

MATHEUS DE FREITAS SOUZA

**DINÂMICA DO ATRAZINE NO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS E EM
MISTURAS COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

T

S729d
2017

Souza, Matheus Freitas, 1990-

Dinâmica do atrazine no solo em aplicações isoladas e em misturas com formulações de glyphosate / Matheus Freitas Souza. – Viçosa, MG, 2017.

ix, 55f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Efeito de herbicidas. 2. Sorção. 3. Dessorção.
4. Lixiviação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Fitotecnia. Programa de Pós-graduação em Fitotecnia.
II. Título.

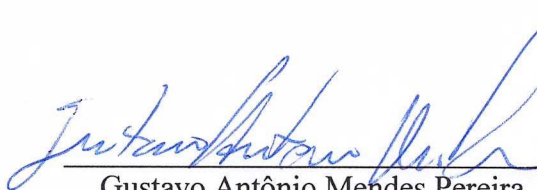
CDD 22. ed. 631.4

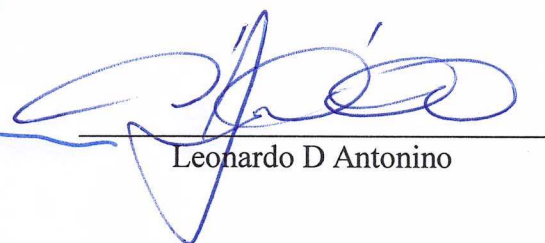
MATHEUS DE FREITAS SOUZA

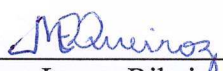
**DINÂMICA DO ATRAZINE NO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS E EM
MISTURAS COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE**

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

APROVADA: 24 de fevereiro de 2017.


Gustavo Antônio Mendes Pereira


Leonardo D Antonino


Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz


Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

A Deus, aos meus pais Roberto Albino de Souza e Dalva Maria de Freitas Souza, a meu irmão Lucas, aos meus amigos Márcio, Ana Cláudia, Antônio Neto e Daniel Valadão, a minha namorada Beatriz Seia, e em especial, ao meu orientador Antônio Alberto da Silva.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ser meu porto seguro e refúgio de fé em todos os momentos.

Aos meus pais Beto e Dona Dalva, pelo amor e incentivo, sem os quais não teria chegado até aqui.

Ao meu irmão Lucas, pelo companheirismo e pela ajuda.

Aos meus amigos Márcio, Sergio Alves, Marco Antônio, Rafael Freitas, Gefferson Paixão, Antônio Neto, Higo, Daniel Valadão, Manoel Neto, Douglas Saraiva, Autieres Faria, Wendel Magno, Carlos Laffayte e Frederico Figueiredo.

À minha namorada Beatriz Seia, por estar ao meu lado, pelo amor e carinho.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Fitotecnia pela oportunidade de realizar mais este trabalho.

Ao meu mestre e orientador, professor Antonio Alberto da Silva, por todo ensinamento, confiança e paciência nesses quatro anos.

À professora Maria Eliana, ao doutor Leonardo d'Antonino e Gustavo Pereira pelos aconselhamentos e ensinamentos.

Aos membros desta banca, pela disposição e pelas contribuições.

A toda a equipe de Manejo Integrado de Plantas Daninhas, pelos anos de convívio e amizade.

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

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

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

Muito obrigado!

BIOGRAFIA

MATHEUS DE FREITAS SOUZA, filho de Roberto Albino de Souza e Dalva Maria de Freitas Souza, nasceu em 11 de outubro de 1990, no município de Viçosa, Minas Gerais.

Em dezembro de 2008, completou o ensino médio na Rede Losanglo de Ensino, em Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Em março de 2009, iniciou o curso de graduação em Agronomia na Universidade Federal de Viçosa-MG, recebendo o título de Engenheiro Agrônomo em Janeiro de 2014.

Em Agosto de 2015 iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro julho de 2017.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. SORÇÃO DO ATRAZINE E DO GLYPHOSATE NO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS, E DO ATRAZINE EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE	6
2.1 RESUMO	6
2.2 ABSTRACT	7
2.3 INTRODUÇÃO	7
2.4 MATERIAL E MÉTODOS	9
2.4.1 Formulações dos herbicidas	10
2.4.2 Preparo do material inerte e coleta de solo	9
2.4.3 Sorções das formulações de glyphosate aplicado de forma isolada e do atrazine aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate	10
2.4.5 Aplicação dos herbicidas nos experimentos	12
2.4.6 Semeadura da espécie indicadora e condução do experimento	13
2.4.7 Parâmetros avaliados.....	13
2.4.8 Estimativa da concentração necessária para reduzir 50% do acúmulo de matéria seca pelas plantas indicadoras	13
2.4.9 Cálculo da Razão de Sorção.....	14
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
2.5.1 Sorção das formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo	14
2.5.2 Sorção do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo.....	18
2.6 CONCLUSÕES	21
2.7 REFERÊNCIAS	21
3. MOBILIDADE E PERSISTÊNCIA DO ATRAZINE NO PERFIL DO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS E EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE	24
3.1 RESUMO	24
3.2 ABSTRACT	25
3.3 INTRODUÇÃO	26
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.4.1 Formulações dos herbicidas	27
3.4.2 Coleta de solo.....	28
3.4.3 Montagem e preparo das colunas.....	28
3.4.4 Instalação do experimento.....	28

