyr no solo ocorre via atividade microbiana (DOUGLASS et al., 2016). Porém, alguns parâmetros ambientais que favorecem a atividade microbiana do solo como, por exemplo, os níveis de umidade do solo, aumentam as taxas de degradação do herbicida (JOHNSON et al., 1995; SKOPP et al., 1990). O tempo que o herbicida permanece no solo varia de acordo com o tipo de solo e o clima, sendo que o tempo de meia-vida do triclopyr pode variar entre 10 e 100 dias (COX, 2000). Porém, ainda não são encontrados muitos trabalhos que estudem a persistência desse herbicida no solo e a intoxicação de plantas em culturas subsequentes à aplicação (ANESIO et al., 2018).

Diante da importância da utilização correta do herbicida, é essencial conhecer o comportamento do triclopyr no solo e o impacto ambiental que seu uso incorreto pode causar como, por exemplo, aplicação do herbicida em momento inadequado, aplicação de dose não recomendada do produto, utilização de pulverizadores contendo resíduos. Nesse contexto, objetivou-se com o presente trabalho avaliar a sorção, dessorção e tempo de meia-vida do triclopyr por meio de sua identificação e quantificação utilizando-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANAGNOSTOPOULOS, C.; STASINOPOULOU, P.; KANATAS, P.; TRAVLOS, I. Differences in metabolism of three *Conyza* species to herbicides glyphosate and triclopyr revealed by LC-MS/MS. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 80, n. 1, p. 100-107, 2020.
- ANDRADES, T. O.; GANIMI, R. N. Revolução verde e a apropriação capitalista. **CES Revista**, v. 21, p. 43-56, 2007.
- ANDRIGHETTI, M. S.; NACHTIGALL, G. R., QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; AYUB, M. A. Z. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1643-1653, 2014.

ANESIO, A. H.; SANTOS, M. V.; SILVEIRA, R. R.; FERREIRA, E. A.; SANTOS, J. B.; SILVA, L. D. Persistence of auxinic herbicides applied on pasture and toxicity for succeeding crops. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 1717-1732, 2018.

ARTUZI, J. P.; CONTIERO, R. L. Herbicidas aplicados na soja e produtividade do milho em sucessão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 1119-1123, 2006.

ASSIS, E. C.; SILVA, A. A.; BARBOSA, L. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; D'ANTONINO, L.; CRUZ, L. S. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, v. 2, n. 4, p. 893-899, 2011.

CARVALHO, L. B. **HERBICIDA**. 1ª ed. Editado pelo autor: Lages-SC, 2013.

CASTILLO, J. M.; BEGUET, J.; MARTIN-LAURENT, F.; ROMERO, E. Multidisciplinary assessment of pesticide mitigation in soil amended with vermicomposted agroindustrial wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 379-387, 2016.

CORREIA, N. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2018, 28p.

COX, C. Triclopyr: herbicide fact sheet. Northwest coalition for alternatives to pesticides/NCAP. **Journal of Pesticide Reform**, v. 20, n. 4, p. 12–19, 2000.

CURRAN, WS. Persistência de herbicidas no solo. **Culturas e solos**, v. 49, n. 5, p. 16-21, 2016.

DA COSTA MARINHO, M. I.; COSTA, A. I. G.; VIEIRA, N. M.; PAIVA, M. C. G.; DE FREITAS, F. C. L.; DA SILVA, A. A. Validation and application of a QuEChERS based method for estimation of half-life of imidazolinone herbicides in soils by LC-ESI-MS/MS. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 167, p. 212-217, 2019.

DA CRUZ, C. M. B.; DA CRUZ, C. A. B.; DA SILVA, A. R.; DOS SANTOS, M. J. C.; PAIXÃO, A. E. A. O DESENVOLVIMENTO DAS TECNOLOGIAS AGRÍCOLAS NO BRASIL. In: **11th International Symposium on Technological Innovation**. 2021.

DAN, H. A.; DE MORAES DAN, L. G.; DE LEMOS BARROSO, A. L.; DE OLIVEIRA NETO, A. M.; GUERRA, N. Resíduos de herbicidas utilizados na cultura da soja sobre o milho cultivado em sucessão. **Revista Caatinga**, v. 25, n. 1, p. 86-91, 2012.

DOUGLASS, C. H.; NISSEN, S. J.; MEIMAN, P. J.; KNISS, A. R. Impacts of imazapyr and triclopyr soil residues on the growth of several restoration species. **Rangeland Ecology & Management**, v. 69, n. 3, p. 199-205, 2016.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5, n. 1, p. 497-526, 2005.

GOGGIN, D. E.; BECKIE, H. J.; SAYER, C.; POWLES, S. B. No auxinic herbicide–resistance cost in wild radish (*Raphanus raphanistrum*). **Weed Science**, v. 67, n. 5, p. 539-545, 2019.

GONÇALVES, F. A. R.; MELO, C. A. D.; DE QUEIROZ, P. C.; ENDO, R. T.; DA SILVA, D. V.; DOS REIS, M. R. Atividade residual de herbicidas nas culturas do milho e da soja. **Revista de Ciências Agrárias Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 61, 2018.

GRAEBING, P.; FRANK, M. P.; CHIB, J. S. Soil photolysis of herbicides in a moisture-and temperature-controlled environment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 15, p. 4331-4337, 2003.

JOHNSON, W. G.; LAVY, T. L.; GBUR, E. E. Sorption, mobility and degradation of triclopyr and 2, 4-D on four soils. **Weed Science**, v. 43, n. 4, p. 678-684, 1995.

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 149-217, 2006.

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.

MACDONALD G. E.; GETTYS L.A.; FERRELL J. A.; SELLERS B.A. Herbicides for natural area weed management. **Herbicides - current research and case studies in use**, In: Price AJ and Kelton JA (Eds), InTech: Rijeka, p. 203-239, 2013.

ORGERON, A. J.; SCHILLING, E. E.; URBATSCH, L. E.; MA, Q.; SPAUNHORST, D. J. Solanum nigrescens: a potentially problematic nightshade weed species in Louisiana sugarcane. **Journal of the American Society of Sugar Cane Technologists**, n. 38, 2018.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Adsorption of acidic pesticides 2, 4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005.

POSE-JUAN, E.; IGUAL, J. M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Influence of herbicide triasulfuron on soil microbial community in an unamended soil and a soil amended with organic residues. **Frontiers in microbiology**, v. 8, p. 378, 2017.

RALLA, T.; SALMINEN, H.; BRAUN, K.; EDELMANN, M.; DAWID, C.; HOFMANN, T.; WEISS, J. Investigations into the Structure-Function Relationship of the Naturally-Derived Surfactant Glycyrrhizin: Emulsion Stability. **Food Biophysics**, p. 1-9, 2020.

RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; POSE-JUAN, E.; MARÍN-BENITO, J. M.; IGUAL, J. M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Pethoxamid dissipation and microbial activity and structure in an agricultural soil: Effect of herbicide rate and organic residues. **Applied Soil Ecology**, v. 140, p. 135-143, 2019.

SAMGHANI, K.; HOSSEINFATEMI, M. Developing a support vector machine based QSPR model for prediction of half-life of some herbicides. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 10-15, 2016.

SCHREIBER, F.; SCHERNER, A.; ANDRES, A.; CONCENÇO, G.; CEOLIN, W. C.; MARTINS, M. B. Experimental methods to evaluate herbicides behavior in soil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 17, n. 1, p. 71-85, 2018.

SKOPP, J.; JAWSON, M. D.; DORAN, J. W. Steady-state aerobic microbial activity as a function of soil water content. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 1619-1625, 1990.

SOLTANI, N.; MASHHADI, H. R.; MESGARAN, M. B.; COWBROUGH, M.; TARDIF, F. J.; CHANDLER, K.; SWANTON, C. J; SIKKEMA, P. H. The effect of residual corn herbicides on injury and yield of soybean seeded in the same season. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 91, n. 3, p. 571-576, 2011.

WALDMAN, M.; SHEVAH, Y. Biodegradation and leaching of pollutants: monitoring aspects. **Chemosphere**, v. 65, n. 7, p. 1595-1603, 1993.

WATANABE, E.; HOSHINO, R.; KANZAKI, Y.; TOKUMOTO, H.; KUBO, H.; NAKAZAWA, H. New approach to immunochemical determinations for triclopyr and 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol by using a bifunctional hapten, and evaluation of polyclonal antiserum. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 3637-3646, 2002.

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE HORIZONTES DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

O triclopyr (ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético) é um herbicida recomendado para controlar plantas eudicotiledôneas anuais e perenes infestantes de pastagens, jardins, gramados e da cultura do arroz. Atualmente, a disseminação de espécies tolerantes e de biótipos resistentes ao glyphosate, o triclopyr tem sido muito utilizado em misturas com outros herbicidas para dessecação de áreas para implantação de culturas de soja e algodão. Em razão disso, torna-se necessário conhecer a dinâmica deste herbicida em solos com diferentes atributos visando evitar a contaminação do solo, das águas; além do efeito *carryover*. Neste trabalho foi estudada a cinética de sorção e dessorção do triclopyr em amostras de solo coletadas a diferentes profundidades do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. Para estes estudos utilizou-se a metodologia *Batch Equilibrium* e a quantificação foi feita por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE. A cinética de adsorção ocorreu em duas etapas, em que na primeira ocorreu sorção rápida, nas primeiras duas horas, seguida de uma etapa lenta, sendo o equilíbrio alcançado em quatro horas. O modelo de Freundlich ajustou-se às isothermas para as amostras coletadas nos três horizontes do perfil do solo (A, B e C); sendo os valores do Kf (coeficiente de sorção) encontrados de 5,2759, 2,5427 e 2,8600 para os horizontes A, B e C, respectivamente. O Kfd (coeficiente de dessorção) nos horizontes A, B e C foi de 9,2497, 2,0407 e 2,3636, respectivamente. Constatou-se relação positiva entre o teor de matéria orgânica no solo e a constante de sorção. Conclui-se que o triclopyr é pouco sorvido pelo solo estudado e que a matéria orgânica é o atributo do solo de maior na capacidade reter triclopyr. Além disso, o triclopyr sorvido pela matriz do solo poderá retornar à solução, ficando disponível para ser absorvido pelas raízes das plantas ou ser lixiviado para camadas inferiores do perfil do solo. Maior dessorção, em termos relativos, ocorrerá nos horizontes com menores teores de matéria orgânica (B e C).

Palavras-chave: Herbicida. Auxinas. Dinâmica no solo. CLAE.

SORPTION AND DESORPTION OF TRICLOPYR IN SAMPLES OF A YELLOW RED OXISOL

ABSTRACT

Triclopyr ([3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) oxy] acetic acid) is an herbicide recommended to control annual eudicotyledon plants and perennial weeds from pastures, gardens, lawns and rice crop. Currently, the dissemination of tolerant species and biotypes resistant to glyphosate, triclopyr has been widely used in mixtures with other herbicides for desiccation of areas for implantation of soybean and cotton crops. Therefore, it is urgent to know the dynamics of this herbicide in soils with different attributes in order to avoid contamination of soil, water; beyond the *carryover* effect. The objective of this work was to study the kinetics of sorption and desorption of triclopyr in soil samples collected at different depths of the profile of a Yellow Red Oxisol. For these studies, the *Batch Equilibrium* methodology was used and quantification was made by means of High Efficiency Liquid Chromatography - HPLC. Adsorption kinetics occurred in two stages, in which in the first one there was rapid sorption, in the first two hours, followed by a slow step, and the balance was reached in four hours. The Freundlich model adjusted to the isotherms for the samples collected in the three horizons of the soil profile (A, B and C); K_f values (sorption coefficient) were found of 5.2759, 2.5427 and 2.8600 for the A, B and C horizons, respectively. The K_{fd} (desorption coefficient) in the A, B and C horizons was 9.2497, 2.0407 and 2.363, respectively. A positive relation was found between the organic matter content in the soil and the sorption constant. It is concluded that triclopyr is poorly sorbed by the studied soil and that organic matter is the most soil attribute in the ability to retain triclopyr. In addition, triclopyr sorbed by the soil matrix may return the solution, being available to be absorbed by the roots of the plants or leached to lower layers of the soil profile. Greater desorption, in relative terms, will occur in the horizons with lower levels of organic matter (B and C).

Keywords: Herbicide. Auxins. Soil dynamics. HPLC.

1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são moléculas químicas utilizadas na agricultura para o controle de plantas daninhas em razão da sua eficiência, fácil utilização e baixo custo em relação aos demais métodos. Porém, quando os herbicidas são aplicados sem o conhecimento das interações das moléculas com os coloides dos solos podem ocorrer danos agronômicos e ambientais (CARA et al., 2017). Ao atingirem o solo, inicia-se o processo de redistribuição e degradação dos herbicidas aplicados, o qual pode ser extremamente curto, como o que ocorre para algumas moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos para compostos altamente persistentes (SILVA et al., 2019).

A redistribuição do herbicida no solo pode ser avaliada por estudos de sorção, lixiviação, volatilização e degradação, sendo a adsorção/dessorção o processo de interação mais importante que ocorre entre o solo e o herbicida (SCHREIBER et al., 2018). A retenção refere-se à habilidade do solo de reter o herbicida, evitando que ele se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo. No entanto, o processo de retenção, por sua vez, pode ser entendido como um processo geral de sorção de herbicidas no solo, que engloba mecanismos específicos de dissipação dos herbicidas: absorção, precipitação e adsorção (SILVA et al., 2019).

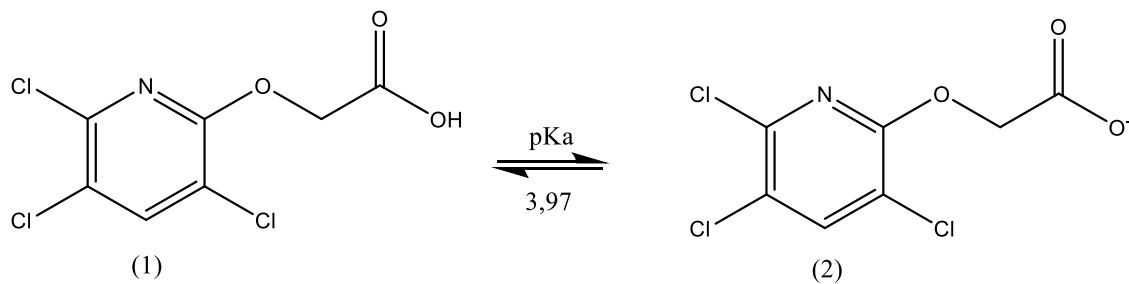
A energia para que o herbicida fique sorvido ao solo é mutável e dependente da ligação herbicida-solo. E, para que ocorra o processo de dessorção, deve haver determinada quantidade de energia livre para possibilitar a volta do herbicida à solução do solo (RIGI et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2018).

O triclopyr, ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético, $C_7H_4Cl_3NO_3$, massa molar 256,46 g/mol, apresenta ponto de fusão de 150 °C e constante de dissociação (pKa) de 3,97 (PPDB). É um herbicida sistêmico que apresenta um grupo funcional ácido, utilizado para controlar vegetações herbáceas e lenhosas e plantas daninhas eudicotiledôneas (SANCHEZ et al., 2007). Com a grande utilização desse produto na agricultura, os efeitos negativos do seu resíduo tornaram-se evidentes e a sua persistência no meio ambiente uma preocupação (LAZIC et al., 2019). Dentre os efeitos negativos, destacam-se os resíduos de herbicidas que ficam presente no solo após as atividades agrícolas, que podem ser prejudiciais às culturas cultivadas em sucessão (efeito *carryover*). Além disso, pode promover a contaminação de águas subterrâneas devido à lixiviação e a intoxicação de organismos não-alvo (LAZIC et al., 2017).

Na Figura 2 está representado o equilíbrio entre o ácido e sua base conjugada. Sendo o triclopyr um ácido fraco, sua molécula não se dissocia completamente e são encontradas ambas as espécies em solução. Porém, os herbicidas ácidos encontram-se no solo principalmente em

sua forma aniônica em virtude do seu caráter ionizável. Em razão disso, podem apresentar alta mobilidade na maioria dos solos devido a sua baixa retenção pelos colóides dos solos (PAVLOVIC et al., 2005).

Figura 2 - Estruturas químicas do triclopyr em suas formas neutra (1) e aniônica (2)



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Segundo De Oliveira e Brighenti (2011), um herbicida ácido é aquele que quando em sua fórmula molecular (neutra), é apto a doar um próton e formar íons com carga negativa. Dessa forma, os herbicidas com altos valores de pKa apresentam menor facilidade de se ionizar e, com isso, menor probabilidade de o herbicida ficar aniônico. Caso o pH da solução do solo for igual do pKa, serão semelhantes as concentrações na forma não-dissociada (molecular) e na forma dissociada (ionizada). Todavia, se o pH da solução do solo for menor que o pKa do herbicida, a concentração de sua forma não-dissociada será maior quando comparada à sua forma dissociada. Enquanto que, se o pH da solução do solo for maior que o pKa do herbicida, a concentração da sua forma não-dissociada (molecular) será menor do que a forma dissociada. Quando o herbicida se encontra em sua forma molecular, ele apresenta mais chances de não interagir com substâncias presentes no solo.

Os principais componentes do solo que influenciam positivamente na sorção dos herbicidas são argila e matéria orgânica (SADEGH-ZADEH et al., 2017). Estipulou-se que os fatores mais importantes que influenciam a sorção do triclopyr no solo é o teor de matéria orgânica e pH (KAH e BROWN, 2006; ASSIS et al., 2011). Alguns autores (KAH e BROWN, 2006; BUKUN et al., 2010; ASSIS et al., 2011; PALMA et al., 2015) descrevem que o triclopyr é fracamente sorvido na matéria orgânica por meio de interações hidrofóbicas e ligação de hidrogênio.

Considerando a ausência de resultados sobre a dinâmica do triclopyr em solos tropicais avaliou-se nesta pesquisa a sorção e dessorção desse herbicida, em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletadas a diferentes profundidades, nos horizontes, A, B e C, por meio

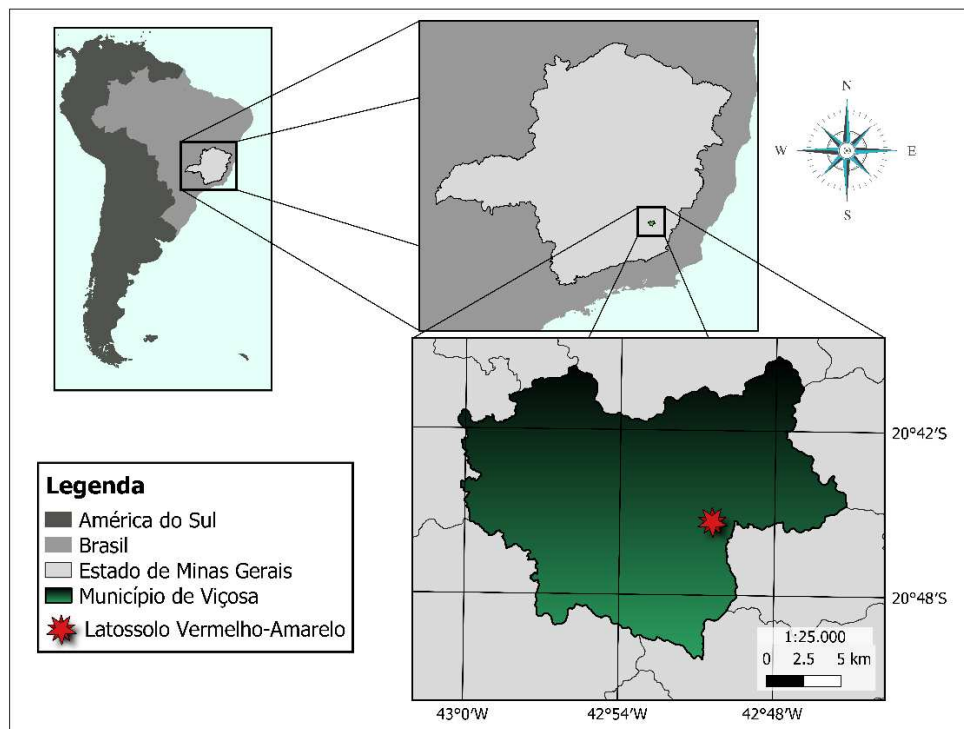
da identificação e quantificação do triclopyr em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras de solo

As amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) foram coletadas na região de Viçosa-MG, no campo experimental do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Figura 3), em área sem aplicação de herbicidas. Para realizar as coletas foi feito um cote no perfil do solo de tal modo que fosse possível coletar as amostras no horizonte A, no horizonte B e no horizonte C. As amostras foram caracterizadas física e quimicamente (Tabela 1) e utilizadas para realização dos estudos de sorção e dessorção do triclopyr.

Figura 3 - Localização das amostragens do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletado no Município de Viçosa - MG.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 1 - Resultados das análises químicas e físicas das amostras coletadas nos horizontes A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) do Latossolo Vermelho-Amarelo

Análises químicas do solo									
Horizonte	pH	K	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	Mn	Fe	MO
	-----mg/dm ³ -----			-----cmol _c /dm ³ -----			--mg/dm ³ --		dag/kg
HA	4,89	85	1,6	1,62	0,95	4,8	33,9	59,9	3,72
HB	4,84	5	1,9	0,58	0,18	1,7	4,0	26,0	0,13
HC	4,84	4	2,7	0,27	0,03	3,3	4,3	44,4	0,00
Análises físicas do solo									
Horizonte	Areia grossa		Areia fina		Silte		Argila		
	-----%-----								
HA	20,0		17,3		8,2		54,5		
HB	3,0		12,6		8,5		75,9		
HC	1,7		10,9		77,2		10,2		

K: potássio; P: fósforo; Ca²⁺: cálcio; Mg²⁺: magnésio; (H+Al): acidez potencial (soma do Al³⁺ e H⁺); Mn: manganês; Fe: ferro; MO: matéria orgânica

Fonte: Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante. Departamento de Solos – Universidade Federal de Viçosa.

Conforme dados apresentados na Tabela 1, amostras de cada horizonte do solo apresentam diferentes características as quais podem influenciar na maneira que o herbicida vai se comportar ao longo do perfil do solo.

Gersh (2000) afirmou que os atributos de cada solo interferem nos processos que modificarão o destino do herbicida (lixiviação, sorção, absorção). Dos solos (amostras) utilizados no presente trabalho, o horizonte A apresenta o maior teor de matéria orgânica (MO) (3,72 dag .kg⁻¹). Analisando as outras propriedades químicas desse horizonte verificam-se maiores teores de K (85 mg dm³), Ca²⁺ (1,62 cmol_c dm³), Mg²⁺ (0,95 cmol_c dm³), Mn (33,9 mg dm³) e Fe (59,9 mg dm³), quando comparado aos horizontes B e C. Quanto ao pH dos horizontes, todos apresentaram caráter ácido variando numa faixa de 4,84 e 4,89.

Em trabalho realizado por D'Antonino et al. (2012) foi avaliado o efeito dos resíduos do herbicida picloram (pKa = 4,1) em mudas recém-transplantadas de café em dois Latossolos Vermelhos-Amarelos, de pH 4,4 e 6,2, respectivamente, sendo o picloram classificado como ácido fraco. Foi reportado que no solo de pH 6,2, o picloram estava mais disponível na solução do solo, havendo menor sorção desse herbicida nos coloides do solo; no solo de pH 4,4, o picloram apresentou maior sorção. Isso ocorre pois, no solo com valor de pH maior que o pKa do composto, o herbicida ionizou-se e, por apresentar cargas negativas houve repulsão pelas argilas e pela fração orgânica do solo.

Ao analisar na Tabela 1 a composição do solo quanto aos teores de areia, silte e argila presentes, constata-se que o horizonte A apresenta maior teor de argila em sua composição

quando comparado à quantidade de silte e areia, sendo sua classificação textural argilosa. O horizonte B apresenta alto teor de argila (75,9%), sendo sua textura classificada como muito argilosa. E o horizonte C tem em sua composição maior quantidade de silte (77,2%), sendo sua classificação textural franco-siltosa.

A classificação textural do solo é feita segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018), que utiliza os seguintes grupamentos texturais: arenosa, média, argilosa, muito argilosa e siltosa. Os solos de textura argilosa apresentam tal classificação quando o teor de argila está entre 350 g kg^{-1} e 600 g kg^{-1} ; quando o teor de argila presente no solo é maior que 600 g kg^{-1} , o solo apresenta textura muito argilosa; a classificação siltosa é atribuída ao solo quando o teor de argila é inferior a 350 g kg^{-1} e de areia é menor que 150 g kg^{-1} .

Quanto às amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizadas no experimento, o horizonte A foi coletado na camada superficial de 0 a 5 cm de profundidade. O horizonte B foi coletado em uma profundidade de 20 cm depois da faixa de transição que separa os horizontes A e B. E o horizonte C foi coletado, também, em uma profundidade de 20 cm após a faixa que separa os horizontes B e C. Os solos foram secados ao ar livre e, em seguida, peneirados em malha de 5 mm. As análises químicas e texturais das amostras coletadas do LVA foram realizadas no Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Para realização dos experimentos, os solos foram macerados com auxílio de gral de porcelana e pistilo e, posteriormente, peneirados em malha 2mm.

2.2 Condições cromatográficas

A quantificação do triclopyr foi realizada utilizando-se um instrumento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD-M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C_{18} de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d.i., $5\mu\text{m}$ de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas estabelecidas foram: fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01% de ácido ortofosfórico) em uma proporção de 50:50 (v/v), volume de injeção de $40 \mu\text{L}$, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e temperatura do forno da coluna de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Para identificação do tempo de retenção do triclopyr, injetou-se uma amostra de triclopyr em acetonitrila na concentração 5 mg L^{-1} .

Por meio da calibração externa, foi construída uma curva analítica em diferentes concentrações para a quantificação do triclopyr. Esse método consiste em preparar soluções de concentrações conhecidas do constituinte, definidas a partir da diluição de uma solução padrão, do composto a ser analisado. A curva analítica do padrão de triclopyr foi preparada em soluções de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações 0,100; 0,250; 0,500; 1,000; 2,000; 4,000; 6,000 mg L^{-1} . As injeções foram realizadas em triplicata.

Foram avaliados a linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) baseados na curva analítica e a seletividade por meio dos cromatogramas. Segundo o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia), para o cálculo de quantificação, quando o sinal do branco não é gerado ou quando é muito pequeno, calcula-se o desvio padrão “s” do menor nível da curva analítica.

O limite de detecção foi encontrado por meio da fórmula:

$$LD = \frac{3,3 \times s}{a} \quad (\text{Equação 1})$$

Já o limite de quantificação foi encontrado por meio de:

$$LQ = \frac{10 \times s}{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

s: desvio padrão dos sinais da menor concentração da curva analítica;

a: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

2.3 Tempo de equilíbrio

Para a realização do estudo de tempo de equilíbrio, foram empregadas amostras de solo dos horizontes A, B e C. Utilizou-se os reagentes acetonitrila marca LOBAL Chemie com grau de pureza 99,9 % para CLAE, CaCl_2 de marca ISOFAR, água destilada para preparação das soluções, água Milli-Q para a fase móvel e o padrão analítico de Triclopyr-Pestanal™ (Padrão Analítico, 99,8 % de pureza Sigma-Aldrich). Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de triclopyr de concentração 1000 mg L^{-1} em acetonitrila e, a partir dela, uma solução de trabalho de concentração 100 mg L^{-1} em acetonitrila, sendo a solução estoque armazenada em freezer e a solução de trabalho armazenada em geladeira.

Para a determinação do tempo de equilíbrio do triclopyr nos solos, foi utilizado o método *Batch Equilibrium* (OECD, 2000). Preparou-se uma solução de triclopyr na concentração de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, colocou-se 2,0000 g de solo em tubos falcon

de polipropileno e 10,00 mL da solução do herbicida a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$. O experimento foi realizado em triplicada para cada horizonte.

Os tubos foram submetidos à agitação rotativa em intervalos de tempo pré-determinados (0, ¼, ½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas). Em seguida, os tubos foram levados à centrífuga de marca KASVI a 3500 rpm (1372 G-force) durante 7 minutos. Posteriormente, utilizando-se uma pipeta volumétrica, foram retirados 2,0 mL do sobrenadante, o qual foi filtrado em filtro Millipore com membrana PTFE $0,45 \mu\text{m}$ e colocado em vial (frasco de análise) para, então, ser analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Foi considerado como tempo de equilíbrio aquele no qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

2.4 Ensaio de sorção

Para o estudo do ensaio de sorção, utilizando-se a solução de trabalho de concentração 100 mg L^{-1} de triclopyr em acetonitrila, foram preparadas soluções com as seguintes concentrações: 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; $6,00 \text{ mg L}^{-1}$ de triclopyr em CaCl_2 . Em tubos falcon, foram adicionados 2,0000 g de solo e 10,00 mL das soluções preparadas. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada horizonte. Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação vertical no tempo determinado no ensaio do tempo de equilíbrio. Posteriormente, os tubos foram centrifugados à 3500 rpm (1372 G-force) durante 7 minutos. Uma alíquota foi retirada, utilizando uma pipeta volumétrica, filtrada e colocada em vial para posteriores análises em CLAE.

O sobrenadante restante foi descartado para que o substrato fosse utilizado no ensaio de dessorção. A concentração de triclopyr sorvido no solo (C_s) em mg kg^{-1} foi calculada pela diferença entre a quantidade de solução padrão adicionada (C_p) no tubo em mg L^{-1} e a quantidade encontrada na solução em equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} .

2.5 Ensaio de dessorção

Para o ensaio de dessorção, foram utilizados os tubos falcon contendo o substrato do ensaio de sorção. Em cada tubo, foram adicionados 10,00 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os tubos foram levados à agitação rotativa durante o tempo determinado no ensaio de tempo de equilíbrio. Em seguida, os tubos foram levados à centrífuga por 7 minutos na rotação de

3500 rpm (1372 G-force). Posteriormente, uma alíquota de 2,0 mL foi retirada, filtrada em filtro Millipore em membrana PTFE 0,45 µm e colocada em vial para posterior análise por CLAE.

A quantidade de triclopyr desorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade de triclopyr no solo antes do ensaio de desorção e quantidade na solução analisada após o ensaio de desorção para cada nível de concentração. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada horizonte.

2.6 Quantificação do triclopyr

Para a quantificação do triclopyr, os dados foram plotados como concentração (mg L^{-1}) *versus* área do pico (u.a.) no programa SigmaPlot 14.0 para obtenção das isotermas de sorção a partir da Equação de Freundlich:

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

C_s : concentração de triclopyr sorvido (mg kg^{-1});

K_f : coeficiente de sorção;

C_e : concentração de triclopyr em equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$: fator de linearidade

2.7 Histerese

Nos estudos referentes à sorção do herbicida, pode ocorrer o fenômeno denominado histerese (H), em que parte do herbicida sorvido volta à solução do solo e a velocidade de desorção e sorção da molécula nos colóides do solo são diferentes (CELIS E KOSKINEN, 1999). Ocorre em virtude da heterogeneidade dos sítios de sorção da superfície e, com isso, os diversos mecanismos de ação que ocorrem entre o herbicida e o solo (MENDES et al., 2021).

O cálculo de histerese para as isotermas de desorção dos horizontes A, B e C do Latossolo Vermelho-Amarelo é feito utilizando-se a fórmula:

$$H = \frac{\frac{1}{n_{\text{desorção}}}}{\frac{1}{n_{\text{sorção}}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo $1/n_{\text{dessorção}}$ e $1/n_{\text{sorção}}$ as curvas de Freundlich referentes à dessorção e sorção, respectivamente (BARRIUSO et al., 1994).

Teoricamente, não ocorre histerese quando se tem $H = 1$. Ocorre histerese positiva quando $H < 0,7$ e histerese negativa quando $H > 1$. Quando menor for o valor de H , mais acentuado será o fenômeno de histerese, logo, maior a chance de a sorção ser irreversível (BARRIUSO et al., 1994).

2.8 Teste t de Student

O teste t de Student foi utilizado com o objetivo de comparar se duas amostras independentes apresentam valores médios diferentes ou iguais entre si. Para isso, duas hipóteses foram consideradas: (1) Uma hipótese nula onde as médias comparadas são estatisticamente iguais e (2) uma hipótese alternativa em que as médias comparadas são estatisticamente diferentes entre si. A comparação do valor calculado de t com o valor tabelado foi utilizada para testar a hipótese de nulidade.

Para o cálculo da estatística t, foi utilizada a equação 5.

$$t = \frac{m_1 - m_2}{\sqrt{s_c^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

m_1 : média amostral do conjunto de dados 1;

m_2 : média amostral do conjunto de dados 2;

s_c^2 : estimador comum da variância amostral;

n_1 : número de repetições do conjunto de dados 1;

n_2 : número de repetições do conjunto de dados 2;

O parâmetro s_c^2 foi previamente calculado por meio da equação 6.

$$s_c^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo:

s_1^2 : variância amostral do conjunto de dados 1;

s_2^2 : variância amostral do conjunto de dados 2;

n_1 : número de repetições do conjunto de dados 1;

n_2 : número de repetições do conjunto de dados 2;

Sabendo que s_1 e s_2 são variâncias amostrais de cada conjunto dos dados analisados e podem ser definidas de acordo com a equação 7.

$$s^2 = \frac{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo:

X_i : observação i do conjunto de dados;

\bar{X} : média amostral do conjunto de dados;

n : número de repetições do conjunto de dados;

Uma vez obtido todos os parâmetros necessários, calcula-se o valor da estatística t pela equação 5. Essa estatística tem distribuição t de Student com $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de liberdade e será comparada com o valor de t tabelado de acordo com os graus de liberdade e nível de significância utilizado. A regra de decisão utilizada foi dada por:

(i) se $|t_{\text{cal}}| > t_{\text{tab}}$, rejeita-se a hipótese nula e as médias amostrais comparadas são diferentes entre si;

(ii) se $|t_{\text{cal}}| < t_{\text{tab}}$, não se rejeita a hipótese nula e as médias amostrais comparadas são iguais entre si;

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

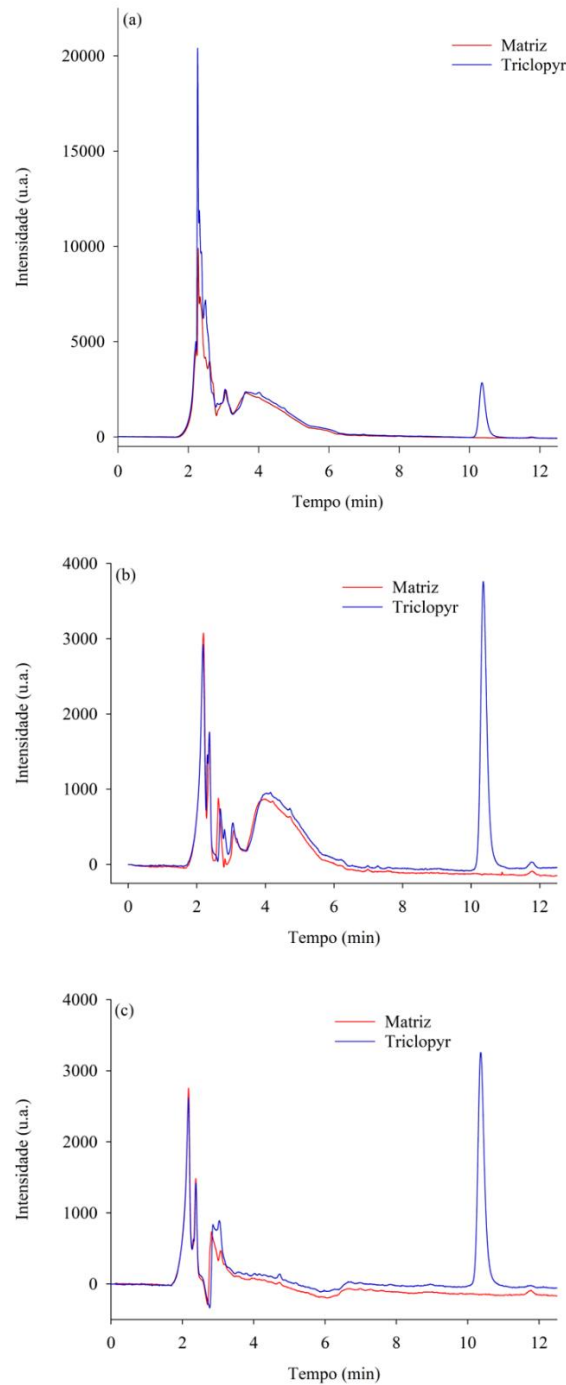
3.1 Identificação do triclopyr

A utilização da fase móvel fundamental é essencial para obter boa resolução cromatográfica entre o pico do triclopyr e dos demais co-extrativos da amostra. No processo para obtenção do tempo de retenção do triclopyr, a fase móvel testada foi: acetonitrila:água acidificada 0,01 % ácido fosfórico (50:50, v/v) e apresentou boa resolução, com eluição no modo isocrático.