3.4.5	Aplicação dos herbicidas.....	29
3.3.6	Simulação da chuva.....	29
3.4.8	Parâmetros avaliados.....	30
3.4.9	Análise estatística.....	30
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.6	CONCLUSÃO	35
3.7	REFERÊNCIAS.....	36
4.	SORÇÃO E DESSORÇÃO DO ATRAZINE APLICADO DE FORMA ISOLADA E EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE.....	39
4.1	RESUMO	39
4.2	ABSTRACT	40
4.1	INTRODUÇÃO	40
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	42
4.2.1	Coleta e preparo da amostra.....	42
4.2.2	Determinação do atrazine.....	42
4.2.3	Preparo das formulações de glyphosate	43
4.2.4	Ensaio de Sorção	43
4.2.4.3	Cinética de dessorção.....	44
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.3.1	Tempo de equilíbrio	47
4.3.2	Isotermas de sorção e dessorção	48
4.4	CONCLUSÃO	52
4.5	REFERÊNCIAS.....	52
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55

RESUMO

SOUZA, Matheus de Freitas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2107. **Dinâmica do atrazine em aplicações isoladas e em misturas com formulações de glyphosate.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

O consumo de herbicidas não pode estar associado ao aumento de produtividade, pois, esses agroquímicos são apenas uma das ferramentas utilizadas para livrar as lavouras da interferência negativa das plantas daninhas. O uso inadequado dos herbicidas, sem o conhecimento de suas interações com o ambiente representa riscos de contaminação do solo, do ar e das águas superficiais e subterrâneas. O potencial de risco de contaminação ambiental do uso de um herbicida é definido com base na capacidade de suas moléculas serem sorvidas e degradadas e no solo. Esta capacidade é resultante das interações entre as moléculas do herbicida, os atributos do solo e as condições climáticas. Em razão disso, a concentração do herbicida na solução do solo e a movimentação de suas moléculas no seu perfil irá depender da sorção dessas pelos colóides da matriz do solo. Isto poderá comprometer ou garantir a sua eficiência agrônômica e permitir, ou não, contaminar águas subterrâneas. O atrazine é um herbicida recomendado para uso na cultura do milho e diversas outras de grande importância no Brasil. Devido ao surgimento de biótipos de plantas daninhas resistentes e a disseminação das espécies tolerantes aos herbicidas, especialmente ao glyphosate, tem-se aumentado de maneira significativa aplicações do atrazine em mistura este herbicida, especialmente na cultura do milho. Existe na literatura diversos estudos referentes a sorção e lixiviação do atrazine em aplicações isoladas, no entanto, não se conhece o comportamento do atrazine quando aplicado em mistura com glyphosate. Neste trabalho utilizando métodos biológico e químicos foram avaliadas a sorção, dessorção e a lixiviação do atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo, quando utilizado em aplicações isoladas e em mistura com formulações de glyphosate. Maiores riscos de contaminação de águas subterrâneas pelo atrazine ocorreram quando esse herbicida foi aplicado em misturas com Zapp Qi[®] e Roundup WG[®]. Utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência não se constatou efeito significativo na sorção no solo do atrazine quando esse herbicida foi aplicado em mistura com o glyphosate nas diferentes formulações. Entretanto, a intensidade na dessorção do atrazine aplicado isoladamente diferiu em relação as aplicações em mistura com as formulações de glyphosate. Concluiu-se que a dinâmica do atrazine no solo (sorção, dessorção,

lixiviação e persistência) pode ser influenciada quando esse herbicida é aplicado em mistura como o glyphosate nas diferentes formulações.

ABSTRACT

SOUZA, Matheus de Freitas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2107. **Atrazine dynamics in isolated applications and associated with glyphosate formulations.** Advisor: Antonio Alberto da Silva.

Herbicide consumption can not be associated with increased productivity, therefore, these agrochemicals are only one of the tools used to rid the crops of the negative interference of weeds. Inadequate use of herbicides without knowledge of their interactions with the environment poses a risk of contamination of soil, air and surface and groundwater. The potential environmental contamination risk of using a herbicide is defined based on the ability of its molecules to be sorbed and degraded and on the soil. This capacity is the result of interactions between herbicide molecules, soil attributes and climatic conditions. Therefore, the concentration of the herbicide in the soil solution and the movement of its molecules in its profile will depend on the sorption of these by the colloids of the soil matrix. This may compromise or guarantee agronomic efficiency and may or may not contaminate groundwater. Atrazine is a herbicide recommended for use in maize and several other crops of great importance in Brazil. Due to the emergence of resistant weed biotypes and the spread of herbicide tolerant species, especially to glyphosate, applications of atrazine in this herbicide mixture have been significantly increased, especially in the maize crop. There are several studies in the literature concerning the sorption and leaching of atrazine in isolated applications, however, the behavior of atrazine when applied in a mixture with glyphosate is not known. In this work using biological and chemical methods sorption, desorption and leaching of the atrazine were evaluated in the Red-Yellow Latosol, when used in isolated applications and mixed with glyphosate formulations. Higher risks of groundwater contamination by atrazine occurred when this herbicide was applied in mixtures with Zapp Qi® and Roundup WG®. Using high performance liquid chromatography, no significant effect on sorption was observed in atrazine soil when this herbicide was applied in a mixture with glyphosate in the different formulations. However, the desorption intensity of the applied atrazine alone differed in relation to the applications in mixture with the glyphosate formulations. It was concluded that the atrazine dynamics in the soil (sorption, desorption, leaching and persistence) can be influenced when this herbicide is applied in mixture as glyphosate in the different formulations.

1. INTRODUÇÃO GERAL

No Brasil existem 381 ingredientes ativos registrados para uso atividades agrícolas, totalizando 1.458 produtos formulados, sendo o país o maior consumidor mundial. Desse montante os herbicidas se destacam, representando mais de 40% do mercado de agroquímicos (SINDAG, 2015).

No entanto, aplicações de herbicidas sem conhecimento das características do solo e da molécula, bem como as condições climáticas, podem contaminar águas superficiais e subterrâneas (ANDRADE & STIGTER 2009; ANDRADE et al. 2011), culturas cultivadas em sucessão (BONTEMPO et al., 2016), além de comprometer a eficiência agrônômica desses produtos (CELIS et al. 2005).

Quando atingem o solo, herbicidas se redistribuem para diferentes fases do solo. Na fase líquida do solo, herbicidas podem ser degradados, ou lixiviar para camadas profundas do solo, no entanto, a permanência de um herbicida na solução do solo é dependente de sua sorção e dessorção nos coloides orgânicos e minerais do solo. As características físicas e químicas da molécula de um herbicida e do solo definem a capacidade e intensidade da sorção e dessorção de um herbicida ao solo, e conseqüentemente, a capacidade desses compostos de contaminarem o ambiente (SOUZA et al., 2016; GUO et al. 1993; ČADKOVÁ et al. 2013).

A lixiviação é a principal forma de transporte dos herbicidas pelo movimento descendente desses produtos na matriz do solo em fluxo em massa, juntamente com a água do solo (ANDRADE et al., 2011), o que podem resultar na presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos. Resíduos de pesticidas foram encontrados em 60% das amostras de água subterrânea de áreas urbanas e agrícolas dos Estados Unidos. O atrazine e o tebuthiuron, inibidor do fotossistema II, foram os principais contaminantes (DELWICHE et al. 2014). A contaminação de águas subterrâneas por herbicidas reduz a qualidade da água destinada ao abastecimento público (SOARES et al, 2013).

O atrazine [6-chloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] pertence ao grupo das s-triazinas com massa molar 215,7, densidade 1,187 g/cm³ a 20 °C, pressão de vapor 2,89 x 10⁻⁷ mmHg à 25 °C, ponto de fusão entre 175 e 177 °C, temperatura de ebulição de 200 °C, pKa de 1,70, coeficiente de partição octanol água (Kow) de 481 e solubilidade em água é de 33 mg L⁻¹ a 27 °C (CHEMEBASE, 2016), sendo comercializada em diferentes marcas comerciais (SILVA et al., 2013). É um

herbicida derivado de uma base fraca, e dependendo do pH do meio, pode ser encontrado em seu estado molecular (Figura 1A) ou protonado (Figura 1B) (ANVISA, 2016).

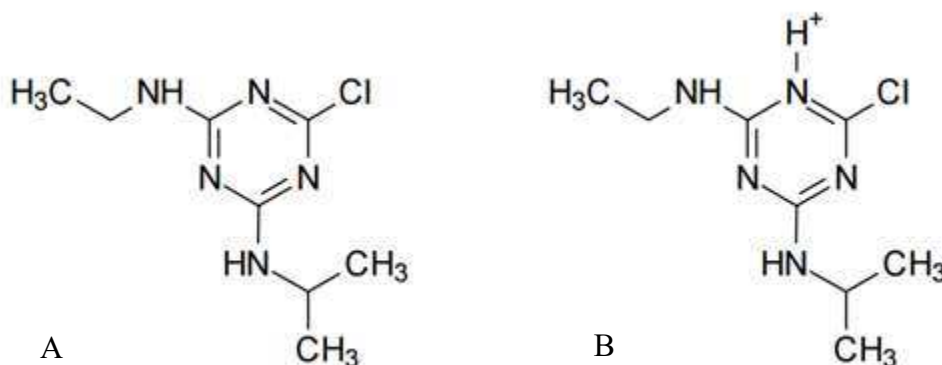


Figura 1. Fórmula estrutural do atrazine em estado molecular (A) e em estado protonado (B).

O atrazine é absorvido mais facilmente pelas raízes da planta daninha e é transportado exclusivamente via xilema para a parte aérea (SILVA et al., 2013). Esse herbicida é registrado para aplicações nas culturas como cana-de-açúcar, milho e sorgo (ANVISA, 2016). Na cultura do milho, o atrazine é recomendado para aplicações em pós e pré-emergência. Quando aplicado em pós-emergência, este deve ser aplicado em planta daninha recém emergida adicionando-se a calda óleo mineral, e em pré-emergência deve-se atentar para as características físico-químicas do solo (SILVA et al., 2013).

O glyphosate (N-(fosfometil)glicina) é um herbicida sistêmico de amplo espectro, usando na dessecação, e em pós-emergência de culturas resistentes a esse herbicida. É um composto organofosforado, especificamente um fosfonato (Figura 2).

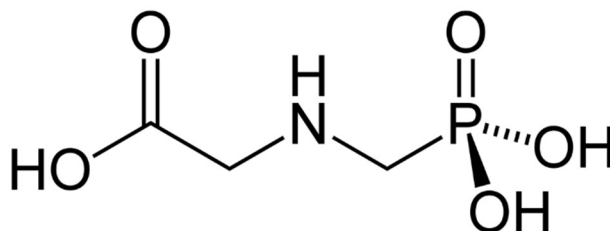


Figura 2. Fórmula estrutural do glyphosate.

As aplicações sucessivas de glyphosate aumentaram a pressão de seleção sobre espécies tolerantes e biótipos resistentes, resultando no aumento destas populações. Uma alternativa para controle das espécies resistentes e tolerantes ao glyphosate é a

mistura com outros herbicidas com modo de ação diferente. Dentre os herbicidas utilizados, o atrazine tem sido aplicado para controlar espécies tais como buva e trapoeraba em aplicações sucessivas e em mistura ao glyphosate (VARANASI et al., 2016).

Na literatura é relatado que 96% dos agricultores realizam aplicações de agroquímicos em mistura de tanque, e 86% relataram que nessa mistura há a presença de 2 ou mais herbicidas (GRAZZIERO, 2015). A associação de herbicidas tem como objetivo aumentar o espectro de controle bem como controlar espécies ou biótipos específicos. Além disso, a aplicação de herbicidas com diferentes mecanismos de ação é ferramenta fundamental para manejo de populações resistentes e tolerantes a determinados herbicidas (POWLES & HOWAT, 1990).