Na Figura 4 estão representados os cromatogramas referentes aos extratos da matriz dos horizontes A, B e C e da solução padrão de triclopyr em CaCl_2 0,010 mol L^{-1} , na concentração

de 5,00 mg L⁻¹. Observa-se que não houveram interferentes no tempo de retenção (t_R) referente ao herbicida triclopyr em 10,3 minutos.

Figura 4 - Cromatogramas referentes aos extratos da matriz dos horizontes (a) A, (b) B e (c) C e da solução padrão triclopyr em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, na concentração 5,00 mg L⁻¹. Extratos da matriz dos horizontes em vermelho e solução padrão de triclopyr em azul. O pico referente ao triclopyr encontra-se no tempo de 10,3 minutos.

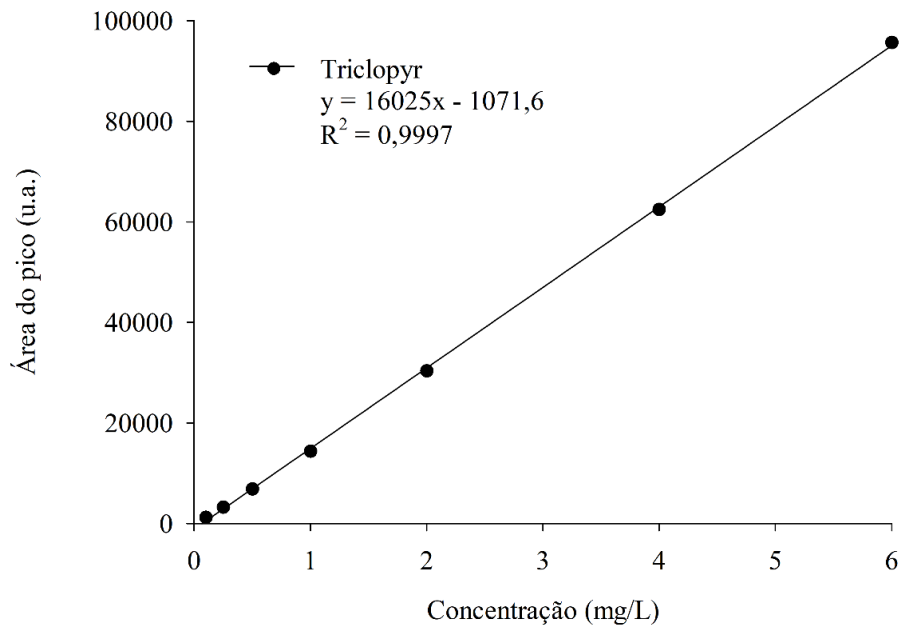


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3.2 Análises quantitativas

A quantificação do triclopyr foi realizada empregando-se a Curva Analítica representada na Figura 5 no intervalo de concentrações estipulado de 0,10 a 6,00 mg L⁻¹. A curva foi preparada de acordo com o item 2.2.

Figura 5 - A curva analítica do padrão de triclopyr foi preparada em soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ nas concentrações 0,10; 0,250; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00 mg L⁻¹

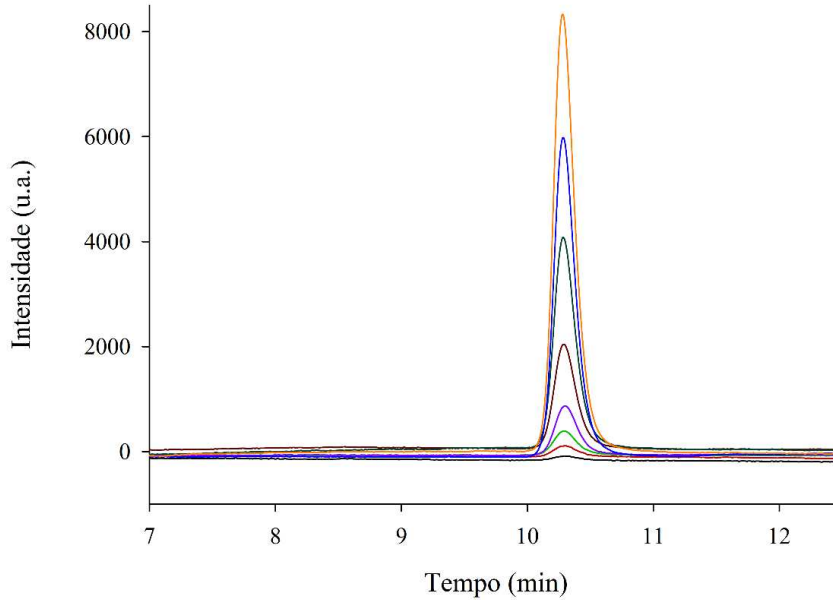


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A Curva Analítica apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9997. A análise quantitativa foi realizada utilizando-se a equação linear apresentada na Figura 5. Os limites de detecção e quantificação foram 0,019 e 0,058 mg L⁻¹, respectivamente.

Cromatogramas contendo os picos cromatográficos sobrepostos referentes às diferentes concentrações de triclopyr em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ utilizadas para obtenção da curva analítica, são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Cromatograma da solução de triclopyr em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações indicando o tempo de retenção do triclopyr (10,3 minutos).



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

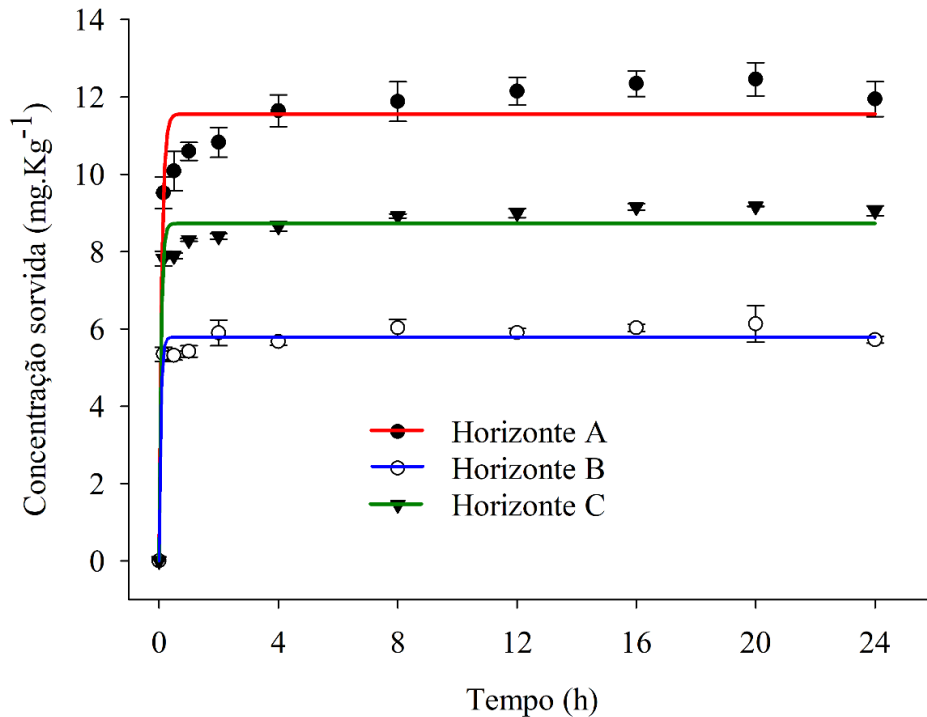
3.3 Estudo de tempo de equilíbrio

A Figura 7 representa as curvas da cinética de sorção dos horizontes A, B e C do Latossolo Vermelho-Amarelo. As equações das respectivas curvas são observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Equações das curvas da cinética de sorção do horizonte A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) do Latossolo Vermelho-Amarelo

Horizontes	Equação	R ²
HA	$y = 11,5609 (1 - e^{-11,2550x})$	0,9511
HB	$y = 5,7909 (1 - e^{-17,0526x})$	0,9767
HC	$y = 8,7300 (1 - e^{-14,9821x})$	0,9749

Figura 7 - Curvas da Cinética de sorção do triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo em função do tempo. As barras verticais representam o desvio padrão das médias (n=3) de concentração sorvida. Os símbolos podem cobrir as barras.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A cinética ocorre em duas etapas: na primeira etapa ocorre uma sorção rápida nas duas primeiras horas, seguido de uma etapa lenta, sendo o equilíbrio alcançado em quatro horas. Para maior segurança na realização do trabalho e garantir o equilíbrio nos três substratos, foi estabelecido um tempo de equilíbrio de oito horas para os estudos de sorção e dessorção das amostras.

Johnson et al. (1995) estudou a sorção, mobilidade e degradação do triclopyr e 2,4-D em quatro solos. Os estudos da cinética de sorção apresentaram que o triclopyr atingiu o equilíbrio em oito horas.

Normalmente, a sorção é realizada nas condições em que o equilíbrio seja estável pois, apesar de, inicialmente ocorrer uma rápida sorção, em seguida, ela ocorre mais lentamente até que o equilíbrio seja atingido. Esse estudo está diretamente ligado ao tempo de estudo e de quanto herbicida está disponível no solo (PALMA et al., 2015).

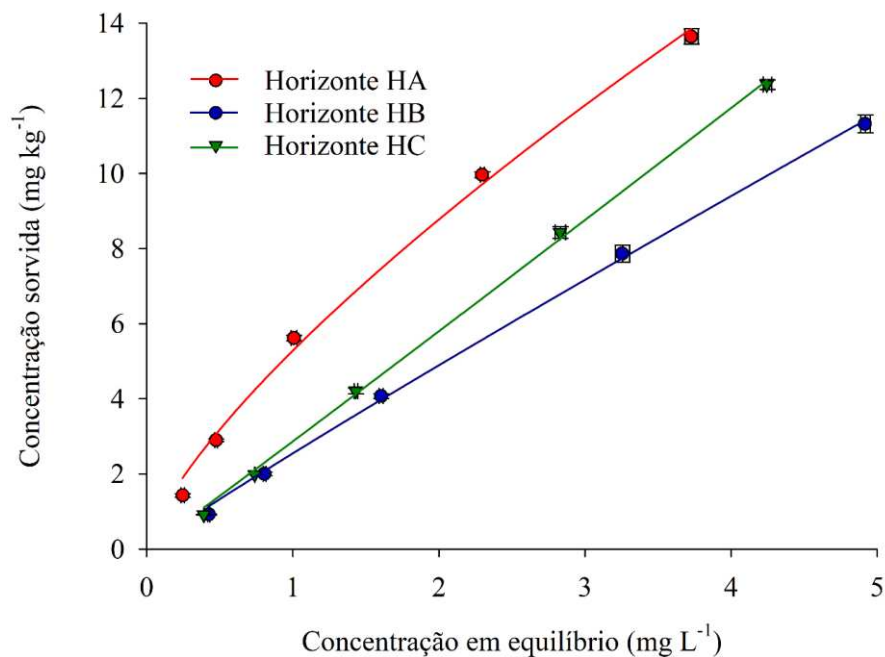
Segundo Fernandez-Bayo, et al (2008), o processo de sorção que ocorre rapidamente no início e vai diminuindo com o tempo, ocorre em três etapas. A primeira etapa está relacionada à difusão do pesticida para com a superfície do sorvete em que ocorre uma transferência de

massa das moléculas do soluto. A segunda etapa, chamada de difusão das partículas, ocorre mais lentamente em virtude da difusão do soluto no interior dos mesoporos internos e microporos. Já na terceira etapa, ocorre a sorção do soluto com o sorvente por meio de mecanismos controlados por ação da massa, ocorrendo uma rápida absorção.

3.4 Estudos de sorção e dessorção

As isotermas de sorção referentes ao triclopyr nos horizontes do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo, podem ser observadas na Figura 8. As equações das respectivas isotermas, assim como os valores de K_f , R^2 , $1/n$ e porcentagem de sorção, podem ser observados na Tabela 3.

Figura 8: Isotermas de sorção do modelo de Freundlich do triclopyr nos horizontes A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo. As barras horizontais e verticais representam o desvio padrão das médias ($n=3$) de C_e (concentração em equilíbrio) e C_s (concentração no solo), respectivamente. Os símbolos podem cobrir as barras.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

As isotermas apresentadas na Figura 8 indicam que dentre os horizontes do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo que foram estudados, aquele que apresentou maior capacidade sorviva foi o horizonte A. Isso se deve ao fato de que este horizonte apresenta maior teor de matéria orgânica quando comparado aos horizontes B e C, como pode ser visto na Tabela 1.

Observa-se que as isotermas têm comportamentos diferentes. Como pode ser analisado na Tabela 3, os valores de $1/n$ para os horizontes B e C são bem próximos de 1, sendo 0,9424 e 1,0181, respectivamente, enquanto que para o horizonte A o valor de $1/n$ é 0,7332. Isso indica que para os horizontes B e C, ao aumentar a concentração de triclopyr em equilíbrio, a concentração sorvida cresce na mesma proporção. Para o horizonte A, a concentração em equilíbrio e a concentração sorvida crescem proporcionalmente até determinado valor, até que ocorre uma saturação da molécula do herbicida devido à grande quantidade de sítios sortivos presentes no solo. De acordo com Obenshain et al. (1997), a sorção do triclopyr está associada à quantidade de matéria orgânica presente no solo.

Os valores de inclinação do $1/n$ próximos a 1 para a sorção do triclopyr nos horizontes B e C, indicam que as isotermas de sorção são do tipo C, ou seja, a concentração de herbicida em equilíbrio e a concentração sorvida estão na mesma proporção. Isso não irá ocorrer caso o solo contenha uma quantidade restringida de sítios sortivos, apresentando, assim, uma isoterma não-linear em razão de um possível platô de saturação (LIMOUSIN et al., 2007; SILVA et al., 2019).

Analisando-se a isoterma de sorção do triclopyr e a Tabela 3 para o horizonte A, o valor de inclinação do $1/n$ igual a 0,7332 indica que a isoterma se classifica como sendo do tipo L, em que a concentração sorvida diminui à medida que ocorre um aumento da concentração do herbicida em equilíbrio (SILVA et al., 2019). Observa-se uma curva côncava, expressando saturação gradativa do sólido, podendo ou não atingir um platô (LIMOUSIN et al., 2007). A isoterma em questão não atinge nenhum platô, logo, não manifesta, claramente, uma capacidade sortiva limitada.

Johnson et al. (1995) estudou a cinética de sorção do triclopyr em quatro solos (solo de textura argila siltosa nas profundidades de 0 a 4 cm e 58-62 cm e solo de textura argila silte nas profundidades de 0 a 4 cm e 58-62 cm), sendo que os valores de inclinação do $1/n$ variaram de 0,83 a 0,85. Isso indica que à medida que a concentração de triclopyr em equilíbrio aumenta, a concentração do herbicida sorvido diminui, sendo comportamento inato de uma isoterma do tipo L.

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de sorção dos horizontes A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) e seus respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de sorção (Kf), fator de heterogeneidade ($1/n$) e porcentagem de sorção (% sorvida) de um Latossolo Vermelho-Amarelo

Horizonte	R^2	Kf	$1/n$	% sorvida
HA	0,9942	5,2759	0,7332	56,18
HB	0,9984	2,5427	0,9424	40,73
HC	0,9985	2,8600	1,0181	42,03

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

O modelo de Freundlich ajustou-se às isotermas dos três horizontes estudados, sendo os coeficientes de determinação iguais a 0,9942, 0,9984 e 0,9985 para os horizontes A, B e C, respectivamente. Mesmo que esse modelo seja bastante usado para ajuste dos dados, ele não fornece nenhum entendimento acerca dos mecanismos que levam à retenção dos herbicidas (SPOSITO, 2003).