O estudo do comportamento dos herbicidas no solo e no ambiente é importante para alcançar pelo menos dois objetivos principais: primeiro, conhecer os fatores do ambiente que afetam direta ou indiretamente na eficiência no controle de plantas daninhas; segundo, entender as interações do herbicida com os componentes do solo, de forma a minimizar os possíveis efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente, devido a sua natureza exógena (OLIVEIRA & BRINGHENTI, 2011). Estudos sobre a sorção do atrazine em diversos solos revelam a dependência do processo com a temperatura, pH, matéria orgânica total e fracionada, minerais de argila e capacidade de troca de cátions (GONZALEZ et al., 2016; DUTTA et al., 2015; WU et al., 2015).

No entanto, esses estudos consideram apenas aplicações isoladas deste herbicida, e desconsideram a possibilidade de que aplicações em mistura com outros herbicidas possam afetar a dinâmica do atrazine no solo. Diante da indisponibilidade de resultados sobre o comportamento do atrazine no solo quando aplicados em mistura com outras herbicidas, justifica-se a realização deste trabalho.

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a dinâmica do atrazine em aplicações isoladas e em mistura com formulações de glyphosate. Acredita-se que os resultados gerados desse estudo possam contribuir para recomendações seguras do atrazine quanto à sua eficiência agrônômica no controle das plantas daninhas, e também na sustentabilidade ambiental dos sistemas de cultivos.

REFERÊNCIAS

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

ANDRADE, A.; STIGTER, T. Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. **Agricultural Water Management**, v. 96, n. 12, p. 1751-1765, 2009.

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

BONTEMPO, A. F. et al. Residual tembotrione and atrazine in carrot. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 7, p. 465-468, 2016.

ČADKOVÁ, E. et al. Tebuconazole sorption in contrasting soil types. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 404-414, 2013.

CELIS, R. et al. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 3, p. 287-297, 2005.

CHEMBASE, 2016 - disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/atrazine#section=2D-Structure>, acesso:09/02/2016.

DE OLIVEIRA, M. F; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. OLIVEIRA JR., RS; CONSTANTIN, J.; INOUE, MH **Biologia e manejo de plantas daninhas. Curitiba: Ominipax**, v. 20, 2011.

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

DUTTA, A. et al. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by ¹³C-NMR and IR spectroscopy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 10, p. 620, 2015.

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

GONZALEZ, J. M. et al. Atrazine Sorption by Biochar, Tire Chips, and Steel Slag as Media for Blind Inlets: A Kinetic and Isotherm Sorption Approach. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 8, n. 13, p. 1266, 2016.

GUO, L. et al. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. **Journal of environmental quality**, v. 22, n. 1, p. 186-194, 1993.

POWLES, Stephen B.; HOWAT, Peter D. Herbicide-resistant weeds in Australia. **Weed Technology**, p. 178-185, 1990.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013(b). 367 p.

SINDAG. 2015. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 16/01/2016.

SOARES, A. F. S. et al. Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1, 2, 4-triazole. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 62, n. 6, p. 367-376, 2013.

SOUZA, M. F. et al. Persistence of imidazolinones in soils under a clearfield system of rice cultivation. **Planta Daninha**, v. 34, n. 3, p. 589-596, 2016.

VARANASI, V. K. et al. A Target-Site Point Mutation in Henbit (*Lamium amplexicaule*) Confers High-Level Resistance to ALS-Inhibitors. **Weed Science**, v. 64, n. 2, p. 231-239, 2016.

WU, Q. et al. Sorption characteristics and contribution of organic matter fractions for atrazine in soil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 11, p. 2210-2219, 2015.

2. SORÇÃO DO ATRAZINE E DO GLYPHOSATE NO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS, E DO ATRAZINE EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE

2.1 RESUMO

A mobilidade e persistência de herbicidas no ambiente dependem da sorção e dessorção desses pelos colóides do solo. Na literatura existem diversos relatos de sorção do glyphosate e do atrazine em diferentes tipos de solo em aplicações isoladas. No entanto, o comportamento desses herbicidas no solo quando aplicado em mistura não é conhecido. Neste trabalho foi estimada, por método biológico, a sorção do atrazine aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. A espécie *Cucumis sativus* foi indicadora da presença do atrazine na solução do solo. Para estimar a sorção do atrazine pelos colóides do solo, doses crescentes desse herbicida foram aplicadas em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]). Maior sorção ocorreu quando o atrazine foi aplicado em mistura com a formulação comercial do glyphosate Roundup Ultra[®]. Entretanto, quando esse herbicida foi aplicado em mistura com o glyphosate nas outras formulações comerciais (Zapp Qi[®], WG[®] e Ready[®]) verificou-se redução de sua sorção quando comparada a aplicações isoladas do atrazine. Concluiu-se que a sorção no solo das moléculas do atrazine pelos colóides do solo é alterada quando esse herbicida é aplicado em mistura com o glyphosate nas diferentes formulações.

Palavras-chaves: Mistura de herbicidas, comportamento no solo, impacto ambiental.

SORTION OF ATRAZINE AND GLYPHOSATE IN SOIL IN ISOLATED APPLICATIONS, AND ATRAZINE IN MIXTURE WITH GLYPHOSATE FORMULATIONS

2.2 ABSTRACT

The mobility and persistence of herbicides in the environment depend on the sorption and desorption of these by colloids from the soil. In the literature there are several reports of sorption of glyphosate and atrazine in different soil types in isolated applications. However, the behavior of these herbicides in the soil when applied in mixture is not known. In this work, it was estimated, by biological method, the sorption of atrazine applied in isolation and in mixture with formulations of glyphosate. The species *Cucumis sativus* was indicative of the presence of atrazine in the soil solution. To estimate sorption of atrazine by soil colloids, increasing doses of this herbicide were applied in samples of a Red-Yellow Latosol, isolated and mixed with formulations of glyphosate (Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] and Zapp Qi[®]). Higher sorption occurred when atrazine was applied in admixture with the commercial formulation of glyphosate Roundup Ultra[®]. However, when this herbicide was applied in admixture with glyphosate in the other commercial formulations (Zapp Qi[®], WG[®] and Ready[®]), its sorption reduction was verified when compared to isolated applications of atrazine. It was concluded that soil sorption of the atrazine molecules by soil colloids is altered when this herbicide is applied in mixture with the glyphosate in the different formulations.

Keywords: Herbicide mixture, soil behavior, environmental impact.

2.3 INTRODUÇÃO

A sorção do herbicida aos colóides do solo é resultado da retenção de suas moléculas pelas camadas superficiais do solo. A sorção engloba os processos de absorção: herbicida é retirado do meio pela absorção por plantas e microrganismos; adsorção: herbicida está ligado aos colóides com forças moderadas a fracas, podendo retornar a solução do solo; e precipitação: herbicida está ligado aos colóides com ligações fortes e não retorna a solução do solo. As forças responsáveis pelas reações de sorção dos herbicidas no solo incluem: forças físicas, ligações de hidrogênio, ligações

hidrofóbicas, ligações eletrostáticas, reações de coordenação e ligações de troca, entre outras (SILVA et al., 2013).

O processo de sorção é o fator primário que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo. Do ponto visto toxicológico, a retenção do herbicida reduz sua concentração disponível na solução do solo para a degradação microbiana, absorção pelas plantas, e sua lixiviação no perfil do solo (NETO et al., 2016; SOUZA et al., 2016). No caso do glyphosate, que é recomendado para uso em pós-emergência, a alta sorção associada a baixa dessorção, permite o controle de plantas daninhas sem contaminar a cultura plantada em sequência.

Todavia, para o herbicida atrazine, o processo de sorção e dessorção pode inviabilizar a eficiência agrônômica desse herbicida, e aumentar o seu alto risco ambiental. Isso ocorre porque caso não seja retido pelos colides do solo, os herbicidas presentes na solução podem ser transportados para camadas mais profundas do solo. Neste caso o herbicida poderá perder a sua eficiência agrônômica, e poderá contaminar lençóis freáticos, em aplicações pré-emergência. A seletividade para a cultura pode ser perdida quando esta estiver ligada ao posicionamento do herbicida no perfil do solo. Além disso, a baixa retenção de herbicidas no solo pode elevar o risco de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos (OLIVEIRA & REGINATO, 2009).

O glyphosate apresenta ação sistêmica e possui amplo espectro de controle de plantas daninhas. Além disso, tem baixo custo e menor efeito residual no solo quando comparado aos demais herbicidas (SILVA et al., 2013). O glyphosate no Brasil é comercializado em diferentes tipos de formulação, na forma de sal de isopropilamina, sal de potássio e sal de amônio. As formulações a base dos sais de isopropilamina e de amônio são as mais utilizadas no país (NETO S. A., 2009). Nestas formulações comerciais, os surfactantes e adjuvantes que constituem a formulação específica de cada marca comercial podem variar, fornecendo ao produto formulado características específicas.

O desenvolvimento de culturas geneticamente modificadas, resistentes ao glyphosate (Milho e Soja) aumentou a frequência nas aplicações deste herbicida, conseqüentemente, aumentou a pressão de seleção sobre plantas daninhas. Isso levou a um aumento na população de biótipos resistentes e espécies tolerantes ao glyphosate (TAVARES, 2012). Dentre as plantas daninhas disseminadas em todas regiões do Brasil tolerantes e resistentes ao glyphosate se destacam a corda-de-viola (*Ipomoea*

spp.), trapoeraba (*Commelina* spp.), poaia-branca (*Richardia brasiliensis*), erva-de-santa-luzia (*Euphorbia pilulifera*), erva-de-touro (*Tridax procumbens*), capim-branco (*Chloris dandyana*) erva-quente (*Borreria latifolia*) e buva (*Conyza bonariensis* e *Conyza canadensis*) (TAVARES, 2012).

Diante disso, a aplicação de diferentes herbicidas em mistura, a fim de proporcionar o controle dessas plantas daninhas não controladas pelo glyphosate, está sendo utilizada pelos produtores. Um dos herbicidas utilizados nessas misturas é o atrazine, herbicida seletivo de grande uso na cultura do milho (SILVA et al., 2013).

O atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas. Possui ponto de fusão de 176°C com solubilidade em água de 33 mg L⁻¹, sendo considerado como uma base fraca com pKa = 1,7. A permanência deste composto no solo é variável, com valores de meia-vida entre 37 dias até 3-5 anos (ALBUQUERQUE et al., 2001). Diversas pesquisas caracterizaram a mobilidade e persistência da atrazine, aplicado isoladamente, em diferentes solos (GONZALEZ et al., 2016; DUTTA et al., 2015; WU et al., 2015). No entanto, alguns estudos relataram que a aplicação de associada de diferentes herbicidas pode alterar a disponibilidade desses pesticidas no solo (BONFLEUR et al., 2015), que pode resultar em redução na eficiência agrônômica do herbicida e no aumento do risco de contaminação ambiental em decorrência do seu uso. O objetivo desse trabalho foi avaliar, pelo bioensaio, a sorção do atrazine e glyphosate no solo em aplicações isoladas, e do atrazine em mistura com formulações de glyphosate.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Preparo do material inerte e coleta de solo

Amostras de areia isentas de resíduo de herbicida foram coletadas e lavadas em água corrente para remoção do excesso de coloides orgânicos e minerais. Posteriormente, a areia foi incubada em ácido clorídrico PA, diluído em água, em proporção de 600 mL de ácido para cada 10 L de água, mantendo-se lâmina de 10 cm da solução ácida acima do nível da areia, por 36 horas. Em seguida, a areia foi lavada em água corrente até ajuste do pH próximo a 7,0.

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo foram coletadas nas coordenadas: latitude 20°44' 37.8" e longitude 42°50' 40" W, a uma altitude de 650 m.