Observa-se na Tabela 3 que os valores de Kf foram 5,2759, 2,5427 e 2,8600 para os horizontes A, B e C, respectivamente. Essa constante representa o quanto o adsorvente é capaz de adsorver sendo que, quanto maior o valor de Kf, maior será a capacidade de adsorção (OLIVEIRA et al., 2018).

Quanto à porcentagem sorvida, os valores foram 56,18, 40,73 e 42,03% para os horizontes A, B e C, respectivamente. Isso indica que o horizonte A foi o que apresentou maior sorção dentre os três horizontes estudados. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de o horizonte A apresentar maior teor de matéria orgânica. Entretanto, quando se compara a sorção entre os horizontes B e C verifica-se maior valor no C, o qual possui menor teor de matéria orgânica. Isto pode ser atribuído ao maior teor de ferro presente neste horizonte (ROUCHAUD et al., 2001). Tal fato pode ser responsável por promover a dessorção observada (Tabela 4) do triclopyr quando na forma molecular.

O teste t de Student bilateral, com um nível de significância de 5%, foi aplicado à cada par das porcentagens sorvidas obtidas para verificar se os valores são estatisticamente diferentes. Os valores obtidos na estatística do teste em cada teste de hipótese são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Testes de hipótese para cada par das porcentagens sorvidas obtidas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e seus respectivos valores obtidos para a estatística de teste (em módulo) e o valor t tabelado (4 graus de liberdade, 5% de nível de significância).

Horizontes comparados	Estatística de teste ($ t_{cal} $)	Valor t tabelado (t_{tab})
HA e HB	27,91	2,78
HA e HC	23,27	2,78
HB e HC	2,29	2,78

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

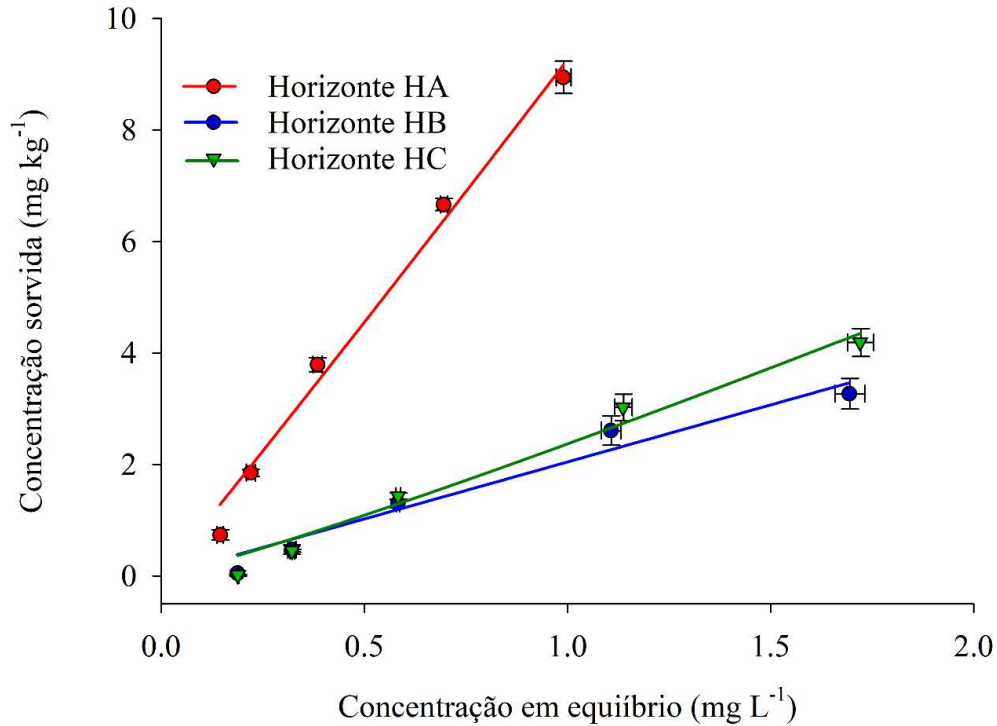
Para que a hipótese nula seja rejeitada, é necessário que o valor da estatística t calculada, em módulo, seja maior do que o valor t tabelado para o número de graus de liberdade e o nível de significância considerado. De maneira oposta, se a estatística t calculada for menor que o valor de t tabelado, deve-se considerar a hipótese nula como conclusão do teste.

As estatísticas de teste obtidas nas comparações entre os horizontes A e B e entre os horizontes A e C se mostraram maiores que o valor tabelado ($|t_{cal}| > t_{tab}$). Portanto, a hipótese nula deve ser rejeitada em favor da hipótese alternativa, ou seja, os valores de porcentagem sorvida obtidos para esses horizontes são estatisticamente diferentes entre si a um nível de significância de 5%.

Por outro lado, a estatística de teste obtida na comparação entre os horizontes B e C foi menor que o valor tabelado ($|t_{cal}| < t_{tab}$). Logo, a hipótese nula não deve ser rejeitada em favor da hipótese alternativa. Sendo assim, os valores de porcentagem sorvida obtidos para esses horizontes são estatisticamente iguais a um nível de significância de 5%.

As isotermas de dessorção do triclopyr nos horizontes A, B e C do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo estão representadas na Figura 9. Na Tabela 5 estão representados os valores de K_{fd} (coeficiente de dessorção), R^2 (coeficiente de determinação), $1/n$ (fator de heterogeneidade), H (histerese) e porcentagem dessorvida.

Figura 9 - Isotermas de dessorção do triclopyr nos horizontes A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo. As barras horizontais e verticais representam o desvio padrão das médias (n=3) de C_e (concentração em equilíbrio) e C_s (concentração no solo), respectivamente. Os símbolos podem cobrir as barras.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

De acordo com os dados da Tabela 5, o modelo de Freundlich ajustou-se às isotermas dos horizontes A, B e C estudados, sendo os coeficientes de determinação iguais a 0,9846, 0,9444 e 0,9677 para os horizontes A, B e C, respectivamente.

Tabela 5: Parâmetros das isotermas de dessorção dos horizontes A (HA) e horizonte C (HC) e seus respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de dessorção (K_{fd}), fator de heterogeneidade ($1/n$), histerese (H) e porcentagem dessorvida (% dessorvida) de um Latossolo Vermelho-Amarelo

Horizonte	R^2	K_{fd}	$1/n$	H	% dessorvida
HA	0,9846	9,2497	1,0249	1,40	18,38
HB	0,9444	2,0407	1,0012	1,06	27,64
HC	0,9677	2,3636	1,1220	1,10	27,74

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Quanto à porcentagem dessorvida, os valores foram 18,38, 27,64 e 27,74% para os horizontes A, B e C, respectivamente. Isso indica que o horizonte A foi o que apresentou dessorção menos significativa dentre os três horizontes estudados. Esse resultado pode estar

relacionado ao fato de que o horizonte A é o que apresenta maior quantidade de matéria orgânica, logo, maior quantidade de sítios sortivos que dificultam o retorno herbicida à solução do solo.

Analisando-se os valores de histerese referentes a cada horizonte do Latossolo Vermelho-Amarelo apresentados na Tabela 5, para o horizonte A (HA) obteve-se o valor de 1,40, para o horizonte B (HB) o valor foi de 1,06 e para o horizonte C (HC), o valor de 1,10. Todos os resultados foram maiores do que um, indicando histerese negativa. Isso aponta que, nos horizontes do solo, o fenômeno de histerese ocorre de maneira menos significativa, havendo a possibilidade de a sorção ser reversível.

Aplicou-se o teste t de Student bilateral, com nível de significância de 5%, à cada par das porcentagens sorvidas obtidas para verificar se os valores são estatisticamente diferentes. Os valores obtidos para a estatística de teste em cada teste de hipótese são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Testes de hipótese para cada par das porcentagens sorvidas obtidas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e seus respectivos valores obtidos para a estatística de teste (em módulo) e o valor t tabelado (4 graus de liberdade, 5% de nível de significância).

Horizontes comparados	Estatística de teste ($ t_{cal} $)	Valor t tabelado (t_{tab})
HA e HB	29,02	2,78
HA e HC	27,30	2,78
HB e HC	0,18	2,78

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Para que a hipótese nula seja rejeitada, é necessário que o valor da estatística t calculada, em módulo, seja maior do que o valor t tabelado para o número de graus de liberdade e o nível de significância considerado. De maneira oposta, se a estatística t calculada for menor que o valor de t tabelado, deve-se considerar a hipótese nula como conclusão do teste.

As estatísticas de teste obtidas nas comparações entre os horizontes A e B e entre os horizontes A e C se mostraram maiores que o valor tabelado ($|t_{cal}| > t_{tab}$). Portanto, a hipótese nula deve ser rejeitada em favor da hipótese alternativa, ou seja, os valores de porcentagem dessorvida obtidos para esses horizontes são estatisticamente diferentes entre si a um nível de significância de 5%.

Por outro lado, a estatística de teste obtida na comparação entre os horizontes B e C foi menor que o valor tabelado ($|t_{cal}| < t_{tab}$). Logo, a hipótese nula não deve ser rejeitada em favor da hipótese alternativa. Sendo assim, os valores de porcentagem dessorvida obtidos para esses horizontes são estatisticamente iguais a um nível de significância de 5%.

4. CONCLUSÃO

Nas condições deste trabalho, conclui-se que o triclopyr é pouco sorvido pelo solo estudado quando comparado a outros herbicidas que apresentam sorção mais significativa, e que a matéria orgânica é o atributo de maior na capacidade em reter o triclopyr. Além disso, o triclopyr sorvido pela matriz do solo poderá retornar à solução do solo, ficando disponível para ser absorvido pelas raízes das plantas ou ser lixiviado para camadas inferiores do perfil do solo. Maior dessorção, em termos relativos, ocorrerá nos horizontes com menores teores de matéria orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ASSIS, E. C.; SILVA, A. A.; BARBOSA, L. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; D'ANTONINO, L.; CRUZ, L. S. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, v. 2, n. 4, p. 893-899, 2011.
- BARRIUSO, E.; LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C.; DOWDY, R. H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, n. 6, p. 1632-1638, nov. 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x>. Acesso em: 11 dez. 2020.
- BUKUN, B.; SHANER, D. L.; NISSEN, S. J.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Comparison of the interactions of aminopyralid vs. clopyralid with soil. **Weed science**, v. 58, n. 4, p. 473-477, 2010
- CARA, I. G.; RUSU, B. G.; RAUS, L.; JITAREANU, G. Sorption potential of alkaline treated straw and a soil for sulfonylurea herbicide removal from aqueous solutions: An environmental management strategy. **Chemosphere**, Oxford, v. 186, p. 360-366, 2017.
- CELIS, R.; KOSKINEN, W. C. An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Barking, v. 47, n. 2, p. 782-790, 1999.
- D'ANTONINO, L.; FRANÇA, A. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, L. R.; SILVA, G. R. Crescimento de plantas de café em solos com resíduos de picloram. **Planta Daninha**, v. 30, p. 193-200, 2012.
- DE OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. *In*: DE OLIVEIRA JR, R. S. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Editora Omnipax, 2011, cap. 11, p. 263-304.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Brasil). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Solos, 2018. 356p.

FERNANDEZ-BAYO, J. D.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils from southern Europe using various kinetic models. **Journal of agricultural and food chemistry**, Washington, v. 56, n. 13, p. 5266-5272, 2008.

GERSH, Z. An update on the K_{oc} concept in regard to regional scale management. **Crop Protection**. v. 19, p. 643-648, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (Brasil). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 2018, 28p.

JOHNSON, W. G.; LAVY, T. L.; GBUR, E. E. Sorption, mobility and degradation of triclopyr and 2, 4-D on four soils. **Weed Science**, v. 43, n. 4, p. 678-684, 1995

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, p. 149-217, 2006.

LAZIĆ, S.; ŠUNJKA, D.; ČABILOVSKI, R.; VUKOVIĆ, S.; MANOJLOVIĆ, M. Determination of sulfonylurea herbicide residues in agricultural soil. *In*: International Conference on Environmental Science and Technology, 15, 2017, Rhodes. **Resumos**.

LAZIĆ, S.; ŠUNJKA, D.; MESELDŽIJA, M.; DUDIĆ, M.; VUKOVIĆ, S.; BOŠKOVIĆ, D. Method for the determination of triclopyr residues in soil. **Proceedings of the International Symposium on Analytical and Environmental Problems**, Szeged, 2020, p. 458-460, mar. 2020. International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 25, 2019.

LI, H.; SHENG, G.; TEPPEN, B. J.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. A. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.

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

MENDES, F. K.; DE SOUSA, N. R.; SOARES, B. M.; VIANA, G. D.; DE SOUZA, J. A. Sorption and desorption studies of herbicides in the soil by nacth equilibrium and stirred flow methods. *In*: MENDES, F. K. **Radioisotopes in Weed Research**. Curitiba: Editora Omnipax, 2021, cap. 2, p. 17-60.

OBENSHAIN, K. R.; METCALF, M. C.; ABDELGHANI, A. A.; REGENS, J. L.; HODGES, D. G.; SWALM, C. M. Spatial analysis of herbicide decay rates in Louisiana. **Environmental monitoring and assessment**, v. 48, n. 3, p. 307-316, 1997.

OECD. **Guideline 106**. Adsorption desorption using a batch equilibrium method, 2000. Paris: OECD

OLIVEIRA, F. M. D.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. D. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.

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

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Adsorption of acidic pesticides 2, 4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005.

Pesticide Properties DataBase (PPDB). **List of pesticides**. University of Hertfordshire, 2020. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>. Acesso em: 22 jan. 2021.

RIGI, M. R.; FARAHBAKHS, M.; REZAEI, K. Adsorption and Desorption Behavior of Herbicide Metribuzin in Different Soils of Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 777-787, 2015.

ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; EELLEN, H.; BULCKE, R. Mobility and adsorption of the triketone herbicide mesotrione in the soil of corn crops. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 79, n. 3-4, 211-222, 2001.

SADEGH-ZADEH, F.; ABD WAHID, S.; JALILI, B. Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. **Advances in Environmental Technology**, v. 3, n. 2, p. 119-132, 2017

SANCHEZ, F. G.; DIAZ, A. N.; HERRERA, R. G.; SAN JOSE, L. P. Development and characterisation of an immunoaffinity chromatographic column for the on-line determination of the pesticide triclopyr. **Talanta**, Londres, v. 71, n. 3, p. 1411-1416, 2007

SCHREIBER, F.; SCHERNER, A.; ANDRES, A.; CONCENÇO, G.; CEOLIN, W. C.; MARTINS, M. B. Experimental methods to evaluate herbicides behavior in soil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 17, n. 1, p. 71-85, 2018

SILVA, A.A.; d'ANTONINI, L., PEREIRA, G.A. M. Dinâmica de Herbicidas no Solo. In: ZAMBOLIM, L. In: **O que Engenheiros Agrônomos devem saber para orientar corretamente o uso de produtos fitossanitários**. Universidade Federal de Viçosa MG: Suprema, 2019. p.463-538

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, NY, USA: Oxford University Press, 2003. 329 p.

SCHREIBER, F.; SCHERNER, A.; ANDRES, A.; CONCENÇO, G.; CEOLIN, W. C.; MARTINS, M. B. Experimental methods to evaluate herbicides behavior in soil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 17, n. 1, p. 71-85, 2018.

TEIXEIRA, M. F. F; SILVA, A. A; NASCIMENTO, M. A; VIEIRA, L. S; TEIXEIRA, T. P. M; SOUZA, M. F. Effects of adding organic matter to a red-yellow latosol in the sorption and desorption of tebuthiuron. **Planta Daninha**, v. 36, p. 1-8, 2018.

MEIA-VIDA DO TRICLOPYR EM AMOSTRAS DE SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

RESUMO

Os herbicidas são moléculas químicas utilizadas para o controle de plantas daninhas, sendo o triclopyr (ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético) muito utilizado no Brasil para o controle de plantas daninhas eudicotiledôneas anuais e perenes infestantes de pastagens, jardins, gramados, arroz e na dessecação em pré-semeadura de culturas como soja, milho e algodão. Após aplicação, o triclopyr pode sofrer processos de sorção e lixiviação, por apresentar baixa retenção aos colóides do solo e estar suscetível a atingir horizontes mais profundos. Outro processo é a degradação, que pode alterar-se longo do perfil do solo. O triclopyr pode ainda, deixar resíduos no solo capazes de intoxicar espécies sensíveis semeadas após aplicação. Nesse contexto, objetivou-se no presente trabalho estimar a meia-vida do triclopyr em diferentes amostras de solos agrícolas e ao longo do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. O triclopyr foi aplicado (720 g ha^{-1}) em vasos com capacidade de 3,2 L simulando situação de campo. Os vasos foram deixados ao ar livre e as amostras de solo coletas em datas pré-determinadas. Para extração e quantificação do triclopyr nos solos, utilizou-se a técnica de Extração Sólido-Líquido (ESL) e a quantificação foi realizada por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE. A metodologia adotada no estudo mostrou-se seletivo, eficiente, preciso e exato, permitindo determinar a meia-vida do triclopyr nos substratos. Ao longo do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo, para o horizonte HA o tempo de meia-vida estimado foi de 47 dias, e para os horizontes HB e HC foi maior de 100 dias. Para os solos agricultáveis, o tempo de meia-vida estimado para os Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 apresentaram valores de 24 e 45 dias, respectivamente; enquanto que o Argissolo Vermelho-Amarelo apresentou tempo de meia-vida maior do que 100 dias. Conclui-se que os solos com maior teor de matéria orgânica apresentaram menor tempo de meia-vida, o que mostra a relação entre a aceleração da degradação do herbicida conforme há um aumento da atividade microbiana.