As amostras foram retiradas à profundidade 0-20 cm, secas ao ar e peneiradas em malha 4 mesh, realizando posteriormente a análise físico-química (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises físicas, químicas e classificação textural de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado neste trabalho

Solo	pH (H ₂ O)	P (mg kg ⁻¹)	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al (cmol _c kg ⁻¹)	(t)	Matéria orgânica %
	4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3,20	2,52
Solo	Areia		Silte		Argila			Classe textural	
	71		7		17			Franco-Arenosa	

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (1997). Laboratório de Análise de Solos da UFV.

2.4.2 Formulações dos herbicidas

As formulações comerciais de herbicidas avaliadas neste trabalho foram: Atrazina Nortox 500 SC, aplicada de forma isolada e em misturas com Zapp Qi[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Roundup WG[®] (Tabela 1).

Tabela 1. Características dos herbicidas avaliados

Marca Comercial	Nome Técnico	Formulação	Concentração
Atrazina Nortox	Atrazine	Suspensão Concentrada	500 g i a kg ⁻¹
Zapp Qi [®]	Glyphosate	Sal de potássio	500 g e a L ⁻¹
Roundup Ready [®]	Glyphosate	Sal de isopropilamida	480 g e a L ⁻¹
Roundup Ultra [®]	Glyphosate	Sal de amônio	650 g e a kg ⁻¹
Roundup WG [®]	Glyphosate	Sal de amônio	720 g e a kg ⁻¹

2.4.3 Sorções das formulações de glyphosate aplicado de forma isolada e do atrazine aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate

Para avaliar a sorção das formulações de glyphosate e do atrazine isolado, e do atrazine em mistura com formulações de glyphosate foram realizados dois experimentos. No primeiro experimento, formulações de glyphosate foram aplicados em doses crescentes no substrato inerte (Tabela 3) e em um Latossolo Vermelho-Amarelo (Tabela 4) para determinar a dose necessária para reduzir 50% da matéria seca

da espécie indicadora. Nesse primeiro experimento foi possível definir a sorção do glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo, bem como, a dose que poderia ser utilizada nos ensaios do atrazine em mistura com as formulações de glyphosate.

Tabela 3. Doses em equivalente ácido (e. a.) das formulações de glyphosate (Roundup Ready[®], Zapp Qi[®], Roundup WG[®] e Roundup Ultra[®]) aplicados em areia lavada

Formulações			
<u>Roundup Ready[®]</u> (g ha ⁻¹)	<u>Zapp Qi[®]</u> (g ha ⁻¹)	<u>Roundup WG[®]</u> (g ha ⁻¹)	<u>Roundup Ultra[®]</u> (g ha ⁻¹)
10,8	10,8	10,8	10,8
32,4	32,4	32,4	32,4
21,6	21,6	21,6	21,6
54,0	54,0	54,0	54,0
108,0	108,0	108,0	108,0
216,0	216,0	216,0	216,0
324,0	324,0	324,0	324,0
432,0	432,0	432,0	432,0
540,0	540,0	540,0	540,0
648,0	648,0	648,0	648,0
756,0	756,0	756,0	756,0
1080,0	1080,0	1080,0	1080,0

No segundo experimento, doses crescentes de atrazine (Tabela 5) foram aplicados de forma isolada no substrato inerte e em mistura com 4 formulações de glyphosate em um Latossolo Vermelho-Amarelo, determinado a dose necessária para reduzir 50% da matéria seca da espécie indicadora.

A dose de glyphosate para os tratamentos onde foram aplicados em mistura (atrazine + glyphosate) foi de 1080 g ha⁻¹ de equivalente ácido para todas as formulações de glyphosate. Esse dose foi definida baseado nos resultados do experimento 1, onde as plantas de pepino não sofreram redução de matéria seca, nem apresentaram sintomas de intoxicação pelo glyphosate. Todas as doses foram definidas após realização de um pré-ensaio.

Tabela 4. Doses em equivalente ácido (e. a.) das formulações de glyphosate (Roundup Ready[®], Zapp Qi[®], Roundup WG[®] e Roundup Ultra[®]) aplicados em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo

Formulações			
Roundup Ready [®] (g ha ⁻¹)	Zapp Qi [®] (g ha ⁻¹)	Roundup WG [®] (g ha ⁻¹)	Roundup Ultra [®] (g ha ⁻¹)
43,2	43,2	43,2	43,2
108,0	108,0	108,0	108,0
216,0	216,0	216,0	216,0
432,0	432,0	432,0	432,0
648,0	648,0	648,0	648,0
864,0	864,0	864,0	864,0
1080,0	1080,0	1080,0	1080,0
1296,0	1296,0	1296,0	1296,0
1512,0	1512,0	1512,0	1512,0
1728,0	1728,0	1728,0	1728,0
2160,0	2160,0	2160,0	2160,0
3240,0	3240,0	3240,0	3240,0

Tabela 5. Doses de atrazine em ingrediente ativo (i. a.) aplicadas em areia lavada e no Latossolo Vermelho-Amarelo

Atrazina Nortox	
Areia lavada (g ha ⁻¹)	Latossolo Vermelho-Amarelo (g ha ⁻¹)
0	0
5	25
7,5	50
12,5	100
25	150
50	200
75	250
100	300
150	400
200	500
250	600
300	700

2.3.5 Aplicação dos herbicidas nos experimentos

As doses de glyphosate e de atrazine determinadas para cada substrato (Areia lavada e Latossolo Vermelho-Amarelo) e experimento foram aplicadas por meio de um

pulverizador pressurizado a CO₂ comprimido, equipado com barra com dois bicos TT11002, espaçados de 0,50 m, com volume de calda de 150 L ha⁻¹.