Palavras-chave: Herbicida. Degradação. Extração sólido-líquido. CLAE.

TRICLOPYR HALF-LIFE IN SOIL SAMPLES WITH DIFFERENT ATTRIBUTES

ABSTRACT

Herbicides are chemical molecules used for weed control, triclopyr ([[(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) oxy] acetic acid) is widely used in Brazil for the control of annual eudicotyledonean weeds and perennial weeds of pastures, gardens, lawns, rice and desiccation in pre-sowing crops such as soybean, corn and cotton. After application, triclopyr may undergo sorption and leaching processes, because it has low retention to soil colloids and is susceptible to reaching deeper horizons. Another process is degradation, which can change over the soil profile. Triclopyr can also leave residues in the soil capable of intoxicating sensitive species sowed after application. In this context, the objective of this study was to estimate the half-life of triclopyr in different samples of agricultural soils and along the profile of a Yellow Red Oxisol. Triclopyr was applied (720 g ha^{-1}) in vessels with a capacity of 3.2 L simulating field situation. The vessels were left in open air and soil samples were collected on predetermined dates. For extraction and quantification of triclopyr in soils, the Solid-Liquid Extraction (ESL) technique was used and quantification was performed by means of High Efficiency Liquid Chromatography - HPLC. The methodology adopted in the study proved to be selective, efficient, accurate and accurate, allowing to determine the half-life of triclopyr in the substrates. Along the profile of the Yellow Red Oxisol, for the HA horizon the estimated half-life time was 47 days, and for the HB and HC horizons it was greater than 100 days. For the agricultural soils, the estimated half-life time for the Yellow Red Oxisol 1 and 2 presented values of 24 and 45 days, respectively; while the Yellow Red Argisol had a half-life time longer than 100 days. It was concluded that the soils with higher organic matter content presented a shorter half-life time, which shows the relationship between the acceleration of herbicide degradation as there is an increase in microbial activity.

Keywords: Herbicide. Degradation. Solid-liquid extraction. HPLC.

1. INTRODUÇÃO

Herbicidas são moléculas químicas utilizadas para o controle de plantas, que em determinadas situações, interferem de modo negativo com os objetivos do homem. Dentre estes compostos se destacam o triclopyr (ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil) oxi] acético), herbicida utilizado no Brasil para controlar plantas daninhas eudicotiledôneas anuais e perenes infestantes de pastagens, jardins, gramados e culturas de arroz (JORDAN et al., 1998; SANCHEZ et al., 2007). Atualmente, além desse uso já tradicional, o triclopyr está sendo muito utilizado para a dessecação de biótipos de plantas daninhas que já apresentam resistência aos herbicidas normalmente utilizados para este fim (GOSSLER et al., 2015; POLITO et al., 2020).

Quando os herbicidas atingem o solo, inicia-se o processo de redistribuição e degradação dos herbicidas aplicados (BUNDT et al., 2015). Este processo pode ocorrer em um período curto para algumas moléculas simples e não persistentes, ou durar por meses ou anos para compostos altamente persistentes (VIVIAN et al, 2006). O tempo de permanência dessas moléculas no ambiente depende, entre outros fatores, da capacidade de sorção do solo, da dinâmica do fluxo hídrico e do transporte de solutos, além da sua taxa de degradação, a qual está relacionada à atividade microbológica, biodisponibilidade e recalcitrância do herbicida (SILVA et al., 2007).

Diversos produtos podem ficar suscetíveis à infiltração de água e escoar para áreas subterrâneas. Ademais, agrotóxicos que apresentam baixa taxa de degradação têm uma maior possibilidade de causar contaminação das águas (BAGLIERI et al., 2013).

Um dos estudos para analisar o comportamento do herbicida no solo é a meia-vida ($t_{1/2}$), que pode ser definida como o tempo necessário para que 50% do herbicida seja degradado no solo, sendo considerado critério fundamental para estudo de persistência (SAMGHANI e HOSSEINFATEMI, 2016). A meia-vida é um processo que pode variar entre dias, meses ou, até mesmo, anos. Outros fatores que também influenciam são o clima, temperatura e o solo que está sendo trabalhado. Herbicidas que persistem no solo por muito meses ou anos após sua aplicação, podem gerar consequências negativas ambiental e agronomicamente (SCHOENAU et al., 2005). Tal fato mostra que o potencial de injúria que pode causar danos a culturas de sucessão devido ao efeito residual do herbicida, é determinado pelo tempo que o produto fica presente no solo e a sensibilidade que a cultura apresenta quanto ao produto químico (HARTZLER et al., 1989).

A persistência do herbicida no solo é um processo que depende da dissipação, evaporação, lixiviação, escoamento superficial, absorção pelas plantas e da taxa de degradação

química, física e biológica da molécula do produto (SILVA, 2007). Os herbicidas mais persistentes no solo são mais propícios de contaminar águas subterrâneas, pois, geralmente, eles são mais adsorvidos e ficam menos disponíveis para degradação microbiológica. Com isso, são gradativamente liberados para a solução do solo (DE OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

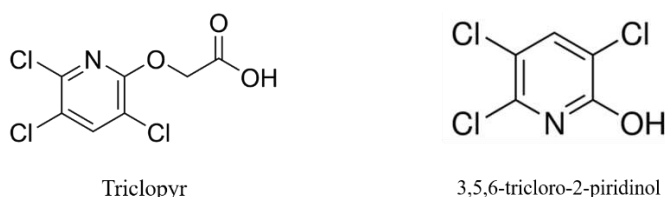
A degradação é um processo de grande significância na diminuição da quantidade de resíduos dos defensivos agrícolas no solo (LOPES e ALBUQUERQUE, 2018; TROVATO, 2019), que podem prejudicar não apenas o meio ambiente, como, também, a saúde humana (KIM et al., 2017). No processo de degradação, a molécula do herbicida é quebrada e sua estrutura é transformada, de forma biótica ou abiótica, fazendo com que essas moléculas apresentem, em grande parte, uma menor toxicidade que as originais (FENNER et al., 2013).

A biodegradação por meio de microrganismos é a via mais significativa para a degradação dos herbicidas no solo (FENNER et al., 2013), pois o solo desempenha um papel de escudo impedido a fotodegradação por luz UV e luz solar (GHOSH E SINGH, 2009). Devido ao aumento da atividade biológica, as taxas de decomposição de herbicidas aumentam como resultado do alto teor de matéria orgânica no solo (PICTON e FARENHORST, 2004), maior temperatura do solo (VEEH et al., 1996; CASTILLO e TORSTENSSON, 2007) e maior umidade do solo (HULTGREN et al., 2002; CASTILLO e TORSTENSSON, 2007).

A degradação dos herbicidas, podendo ser ela microbiológica ou química, é um mecanismo relevante que pode reduzir a persistência, a atividade e mobilidade do produto ao longo do perfil do solo. A taxa de degradação pode variar de acordo com a estrutura da molécula, e sofrer influência, também, de fatores como clima e solo. Os fatores ambientais podem modificar tanto a densidade populacional de microrganismos quanto seu poder de biodegradação (DE OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

Diversos fatores podem causar a degradação do triclopyr, como, por exemplo, luz solar, metabolismo microbiano e hidrólise. A formulação ácida do triclopyr liga-se bem ao solo, logo, não apresentam boa mobilidade no ambiente (TAYEB et al., 2017). A fotólise é o principal meio de degradação do triclopyr quando em soluções aquosas. Porém, vários estudos laboratoriais e de campo mostraram que, na maior parte das condições estudadas, o triclopyr é um herbicida relativamente estável, sendo a biodegradação a principal via de dissipação no solo (BAGLIERI et al., 2013; NORRIS et al., 1987). O principal produto gerado na degradação do triclopyr é o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (WATANABE et al., 2002) (Figura 1).

Figura 1 - Estruturas químicas do triclopyr e do 3,5,6-tricloro-2-piridinol.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

É necessário conhecer o comportamento do herbicida ao longo do perfil do solo. Eles podem ser lixiviados à maiores profundidades, sofrer escoamento superficial, atingir lençóis freáticos e causar graves problemas ambientais. Da mesma maneira, é fundamental que sejam realizados estudos referentes aos impactos ambientais causados pelos herbicidas em solos de agricultura intensiva (SPADOTTO et al., 2009).

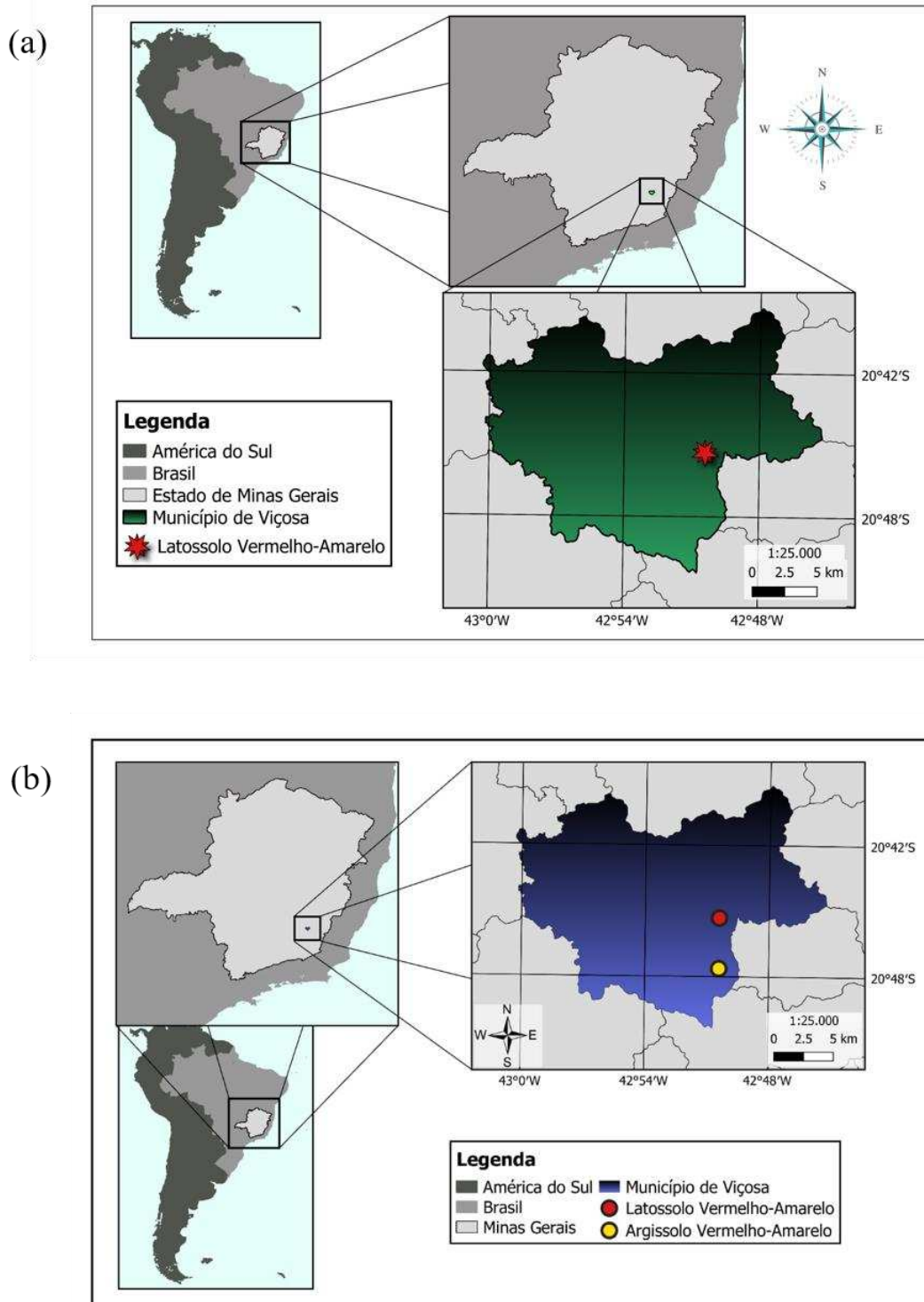
Os efeitos que os resíduos de triclopyr podem causar nas germinações subsequentes de espécies de plantas são preocupantes (NORRIS et al., 1987), sendo necessárias mais informações acerca do comportamento desse herbicida no solo. Dessa forma, esta pesquisa teve por objetivo analisar e quantificar a meia-vida do triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e dos solos Latossolo Vermelho-Amarelo 1, Latossolo Vermelho-Amarelo 2 e Argissolo Vermelho-Amarelo. Para isso, foi realizada a validação da técnica de extração sólido-líquido e a utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para detecção e quantificação do triclopyr.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras de solo

As amostras dos solos foram coletadas na região de Viçosa-MG, no campo experimental do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Figura 2), em área sem histórico de aplicação de herbicidas. Para realizar as coletas foi feito um corte no perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo de tal modo que fosse possível coletar as amostras no horizonte A (HA), horizonte B (HB) e no horizonte C (HC). As amostras dos outros solos utilizados nos experimentos (Latossolo Vermelho-Amarelo 1, Latossolo Vermelho-Amarelo 2 e Argissolo Vermelho-Amarelo) foram coletadas nas camadas superficiais. A seguir estas amostras do solo foram caracterizadas física e quimicamente (Tabela 1).

Figura 2 - Localização (a) dos horizontes A, B e C do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) utilizado em um dos experimentos e (b) dos Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 e Argissolo utilizados em outro experimento coletados no Município de Viçosa - MG.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas das amostras de solo nos horizontes A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (Latossolo 1), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (Latossolo 2) e Argissolo Vermelho-Amarelo (Argissolo).

Análises químicas do solo									
Solo	pH	K	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	Mn	Fe	MO
	-----mg/dm ³ -----			-----cmol _c /dm ³ -----			--mg/dm ³ --		dag/kg
HA	4,89	85	1,6	1,62	0,95	4,8	33,9	59,9	3,72
HB	4,84	5	1,9	0,58	0,18	1,7	4,0	26,0	0,13
HC	4,84	4	2,7	0,27	0,03	3,3	4,3	44,4	0,00
Latossolo 1	5,64	203	5,3	2,50	0,82	4,8	-	-	3,36
Latossolo 2	5,51	103	1,7	1,95	0,59	2,9	87,4	100,0	1,71
Argissolo	4,88	4	1,0	0,27	0,06	2,3	4,0	21,4	0,66
Análises físicas do solo									
Solo	Areia grossa		Areia fina		Silte		Argila		
	-----%-----								
HA	20,0		17,3		8,2		54,5		
HB	3,0		12,6		8,5		75,9		
HC	1,7		10,9		77,2		10,2		
Latossolo 1	20,6		15,3		10,4		53,7		
Latossolo 2	28,0		17,1		6,4		48,5		
Argissolo	10,9		14,8		3,2		71,1		

K: potássio; P: fósforo; Ca²⁺: cálcio; Mg²⁺: magnésio; (H+Al): acidez potencial (soma do Al³⁺ e H⁺); Mn: manganês; Fe: ferro; MO: matéria orgânica

Fonte: Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante. Departamento de Solos – Universidade Federal de Viçosa.

O horizonte A foi coletado em uma profundidade de 0 a 5 centímetros na superfície. O horizonte B foi coletado em uma profundidade de 5 a 20 centímetros depois da faixa de transição que separa os horizontes A e B. E o horizonte C foi coletado, também, em uma profundidade de 20 centímetros após a faixa que separa os horizontes B e C. Os Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 e o Argissolo foram coletados na camada superficial de 0 a 5 centímetros. Os solos foram secos ao ar livre e, em seguida, peneirados em malha de 5 mm. As análises físico-químicas e texturais dos solos estudados foram feitas no Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Para a realização do estudo de meia-vida do triclopyr, foram realizadas várias etapas como aplicação do herbicida, coletas das amostras em datas pré-determinadas e armazenamento em freezer.