2.4.6 Semeadura da espécie indicadora e condução do experimento

O pepino (*Cucumis sativus*) foi semeado logo após a aplicação dos herbicidas. Aos dez dias após emergência (DAE), foi realizado o desbaste, permanecendo apenas três plantas em cada vaso. A umidade do solo nos vasos, durante a condução do experimento, manteve-se próximo a capacidade de campo. Solução nutritiva de HOAGLAND e ARNON (1950) foi aplicada nas unidades experimentais para bom desenvolvimento das plantas, sendo essa aplicação dividida em três vezes durante a condução do experimento em casa de vegetação.

2.4.7 Parâmetros avaliados

A classificação quando a intoxicação pelo glyphosate no experimento 1, e pelo atrazine no experimento 2 foi realizada aos 21 DAE, em escala de 0 a 100% (0% representa a planta sem sintomas de intoxicação e 100% a morte da planta), segundo metodologia proposta por SBCPD (1995). No experimento 1, a parte aérea das plantas foram seccionadas rente ao solo, e raízes lavadas em água corrente. A parte aérea e as raízes das plantas foram secas em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante. No experimento 2, a massa da matéria seca foi determinada apenas para a parte aérea, aplicando-se a mesma metodologia utilizada no Experimento 1.

A massa da matéria seca das plantas foi determinada em balança com precisão de 0,0001 g. Os valores de massa da matéria seca (MS) das plantas de pepino foram transformados para porcentagem em relação à MS da testemunha, adotando-se 100% para MS da testemunha.

2.4.8 Estimativa da concentração necessária para reduzir 50% do acúmulo de matéria seca pelas plantas indicadoras

Os resultados da parte aérea e raiz (Experimento 1) e da parte aérea (Experimento 2) obtidos foram submetidos à análise de regressão, utilizando-se o modelo log-logístico não linear proposto por Seefeldt et al. (1995):

Equação 1: modelo log-logístico não linear

$$Y = f(x) = C + \frac{D - C}{1 + \frac{(X)^b}{D_{50}}}$$

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

2.4.9 Cálculo da Razão de Sorção

A partir dos dados obtidos de D_{50} para o Latossolo Vermelho-Amarelo e para areia, calculou-se a relação de sorção (RS) do glyphosate para o Experimento 1 e para atrazine no Experimento 2 do Latossolo Vermelho-Amarelo em relação a areia lavada (SOUZA, 1994):

Equação 2: equação da relação de sorção entre solo e areia

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

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Sorção das formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo

A curva de dose-resposta obtida na matéria inerte (areia lavada) é importante para encontrar a menor dose necessária para reduzir em 50% a massa seca das plantas indicadoras, e assim, determinar a Razão de Sorção (RS).

O modelo proposto por Seefeldt et al. (1994) se ajustou aos valores médios de matéria seca da parte aérea das plantas de pepino nas formulações de glyphosate aplicadas em areia lavada (Figura 1 e Tabela 6). Apesar dos coeficientes de determinação (R^2) encontrados serem elevados, acima de 0,98, indicando bom ajuste do modelo, outros parâmetros como valor mínimo (C) e C_{50} se não se mostraram ideais para determinar a razão de sorção (RS). O ponto mínimo encontrado pelo modelo em todas as formulações foi negativo e muito abaixo de zero (menor valor prático que se pode mensurar para matéria seca), sendo necessário recalcular esse valor através da equação obtida pelo próprio modelo ($Y = \min + (\max - \min) / (1 + (x/C_{50})^b)$).

O valor de C_{50} gerado pelo modelo considera o ponto médio entre os intervalos de mínimo e máximo, assim, quando esses parâmetros não estão próximos a 0 e 100%, o valor automático fornecido pelo modelo não deve ser usado para estimar a razão de sorção.