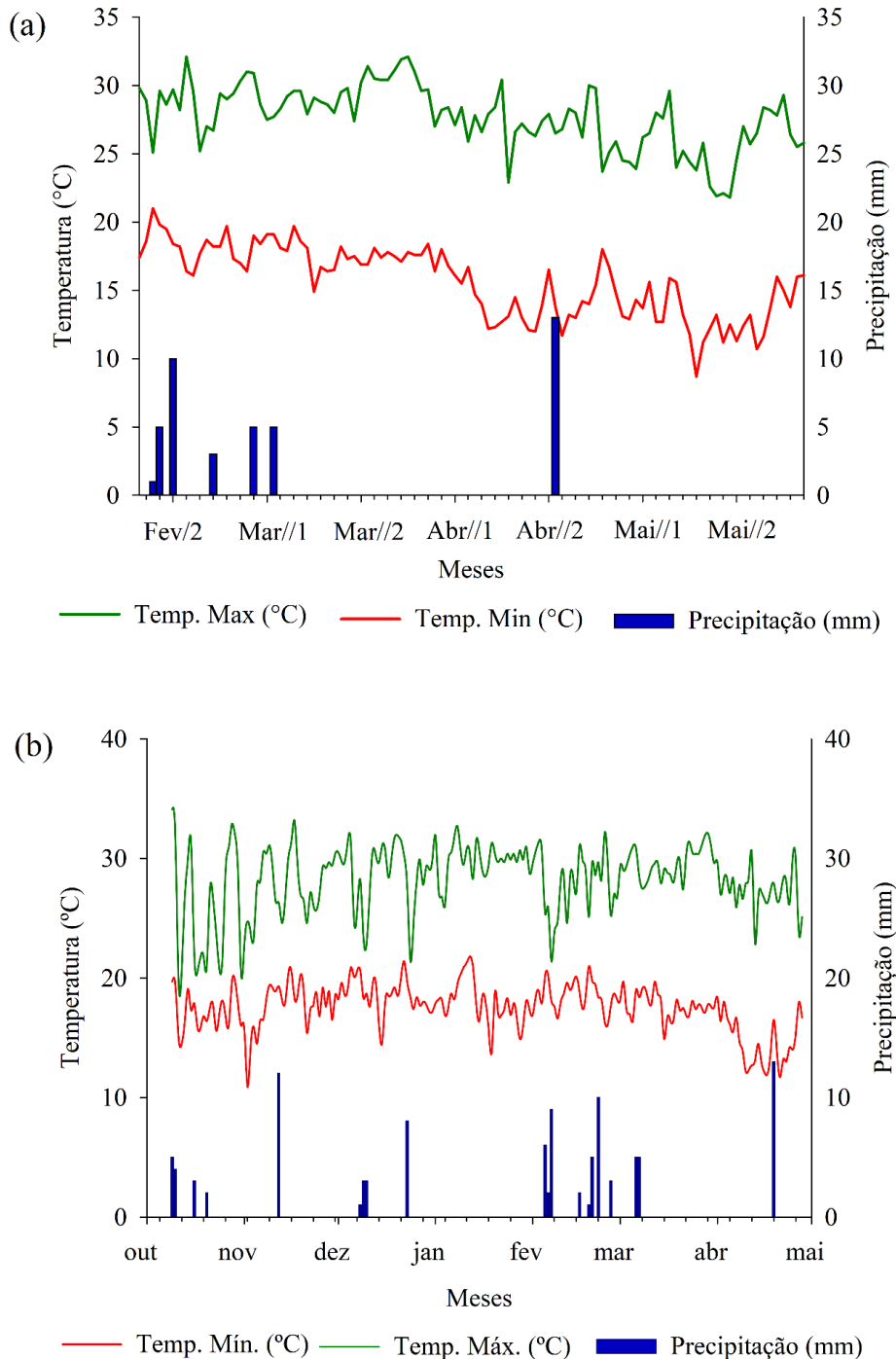
2.2 Preparo de solos, aplicação do triclopyr, coleta e conservação

Foram realizados dois experimentos. O primeiro experimento foi instalado no dia 9 de outubro de 2020, num esquema fatorial de 3 x 10, sendo o primeiro fator referente aos três horizontes do LVA e o segundo correspondente à quantidade de épocas de coleta que seriam realizadas após a aplicação do herbicida (DAA). Foram utilizados vasos com capacidade de 3,2 L, sendo que, em cada um deles foi colocado um saco plástico. Os vasos foram, então, preenchidos com o solo e em seguida, foi feita a aplicação (720 g ha^{-1}) do produto comercial GARLON 480BR no solo, simulando situação de campo. Para este procedimento foi usado um pulverizador pressurizado a CO_2 equipado com dois bicos TT 11002, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 2 bar e volume de calda de 170 L ha^{-1} . Os vasos foram deixados ao ar livre durante 200 dias, sendo as amostras de solo coletadas aos 0, 5, 10, 15, 25, 40, 60, 101, 152 e 200 dias após aplicação (DAA) do triclopyr.

O segundo experimento foi instalado no dia 17 de fevereiro de 2021, num esquema fatorial 3 x 10, sendo o primeiro fator referente aos solos (Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo) e o segundo referente à quantidade de épocas de coleta que seriam realizadas após a aplicação do herbicida (DAA). As condições de aplicação foram as mesmas do experimento de persistência. Os vasos foram deixados ao ar livre durante 100 dias, sendo as amostras de solo coletadas aos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80 e 100 dias após aplicação (DAA) do triclopyr.

No momento das coletas, os solos foram homogeneizados e as amostras foram armazenadas em potes previamente identificados e levadas a congelamento a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ em freezer até dia da análise. Na Figura 3 estão representados os dados de temperatura e precipitação coletados (INMETRO, 2018) durante os experimentos.

Figura 3 - Precipitação (mm), temperatura máxima e temperatura mínima (°C) registrados em Viçosa-MG no (a) período de instalação do segundo experimento no período de fevereiro à maio de 2021 e (b) do primeiro experimento no período de outubro de 2020 à maio de 2021.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

2.3 Condições cromatográficas

Para identificação e quantificação do triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo, foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: fase móvel composta por acetonitrila:água acidificada 0,01% ácido

fosfórico (50:50, v/v), apresentando boa resolução; volume de injeção de 40 μL , fluxo de 1,0 mL min^{-1} e temperatura do forno da coluna de 30 $^{\circ}\text{C}$. O tempo de retenção (t_R) referente ao herbicida triclopyr foi de 10,3 minutos, porém, o tempo de corrida utilizado foi de 14 minutos, pois ao final da saída do composto de interesse eram eluídos os co-extrativos da matriz do solo.

2.4 Seleção do método de extração

Algumas metodologias foram testadas para extração do triclopyr dos solos. A primeira é descrita por Banglieri et al. (2013), em que foi utilizada a Extração Sólido-Líquido (ESL) com 10,00 mL acetato de etila para extração do triclopyr, sendo que, a mesma metodologia foi testada com acetonitrila. O método consistia em adicionar 10,00 mL da solução extratora (acetonitrila e acetato de etila) em tubos Falcon contendo 4,0000 g de solo. As amostras foram deixadas em recipiente aberto por 2 horas. Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação rotativa durante 30 minutos e levados à centrífuga de marca KASVI a 3500 rpm (1372 G-force) durante 7 minutos. O sobrenadante foi coletado e filtrado em 1,000 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Uma alíquota de 1,50 mL foi colocada em vial (frasco de análise) para ser analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Um segundo método foi proposto por Ramírez et al. (2018), utilizando a técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) em que a solução extratora (acetonitrila:acetato de etila na proporção de 6,50:1,50 mL e 4,0 mL de água Milli-Q com pH ajustado para 8) foi adicionada em tubos contendo 4,0000 g de solo. As amostras foram agitadas em vórtex durante 3 minutos e levadas à refrigeração a -20°C por 3 horas em freezer. Em seguida, o sobrenadante foi retirado, filtrado em sulfato de sódio (Na_2SO_4) e evaporado em evaporador rotativo à 40 $^{\circ}\text{C}$ a 75 rpm. O analito foi recuperado com 2,0 mL de acetonitrila e colocado em vial para análise em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A metodologia proposta por Assis et al. (2011) também foi testada, em que se utilizou 20,00 mL de solução de KCl 0,5 mol L^{-1} como solução extratora. O método consistiu em adicionar 20,00 mL de KCl 0,5 mol L^{-1} em tubos Falcon contendo 4,0000 g de solo, sendo os tubos, então, agitados em vórtex por 1 minuto, e o pH ajustado para valores entre 7 e 7,5 em pHmetro de marca Digimed utilizando-se KOH 0,1 mol L^{-1} e HCl 0,1 mol L^{-1} . Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação rotativa durante 1 hora e levados à centrífuga de marca KASVI a 3500 rpm (1372 G-force) durante 7 minutos. Posteriormente, utilizando-se uma pipeta volumétrica, foram retirados 2,00 mL do sobrenadante, o qual foi filtrado em filtro Millipore com membrana PTFE 0,45 μm e colocado em vial (frasco de análise) para ser analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O método foi utilizado para determinação

do triclopyr nos horizontes B e C e Argissolo. Foi realizado ajuste de pH nas amostras para os valores entre 7,0 e 7,5.

Outro método avaliado foi descrito por Piratoba (2019) (com adaptações), em que foi utilizada como solução extratora uma mistura de metanol:acetonitrila:água (MeOH:ACN:H₂O) na proporção 30:30:40 (v/v). Ele consistiu em adicionar 12,00 mL de solução extratora preparada com metanol:acetonitrila:água na proporção de 30:30:40 (v/v) em tubos Falcon contendo 4,0000 g de solo, sendo os tubos, então, agitados em vórtex por 1 minuto, e o pH ajustado para valores entre 7 e 7,5 em pHmetro de marca Digimed utilizando-se KOH e HCl, ambos de concentração 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação rotativa durante 1 hora e levados à centrífuga de marca KASVI a 3500 rpm (1372 G-force) durante 7 minutos. Posteriormente, utilizando-se uma pipeta volumétrica, foram retirados 2,00 mL do sobrenadante, o qual foi filtrado em filtro Millipore com membrana PTFE 0,45 µm e colocado em vial para, então, ser analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O método foi utilizado para determinação do triclopyr no horizonte A e nos Latossolos 1 e 2. Foi feito ajuste de pH nas amostras para valores entre 7,0 e 7,5.

2.5 Condições cromatográficas

A quantificação do triclopyr foi realizada utilizando-se um instrumento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE (modelo LC20AT, 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., 5µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas estabelecidas foram: fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01% de ácido ortofosfórico) em uma proporção de 50:50, volume de injeção de 40 µL, fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e temperatura do forno da coluna de 30 °C.

2.6 Validação do Método Extração Sólido-Líquido (ESL)

A validação do método otimizado foi avaliada para as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, de acordo com os critérios de avaliação do INMETRO (2018) e ANVISA (2017).

2.6.1 Seletividade

A avaliação da seletividade foi feita por meio da comparação entre cromatogramas referentes ao extrato da matriz (solo) com e sem o analito de interesse (herbicida). Além disso,

analisou-se a presença de co-extrativos da amostra no tempo de retenção do herbicida, sendo que eles podem interferir no sinal e comprometer o resultado.

2.6.2 Linearidade

A linearidade do método foi determinada a partir da preparação de curvas analíticas para cada solo, sendo que as amostras foram fortificadas com diferentes concentrações do herbicida triclopyr (variando de 0,025 a 2,50 mg kg⁻¹). Para isso, foi aplicado o método ESL otimizado e as amostras foram injetadas em CLAE.

Após as análises cromatográficas e obtenção das curvas analíticas, a linearidade foi avaliada analisando-se a regressão linear, a representação gráfica da área em função das concentrações do analito, o gráfico de dispersão dos resíduos e o coeficiente de determinação (R²).

2.6.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

A avaliação dos limites de detecção e quantificação foi feita baseada na curva analítica. Segundo o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia), para o cálculo de quantificação, quando o sinal do branco não é gerado ou quando é muito pequeno, calcula-se o desvio padrão “s” do menor nível da curva analítica.

O limite de detecção foi encontrado por meio da fórmula:

$$LD = \frac{3,3 \times s}{a} \quad (\text{Equação 1})$$

Já o limite de quantificação foi encontrado por meio de:

$$LQ = \frac{10 \times s}{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

s: desvio padrão dos sinais da menor concentração da curva analítica;

a: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

2.6.4 Exatidão

A exatidão foi avaliada por meio da comparação entre uma concentração conhecida e um resultado do método estudado, como estudos de recuperação. Para isso, foram preparadas soluções com três diferentes níveis de concentração (0,50; 1,50 e 2,50 mg kg⁻¹), foi aplicado o método ESL otimizado e as amostras foram injetadas em CLAE.

2.6.5 Precisão

A precisão é estimada pela proximidade dos resultados encontrados. Ela pode se expressar de três maneiras: repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. Para o ensaio da repetibilidade, as amostras do solo foram fortificadas com três diferentes níveis de concentração do triclopyr (0,50; 1,50; 2,50 mg kg⁻¹), e submetidas ao método ESL. Após injeção em CLAE e obtenção dos dados, calculou-se o desvio padrão relativo (DPR), expresso em porcentagem (%) da seguinte forma:

$$\text{DPR} = \frac{\text{DP}}{\text{CMD}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

DP: desvio padrão das concentrações obtidas;

CMD: concentração média determinada.

O ensaio de repetibilidade é realizado utilizando-se uma mesma amostra que são submetidas a condições idênticas, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, no mesmo instrumento e intervalos de tempos pequenos (SANTOS, 2019).

2.7 Determinação da meia-vida do triclopyr

As amostras de solo coletadas nas épocas pré-determinadas foram submetidas ao método ESL proposto e analisadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Com os dados obtidos, calculou-se a meia-vida do herbicida triclopyr utilizando o modelo exponencial de decaimento com dois parâmetros (Equação 4):

$$C_{t^{1/2}} = C_o \times e^{-kt} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

C_t: concentração no tempo (t^{1/2});

C_o: concentração inicial;

k: constante de degradação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Adaptação do Método de Extração Sólido Líquido (ESL) para determinação do triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, no Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo

Para determinação do triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, e nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo 1 e 2 e Argissolo Vermelho-Amarelo, o método ESL foi otimizado baseado nos métodos propostos por Assis et al. (2011) e Piratoba (2019).

O método proposto por Assis et al. (2011) foi utilizado para determinação do triclopyr nos horizontes B e C e no Argissolo. Para o horizonte B (HB), a porcentagem de recuperação do triclopyr foi de 101% sem ajuste de pH e de 104% com ajuste de pH. Para o horizonte C (HC), a porcentagem de recuperação do triclopyr foi de 104% com ajuste de pH e de 106%.

Para determinação do triclopyr no horizonte A, Latossolo 1 e Latossolo 2, foi realizado o método proposto por Piratoba (2019) com adaptações. Para o horizonte A (HA), a porcentagem de recuperação do triclopyr foi de 71,36% sem ajuste de pH e de 82,3% com ajuste de pH.

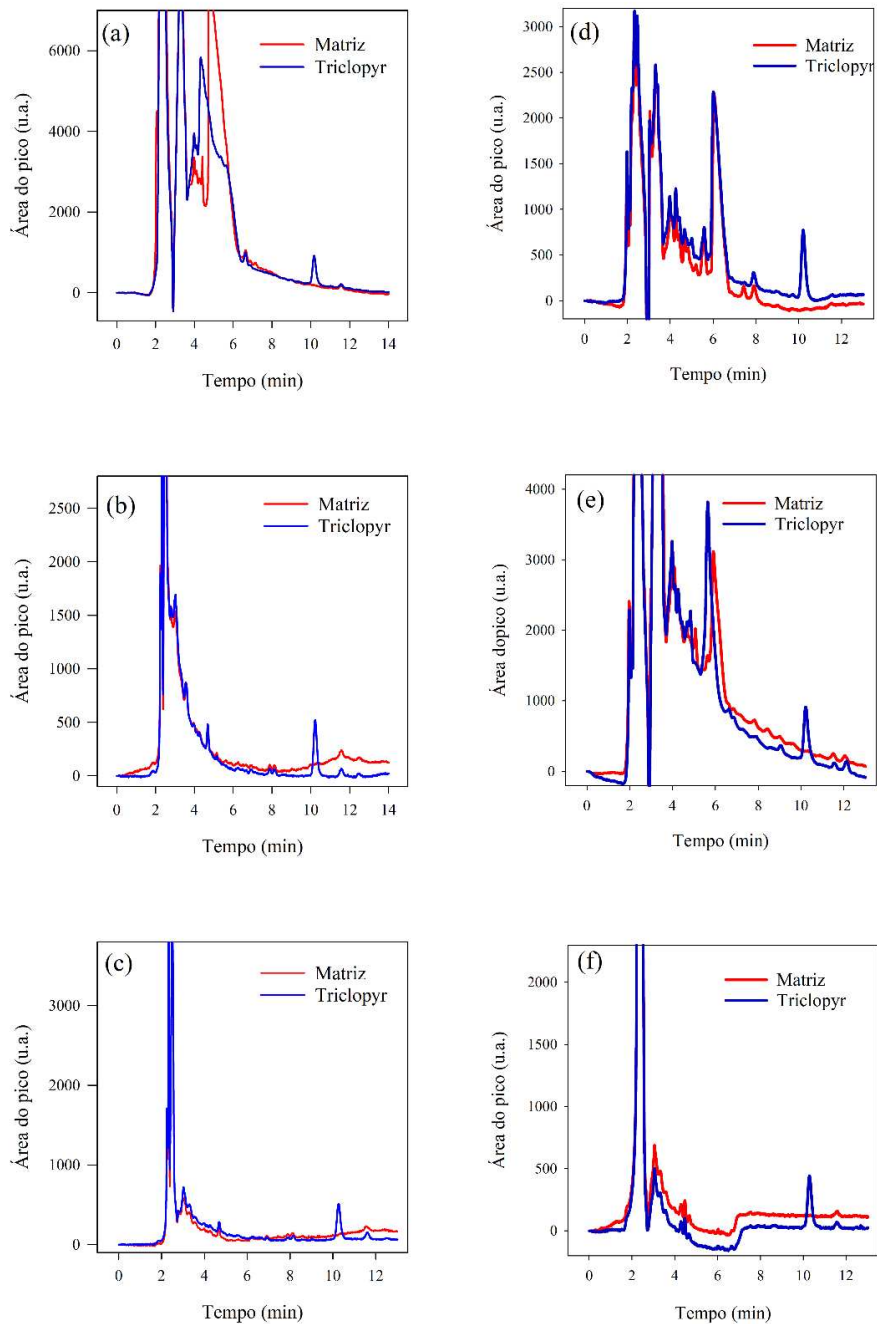
3.2 Validação

3.2.1 Seletividade

Na Figura 4 estão representados os cromatogramas contendo os picos cromatográficos sobrepostos após aplicação da técnica ESL, proposta para as amostras dos horizontes do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Um dos cromatogramas refere-se à matriz (solo) sem o triclopyr e o outro refere-se à matriz fortificada.

O método proposto mostrou-se seletivo para o herbicida estudado nos horizontes A, B e C, no Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo, uma vez que, no pico referente ao triclopyr ($t_R = 10,3$ minutos) não houveram interferentes da matriz do solo.

Figura 4 - Cromatogramas referentes aos extratos da matriz dos horizontes (a) A, (b) B e (c) C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, (d) Latossolo 1, (e) Latossolo 2 e (f) Argissolo, e da solução padrão triclopyr. A extração do horizonte A foi realizada utilizando-se a solução extratora MeOH:ACN:H₂O na proporção 30:30:40 e para os horizontes B e C, foi realizada utilizando-se solução extratora KCl 0,5 mol L⁻¹. Extratos da matriz dos horizontes estão grafados em vermelho e da solução padrão de triclopyr em azul.



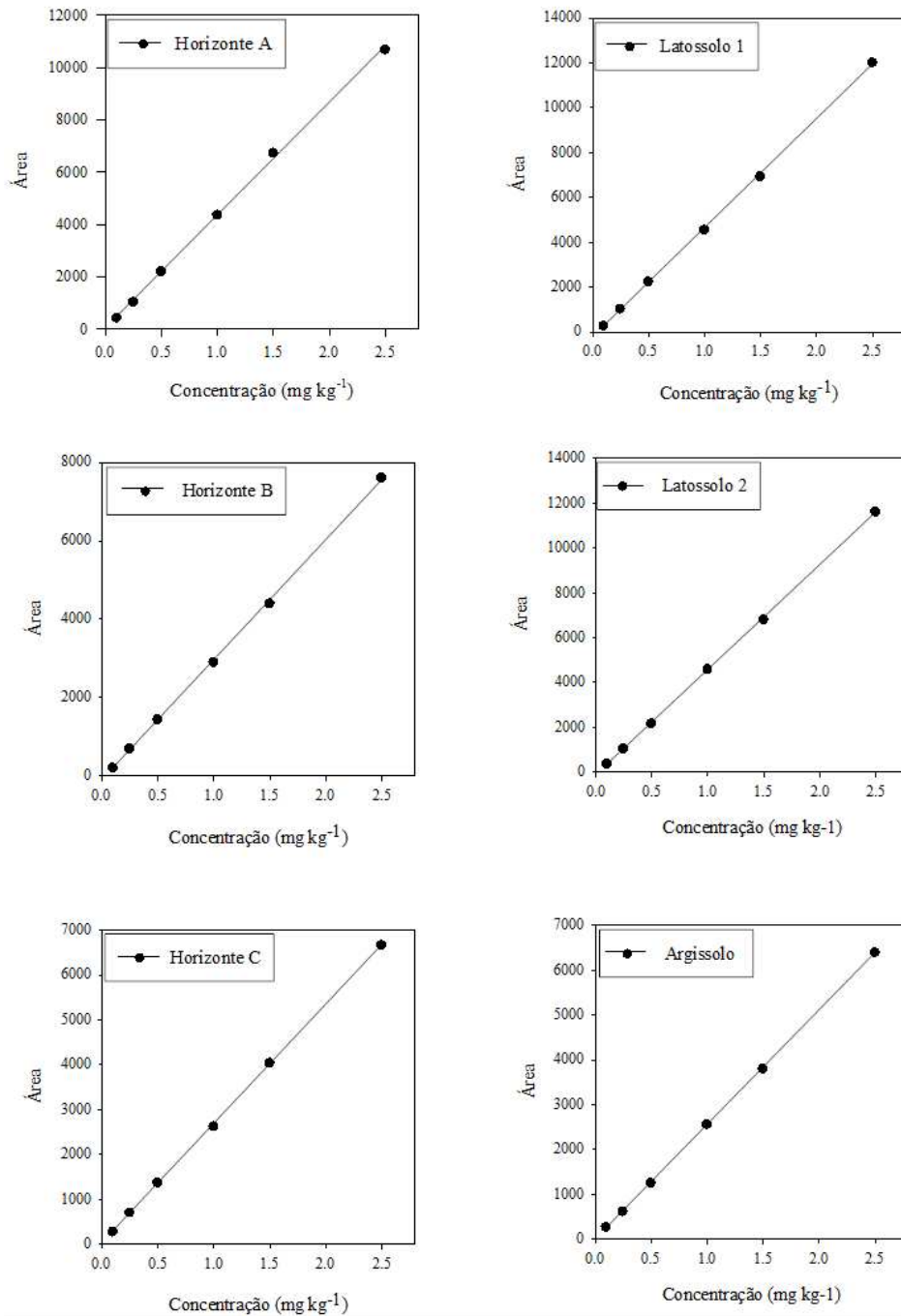
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.2.2 Linearidade

A linearidade refere-se ao procedimento capaz de apresentar respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração do analito presente na amostra (ANVISA, 2017; INMETRO, 2018). A relação deve ser observada em toda a faixa de trabalho estudada (INMETRO, 2018), sendo que, no intervalo das concentrações, devem estar presentes aquelas utilizadas nos ensaios (ANVISA, 2017).

Nos solos estudados, essa determinação foi feita com a injeção dos extratos das amostras fortificadas com 6 concentrações do herbicida (variando de 0,1 a 2,5 mg kg⁻¹). As curvas analíticas estão representadas a Figura 5.

Figura 5 - Curvas analíticas referentes ao triclopyr nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo nas concentrações variando de 0,1 a 2,5 mg kg⁻¹. As curvas analíticas do Horizonte A, Latossolo 1 e Latossolo 2 foi preparada em solução extratora MeOH:ACN:H₂O na proporção 30:30:40 e dos horizontes B e C e no Argissolo foi preparada em solução extratora KCl 0,5 mol L⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A equação da reta e o coeficiente de determinação referentes aos horizontes A, B e C, Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) referentes ao triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo.

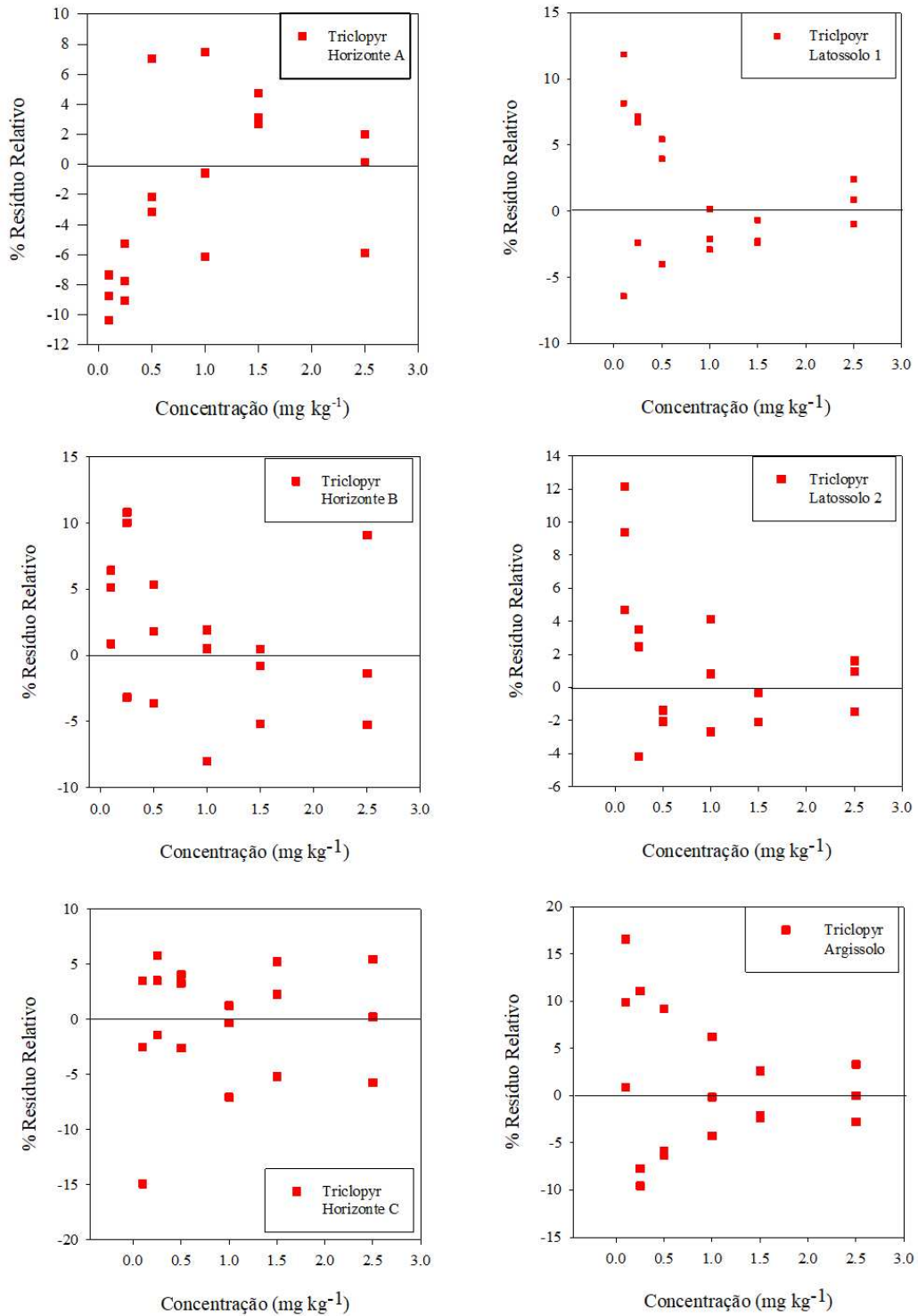
Horizonte	Equação da reta $y = ax + b$	Coeficiente de determinação R^2
HA	$y = 4313,4x + 30,393$	0,9990
HB	$y = 3059,5x - 112,67$	0,9996
HC	$y = 2659,3x + 13,805$	0,9998
Latossolo 1	$y = 4865,5x - 243,23$	0,9996
Latossolo 2	$y = 4686,7x - 148,67$	0,9998
Argissolo	$y = 2556,9x - 18,02$	0,9999

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A linearidade das curvas de calibração ajustadas a matriz foi boa para o analito (triclopyr) nas faixas de concentração determinadas, com coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99 (Tabela 4).

Na Figura 6 estão representados os gráficos de dispersão dos resíduos da resposta analítica após aplicação da técnica de extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE).

Figura 6 - Gráfico da dispersão dos resíduos da resposta analítica, após aplicação da técnica de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) nos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e dos Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 (Latosolos 1 e 2) e Argissolo Vermelho-Amarelo (Argissolo).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Observa-se na Figura 6 que os erros apresentaram distribuição aleatória do herbicida triclopyr nos seis solos estudados. A curva apresentou bom ajuste dos dados, sendo que as porcentagens de resíduo relativo ficaram abaixo de 20%.

3.2.3 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), calculados utilizando as equações 1 e 2, estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) da técnica de Extração Sólido-Líquido (ESL) para o triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo.

Horizonte	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
HA	0,0093	0,0028
HB	0,0096	0,0292
HC	0,0310	0,0940
Latossolo 1	0,0584	0,1771
Latossolo 2	0,0219	0,0666
Argissolo	0,0249	0,0755

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O limite de detecção é a menor quantidade de analito que pode ser detectada. Já o limite de quantificação é definido como a menor quantidade que pode ser determinada quantitativamente. Esses valores expressam a sensibilidade do método, demonstrando que o método é condizente com os objetivos propostos (POLONINI et al., 2011).

3.2.4 Exatidão

Na avaliação da exatidão dos horizontes A, B e C do Latossolo Vermelho-Amarelo, e dos solos Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo, eles foram fortificados com três concentrações (0,50; 1,50 e 2,50 mg kg⁻¹), em triplicata e submetidos ao método de ESL e as amostras foram analisadas em CLAE. Os resultados obtidos na recuperação do herbicida encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Nível de fortificação, concentração de recuperação e porcentagem de recuperação (% R) do triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo e nos solos Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo após aplicação do método Extração Sólido-Líquido (ESL) e análise em CLAE (n=3).

Horizontes	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	Concentração de recuperação (mg kg ⁻¹)	% R
HA	0,5	0,470	92,9
	1,5	1,470	97,9
	2,5	2,434	97,4
HB	0,5	0,502	101,8
	1,5	1,461	97,5
	2,5	2,508	100,2
HC	0,5	0,523	104,9
	1,5	1,588	105,9
	2,5	2,796	111,8
Latossolo 1	0,5	0,533	106,7
	1,5	1,579	105,3
	2,5	2,517	100,7
Latossolo 2	0,5	0,493	98,6
	1,5	1,570	104,7
	2,5	2,667	106,7
Argissolo	0,5	0,532	106,4
	1,5	1,653	110,2
	2,5	2,837	113,5

Os valores aceitáveis de recuperação para análise de resíduos devem estar presentes no intervalo entre 80 e 120% (ANVISA, 2017). Conforme indicado na Tabela 6, os valores de recuperação do herbicida triclopyr nos seis solos estudados foram na faixa de 92,9-113,5%, indicando que o método proposto pode atender aos requisitos propostos pela ANVISA.

3.2.5 Precisão

Os valores das concentrações estudadas e seus desvios padrão relativos referentes à precisão do método ESL com análise em CLAE para os horizontes A, B e C e Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo estão representados na Tabela 7. Ela foi avaliada de acordo com o item 2.6.5.

Tabela 7 - Nível de fortificação, concentração de recuperação e desvio padrão relativo (% DPR) do triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo e dos solos Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo após aplicação da técnica Extração Sólido-Líquido (ESL) e análise em CLAE (n=3).

Horizontes	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	Concentração de recuperação (mg kg ⁻¹)	% DPR
HA	0,5	0,470	5,62
	1,5	1,470	2,04
	2,5	2,434	1,19
HB	0,5	0,502	2,35
	1,5	1,461	3,07
	2,5	2,508	3,85
HC	0,5	0,523	1,85
	1,5	1,588	2,35
	2,5	2,796	0,40
Latossolo 1	0,5	0,533	3,49
	1,5	1,579	2,20
	2,5	2,517	1,57
Latossolo 2	0,5	0,493	1,15
	1,5	1,570	3,96
	2,5	2,667	1,64
Argissolo	0,5	0,532	3,37
	1,5	1,653	4,78
	2,5	2,837	0,72

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

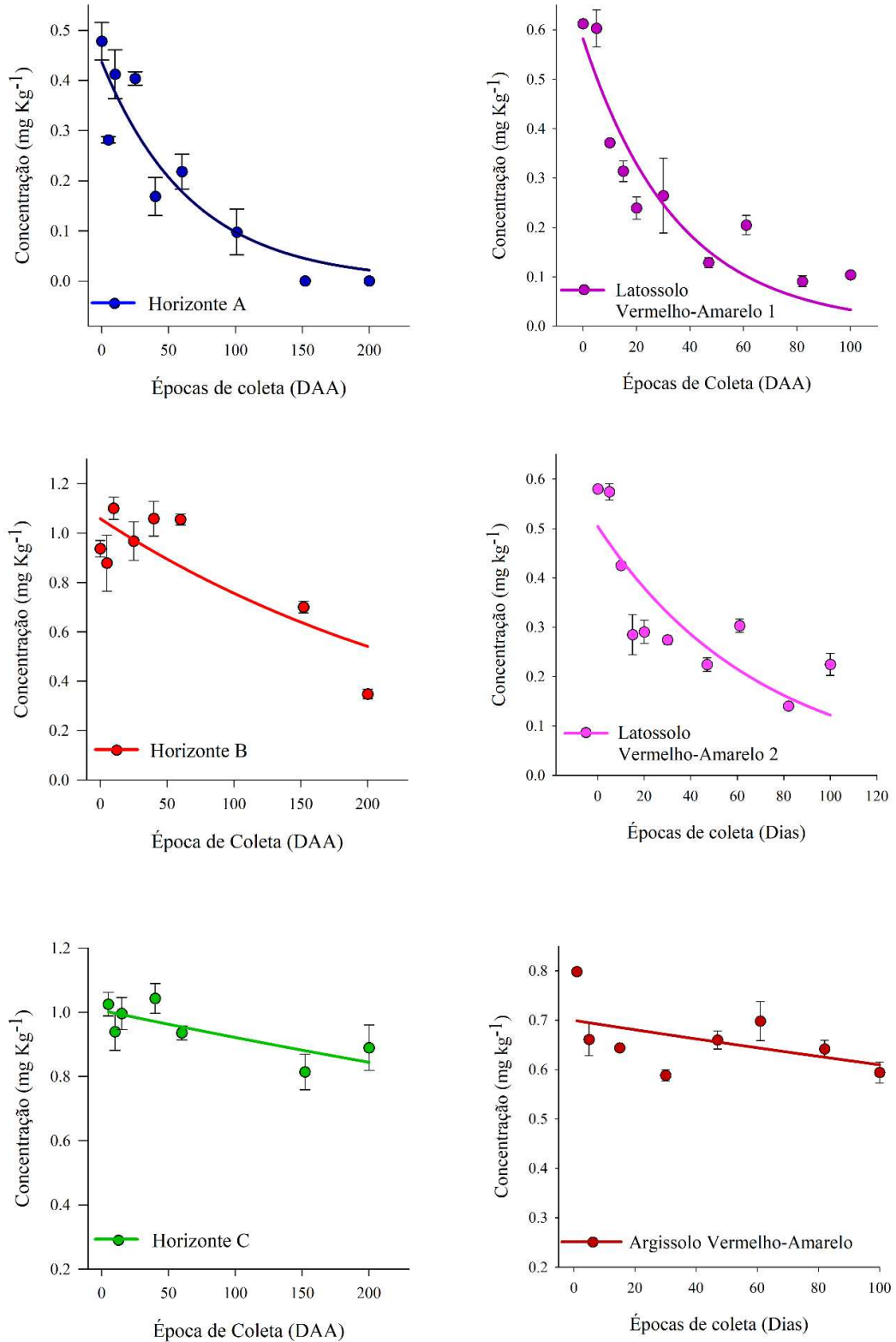
A precisão é um parâmetro analisado para medir o quanto os resultados apresentados pelo método proposto variaram. De acordo com o INMETRO, os valores de desvio padrão relativo devem ser de, no máximo, 20%. Analisando-se a Tabela 7, todos os valores para porcentagem de desvio padrão relativo encontram-se na faixa de 0,40-5,62%, indicando que o método proposto é adequado para análise de triclopyr nos solos estudados.

A validação desse método foi necessária para garantir que o mesmo é eficiente para realizar a extração do herbicida triclopyr nos solos estudados, de modo seguro e confiável analiticamente. Foram analisados os parâmetros de seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.

3.2.6 Meia-vida do triclopyr

As extrações do triclopyr nos horizontes A, B e C e nos solos Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo foram realizadas em dias pré-determinados após a aplicação do herbicida. As curvas de regressão do triclopyr em função do tempo nos substratos estudados, estão apresentadas na Figura 7. As equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) encontram-se representadas na Tabela 8.

Figura 7 - Gráficos de regressão do estudo de meia-vidado triclopyr. Concentração do triclopyr (mg kg^{-1}) após aplicação (720 g ha^{-1}) em função das épocas de coleta (dias), nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo e dos solos Latossolo Vermelho-Amarelo 1, Latossolo Vermelho-Amarelo 2 e Argissolo Vermelho-Amarelo



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Tabela 8 - Equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2) e tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) referentes ao triclopyr nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo e nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (Latossolo 1), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (Latossolo 2) e Argissolo Vermelho-Amarelo (Argissolo).

Horizonte	Equação de regressão $y = ae^{-bx}$	R^2	$t_{1/2}$ (dias)
HA	$y = 0,4367 * \exp(-0,0149x)$	0,8499	47
HB	$y = 1,0586 * \exp(-0,0034x)$	0,6751	> 100
HC	$y = 1,0061 * \exp(-0,0009x)$	0,5910	> 100
Latossolo 1	$y = 0,5821 * \exp(-0,0286x)$	0,8598	24
Latossolo 2	$y = 0,5268 * \exp(-0,0154x)$	0,6696	45
Argissolo	$y = 0,6999 * \exp(-0,0014x)$	0,2426	> 100

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A meia-vida do triclopyr variou de 24 até mais de 100 dias, sendo que no Latossolo Vermelho-Amarelo 1 a degradação do herbicida ocorreu de maneira mais rápida (24 dias). Já nos horizontes B e C e no Argissolo Vermelho-Amarelo, ocorreu de maneira mais lenta (mais de 100 dias). De acordo com as condições ambientais e do tipo de solo, o triclopyr tem meia-vida média de 46 dias (GRAEBING et al., 2003; DOW CHEMICAL COMPANY, 1983).

Analisando-se os horizontes A, B e C, os maiores tempos de meia-vida dos horizontes B e C podem estar relacionados ao baixo teor de matéria orgânica (0,13 e 0,0 dag kg⁻¹, respectivamente). Tal fato reduz a carga microbiana do solo, diminuindo a atividade dos microrganismos, sendo que a comunidade microbiana é responsável, dentre outras funções, pela degradação dos compostos (JUÁREZ et al., 2013). O menor tempo de meia-vida do horizonte A pode ser atribuído ao seu teor de matéria orgânica ser mais alto (3,72 dag kg⁻¹). No horizonte A, o triclopyr não foi detectado em CLAE na análise aos 150 DAA.

Ao longo do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo, o triclopyr torna-se mais persistente e apresenta um maior tempo de meia-vida. Isso indica que, com o potencial de lixiviação desse herbicida, pode haver uma movimentação dessas moléculas para camadas mais profundas do solo, gerando problemas no controle das plantas daninhas, intoxicação de culturas e possível contaminação ambiental (ROMAN et al., 2007).

Com relação aos outros três solos estudados (Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 e Argissolo Vermelho-Amarelo), o Argissolo foi o que apresentou maior tempo de meia-vida. Esse fato pode estar associado ao seu alto teor de argila (0,710 kg kg⁻¹) e, também, ao seu baixo teor de matéria orgânica (0,66 dag kg⁻¹) que influencia diretamente na atividade microbiana, que é a principal via de degradação do triclopyr (BAGLIERI et al., 2013; NORRIS et al., 1987).

Dessa forma, no Argissolo em questão, o triclopyr pode estar disponível por um maior período de tempo, tendo sido detectado na análise de 100 DAA por meio do CLAE. Os Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 apresentaram tempo de meia-vida de 24 e 45 dias, respectivamente, devido ao maior teor de matéria orgânica presente (3,36 e 1,71 dag kg⁻¹, respectivamente) quando comparado ao Argissolo.

O tempo que o herbicida permanece no solo pode influenciar na sua eficiência agrônômica devido ao efeito residual do produto nas culturas. No caso dos solos estudados, após aplicação do triclopyr no Argissolo, o local não poderia ser utilizado para a semeadura de culturas sensíveis durante um longo período, devido o tempo de meia-vida do produto ser maior nesse solo.

A degradação dos herbicidas no solo é um processo que depende de diversos fatores como, por exemplo: fatores climáticos (temperatura e umidade), características do solo (textura, pH, óxidos de ferro e alumínio, comunidade microbiana), solubilidade, matéria orgânica, dentre outros (INOUE et al., 2008; PAL et al., 2010; TAKESHITA et al., 2019). A matéria orgânica presente no solo aumenta a atividade microbiana, além de estimular a biodegradação dos herbicidas (GOMÉZ et al., 2014). Logo, a degradação desses produtos químicos no solo pode acelerar quando relacionada ao teor de matéria orgânica presente (TAKESHITA et al., 2019).

Quando o pH do solo é mais elevado, o potencial de sorção do solo pode diminuir, permitindo que o herbicida derivado de um ácido fraco fique mais disponível na solução do solo e suscetível à processos de degradação e mobilidade (PALMA et al., 2015). Isso ocorre, pois o herbicida não irá sofrer dissociação, permanecendo em sua forma neutra com maior mobilidade devido à baixa retenção pelos coloides do solo. Analisando-se o valor do pH dos seis solos estudados (Tabela 1), observa-se que o horizonte A do LVA e os Latossolos Vermelho-Amarelo 1 e 2 apresentam os maiores valores de pH. Acredita-se que, o valor do pH dos substratos pode ter influenciado na degradação do herbicida pelo fato do produto estar mais disponível na solução do solo e, com isso, o triclopyr apresentou menor tempo de meia vida.

Segundo Madari et al. (2009), o teor de matéria orgânica é variável, verticalmente e horizontalmente, sendo que essa distribuição ocorre de acordo com o tipo de solo, relevo, cobertura ou utilização do solo, condições climáticas, vegetação predominante na área, como esse solo é utilizado e manejado, entre outros. Nos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo estudados, observa-se que o teor de matéria orgânica varia ao longo do perfil do solo, sendo que o horizonte A é o que apresenta maior quantidade, seguido do horizonte B e horizonte HC (Tabela 1). Tal fato pode estar associado ao tempo de meia-vida do horizonte A ser menor do que dos horizontes B e C.

A meia-vida do triclopyr foi estudada por Norris et al. (1987) no estado do Oregon, Estados Unidos. Os solos foram coletados em dois locais: em um deles, o solo apresentava classificação franco-argilosa de silte, com o teor de matéria orgânica variando de 1 a 5%; no outro, o solo apresentava uma classificação franco-argilosa, com o teor de matéria orgânica de 3,8%. No primeiro, a meia-vida foi de 75 dias e no segundo, a meia-vida foi de 81 dias. Outro estudo foi realizado por Thompson et al. (2000), em uma cidade a 30km ao norte de Fredericton (Canadá), e a meia-vida do triclopyr foi de 69 dias.

4. CONCLUSÕES

O método de Extração Sólido-Líquido utilizado para extração do triclopyr dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e dos solos Latossolo 1, Latossolo 2 e Argissolo mostrou-se seletivo, eficiente, preciso e exato, permitindo determinar a meia-vida do triclopyr nos substratos.

A meia-vida do triclopyr variou de 24 até mais de 100 dias ao longo do perfil dos solos avaliados.

Os solos com maior teor de matéria orgânica apresentaram menor tempo de meia vida, o que confirma a relação entre a aceleração da degradação dos herbicidas no solo à medida que há um aumento da atividade microbiana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ASSIS, E. C.; SILVA, A. A.; BARBOSA, L. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; D'ANTONINO, L.; GONÇALVES, V. A. Optimization and validation of the solid-liquid extraction technique for determination of picloram in soils by high performance liquid chromatography. **Planta Daninha**, v. 29, p. 683-696, 2011.

BAGLIERI, A.; NÈGRE, M.; TROTTA, F.; BRACCO, P.; GENNARI, M. Organo-clays and nanosponges for aquifer bioremediation: Adsorption and degradation of triclopyr. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 9, p. 784-792, 2013.

BUNDT, A. C.; AVILA, L. A.; PIVETTA, A.; AGOSTINETTO, D.; DICK, D. P.; BURAUUEL, P. Imidazolinone degradation in soil in response to application history. **Planta Daninha**, v. 33, p. 341-349, 2015.

CASTILLO, M. D. P.; TORSTENSSON, L. Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 14, p. 5725-5733, 2007.

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

Dow Chemical Company. 1983. Technical Information of Triclopyr, the Active Ingredient of Garlon Herbicides Technical Data Sheet No. 137 859 483. Agricultural Products Department, Midland, MI, 10-138.

FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKETT, L. P.; ELSNER, M. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. **Science**, v. 341, n. 6147, p. 752-758, 2013.

GHOSH, R. K.; SINGH, N. Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin in soil. **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 632-636, 2009.

GÓMEZ, I.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; PARRADO, J.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; TEJADA, M. Behavior of oxyfluorfen in soils amended with different sources of organic matter. Effects on soil biology. **Journal of hazardous materials**, v. 273, p. 207-214, 2014.

GRAEBING, P.; FRANK, M. P.; CHIB, J. S. Soil photolysis of herbicides in a moisture-and temperature-controlled environment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 15, 4331-4337, 2003.

GOSSLER, G. K.; FARIAS, H.; DA SILVA, B. M.; ZANDONÁ, R. R.; ANDRES, A.; AGOSTINETTO, D. Controle químico tardio de *Coryza* sp. em áreas de várzea do Rio Grande do Sul. *In*: EMBRAPA CLIMA TEMPERADO-ARTIGO EM ANAIS DE CONGRESSO (ALICE). CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 9., 2015, Pelotas. **Ciência e tecnologia para otimização da orizicultura: anais**. Brasília, DF: Embrapa; Pelotas: Sosbai, 2015.

HARTZLER, R. G.; FAWCETT, R. S.; OWEN, M. D. Effects of tillage on trifluralin residue carryover injury to corn (*Zea mays*). **Weed Science**, v. 37, n. 4, p. 609-615, 1989.

HULTGREN, R. P.; HUDSON, R. J.; SIMS, G. K. Effects of soil pH and soil water content on prosulfuron dissipation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 3236-3243, 2002.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Acesso em maio de 2021. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/>.

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

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR, R. S. D.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D. C. D. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, p. 631-638, 2008.

JORDAN, D. L.; SANDERS, D. E.; LINScombe, S. D.; WILLIAMS, B. J. Response of four rice (*Oryza sativa*) cultivars to triclopyr. **Weed technology**, v. 1, n. 2, p. 254-257, 1998.

JUÁREZ, M. F-D.; WALDHUBER, S.; KNAPP, A.; PARTL, C.; BRANDÓN-GÓMES, M.; INSAM, H. Wood ash effects on chemical and microbiological properties of digestate- and manure-amended soils. **Biol Fertil Soils**, v. 49, p. 575–585, 2013.

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.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. D. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em debate**, v. 42, p. 518-534, 2018.

MADARI, B. E.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; BENITES, V. M.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. **Embrapa Instrumentação-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2009.

NORRIS, L. A.; MONTGOMERY, M. L.; WARREN, L. E. Triclopyr persistence in western Oregon hill pastures. **Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, p. 134-141, 1987.

PAL, R.; CHAKRABARTI, K.; CHAKRABORTY, A.; CHOWDHURY, A. Degradation and effects of pesticides on soil microbiological parameters-a review. **International Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 8, p. 625-643, 2010.

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

PICTON, P.; FARENHORST, A. Factors influencing 2, 4-D sorption and mineralization in soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 39, n. 3, p. 367-379, 2004.

PIRATOBA, A. R. A. **Comportamento do atrazine em horizontes de um latossolo vermelho-amarelo**. 2019. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2019.

POLITO, R. A.; DYSARZ, R.; CINELLI, R.; HECK, T.; NUNES, A. L. Desempenho da aplicação isolada ou em mistura de herbicidas mimetizadores de auxina no controle de *Conyza* spp. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 53083-53095, 2020.

POLONINI, H. C.; SANTOS, F. C.; VAZ, U. P.; BRANDÃO, M. A. F.; RAPOSO, N. R. B.; FERREIRA, A. O. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação do teor de sinvastatina em cápsulas magistrais. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 516-519, 2011.

RAMÍREZ, A. C. R.; TEIXEIRA, M. F.; NEVES, A. A.; DA SILVA, A. A.; FURTADO, I. F.; DE OLIVEIRA, A. F. Development and Validation of a Solid-Liquid Extraction with Low Temperature Partitioning (SLE/LTP) Method for Determination of the Herbicide Indaziflam in Brazilian Soils by High Performance Liquid Chromatography (HPLC-UV/Vis). **Journal of Experimental Agriculture International**, p. 1-8, 2018.

ROMAN, E.E., BECKIE, H., VARGAS, L., HALL, L., RIZZARDI, M.A. & WOLF, T.M. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2007.160p.

SAMGHANI, K.; HOSSEINFATEMI, M. Developing a support vector machine based QSPR model for prediction of half-life of some herbicides. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 10-15, 2016.

SANCHEZ, F. G.; DIAZ, A. N.; HERRERA, R. G.; SAN JOSE, L. P. Development and characterisation of an immunoaffinity chromatographic column for the on-line determination of the pesticide triclopyr. **Talanta**, Londres, v. 71, n. 3, p. 1411-1416, 2007.

SANTOS, E. B. M. D. **Ensaio físico-químico em produtos alimentares**. 2019. Dissertação (Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química) – Escola de Ciências, Universidade de Minho, Braga, Portugal, 2019.

SCHOENAU, J. J.; SZMIGIELSKI, A. M.; ELIASON, R. C.; VAN ACKER, R. C. The effect of landscape position on residual herbicide activity in prairie soils. In: *Soil Residual Herbicides: Science and Management. Topics in Canadian Weed Science*. Sainte-Anne-de-Bellevue, Canadá: Canadian Weed Science Society. v. 3, p. 45-52, 2005.

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

SPADOTTO, C. A.; DE MORAES, D. A.; Ballarin, A. W.; Laperuta Filho, J.; Colenci, R. A. (2009). **ARAQUÁ: software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico**. Campinas: Monitoramento por Satélite, 2009. 18p.

TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; ALONSO, F. G.; TORNISIELO, V. L. Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of herbicides in soil. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.

TAYEB, M. A. et al. Triclopyr 3, 5, 6-Trichloro-2-Pyridinyl Clean-Up Procedure from Soil, Sediment and Water Samples Using SPE-HPLC-VWD. **Sains Malaysiana**, v. 46, n. 9, p. 1401-1405, 2017.

THOMPSON, D. G.; PITT, D. G.; BUSCARINI, T. M.; STAZNIK, B.; THOMAS, D. R. Comparative fate of glyphosate and triclopyr herbicides in the forest floor and mineral soil of an Acadian Forest regeneration site. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 30, n. 11, p. 1808–1816, 2000.

TROVATO, V. W.; SCORZA JUNIOR, R. P. Degradação de moléculas herbicidas no solo sob diferentes temperaturas. **Embrapa Agropecuária Oeste-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2019.

VEEH, R. H.; INSKEEP, W. P.; CAMPER, A. K. Soil depth and temperature effects on microbial degradation of 2, 4-D. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 1, p. 5-12, 1996.

VIVIAN, R.; REIS, M. R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A. F.; GUIMARÃES, A. A.; SANTOS, J. B.; SILVA, A. A. Persistência de sulfentrazone em 34 Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, 2006.

WATANABE, E.; HOSHINO, R.; KANZAKI, Y.; TOKUMOTO, H.; KUBO, H.; NAKAZAWA, H. New approach to immunochemical determinations for triclopyr and 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol by using a bifunctional hapten, and evaluation of polyclonal antiserum. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 13, 3637-3646, 2002.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa dissertação estudou-se a dinâmica do triclopyr ao longo do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo e em amostras de solos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Argissolo Vermelho-Amarelo por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.

Certificou-se que a sorção do triclopyr variou ao longo do perfil do solo, sendo menor nas camadas mais profundas. Observou-se uma relação positiva entre a constante de sorção e o teor de matéria orgânica, sendo que o solo com maior capacidade de reter o herbicida é aquele que apresenta maior teor de matéria orgânica.

Constatou-se que, no horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo, o tempo de meia-vida é menor quando comparado aos horizontes B e C. E, nos solos agricultáveis, os dois Latossolos Vermelho-Amarelo estudados apresentaram maior tempo de meia-vida que o Argissolo Vermelho-Amarelo. Pode-se atribuir os resultados ao fato de que, em solos que apresentam baixo teor de matéria orgânica, há menor atividade microbiana, sendo que a comunidade microbiana presente no solo é responsável pela decomposição dos compostos, dentre outras funções (BAGLIERI et al., 2013; JUÁREZ et al., 2013).

Considerando que o triclopyr pode ser utilizado para diversas funções e em áreas extensas com solos de diferentes atributos, é importante conhecer o comportamento do herbicida no solo antes de realizar a sua aplicação.