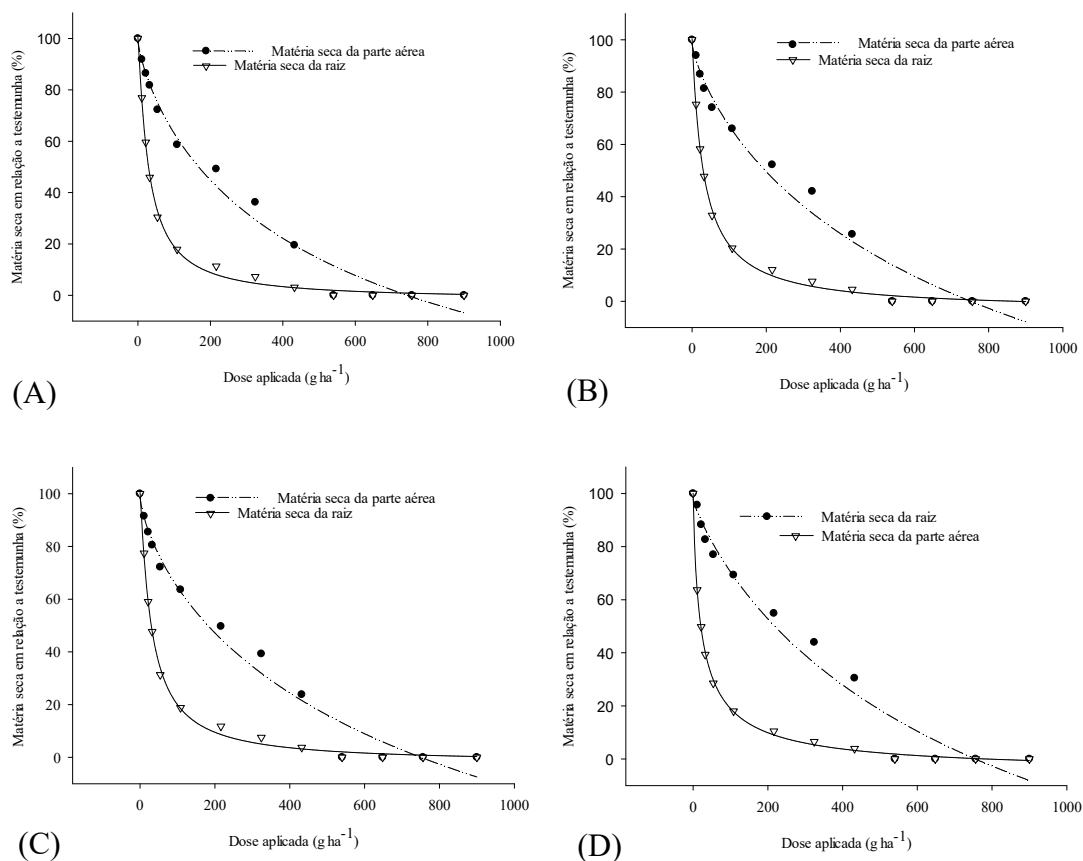


Figura 1. Porcentagem da matéria seca da parte aérea e raiz de plantas de pepino, em relação à testemunha, cultivadas por 21 dias em areia lavada, tratadas com diferentes formulações de glyphosate: (A) Roundup Ready®; (B) Zapp Qi®; (C) Roundup Ultra®; (D) Roundup WG®.

Os valores médios de matéria seca da raiz ajustaram-se ao modelo Seefeldt et al. (1994) para todas as formulações de glyphosate quando aplicado na areia lavada (Figura 1 e Tabela 5). Os parâmetros C e D obtidos através do modelo foram próximos de 0,0 e 100,0% respectivamente, e com coeficientes de determinação superiores a 0,99, resultando em valores de C_{50} pelo modelo muito próximo aos valores recalculados. Assim, utilizando os valores de matéria seca da raiz das plantas de pepino é possível estimar a C_{50} de forma direta, após a aplicação de doses crescentes de glyphosate.

Os valores recalculados para C_{50} encontrados para matéria seca de raiz foi em média 6,5 vezes menor a encontrada para a matéria seca da parte aérea nas formulações

Zapp Qi[®], Roundup Ultra[®] e Roundup WG[®] e 10,6 vezes maior na formulação Roundup Ready[®] (Figura 1 e Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros da equação de regressão para cálculo da D₅₀ obtidos a partir da massa da matéria seca da parte aérea e raiz de plantas de pepino após a aplicação das formulações de glyphosate.

Formulação	Matéria seca	Mínimo	Máximo	*C ₅₀	b	R ²	C ₅₀
Roundup Ready [®]	Parte aérea	-116,38	97,71	218,47	0,87	0,98	923,29
	Raiz	-5,56	100,091	20,55994	0,82	0,99	23,32
Zapp Qi [®]	Parte aérea	-125,58	98,4031	197,1105	0,78	0,98	1026,85
	Raiz	-3,67	100,40	29,93568	0,99	0,99	31,88
Roundup Ultra [®]	Parte aérea	-126,16	98,51	181,2851	0,73	0,98	1050,12
	Raiz	-2,13	100,54	29,98858	1,10	0,99	30,84
Roundup WG [®]	Parte aérea	-85,94	99,13	167,4456	0,78	0,99	618,74
	Raiz	-1,74	100,48	29,17252	1,13	0,99	29,82

*Valor de D₅₀ recalculado a partir do modelo $Y = \min + (\max - \min) / (1 + (x/C_{50})^b)$.

A matéria seca da raiz das plantas de pepino foi mais sensível para determinar o valor de C₅₀ em todas as formulações aplicadas em areia lavada. A sensibilidade da raiz e parte aérea varia conforme a espécie indicadora usada e com o herbicida aplicado. Plantas de sorgo utilizadas para estudar a sorção dos herbicidas pertencentes ao grupo das imidazolinonas apresentaram elevada toxicidade na raiz, reduzindo sua massa mesmo em baixas doses aplicadas (SILVA et al., 2008; SOUZA et al., 2000). Estudos avaliando o potencial do método biológico para identificação da resistência em biótipos de arroz vermelho demonstraram que a avaliação da raiz é um bom parâmetro para identificar a sensibilidade dos biótipos (ROSO et al., 2010).

A maior sensibilidade das raízes de pepino está associada aos efeitos que o glyphosate provoca quando atinge o sítio de ação. Esse herbicida é capaz de inibir a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPs) que catalisa a condensação do ácido chiquímico e do fosfato piruvato, evitando a síntese de três aminoácidos essenciais - triptofano, fenilalanina e tirosina (SILVA et al., 2007). Plantas submetidas a aplicações de glyphosate não são capazes de sintetizar o triptofano e corísmato. Tais compostos são precursores da síntese do ácido indol acético (AIA), hormônio produzido nos pontos meristemáticos da parte aérea que, uma vez translocado até o meristema radicular estimula o crescimento e desenvolvimento das raízes (BARTEL, 1997). Assim, pequenas reduções na concentração de AIA resultam em elevadas reduções no crescimento das raízes.

Além do efeito sobre a síntese do ácido indol-acético, o glyphosate quando absorvido pelas folhas ou pelo sistema radicular transloca rapidamente pela planta sendo acumulado nas raízes. Trabalhos indicam que o glyphosate segue uma rota semelhante a de produtos da fotossíntese, indo das folhas fotossinteticamente ativas em direção às partes das plantas que utilizam estes açúcares, como por exemplo raízes (CASELEY & COUPLAND, 1985). A maior concentração de glyphosate no sistema radicular das plantas de pepino pode intensificar a redução de matéria seca nesse órgão em doses menores, quando comparado a parte aérea dessas plantas. Assim, quando se deseja avaliar a sorção do glyphosate através do bioensaio é necessário avaliar o acúmulo de matéria seca das raízes devido a maior sensibilidade desse órgão ao glyphosate.

A aplicação de doses crescentes das formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo não provocou redução no acúmulo de matéria seca das plantas indicadoras em relação a testemunha sem aplicação do glyphosate (Figura 2).

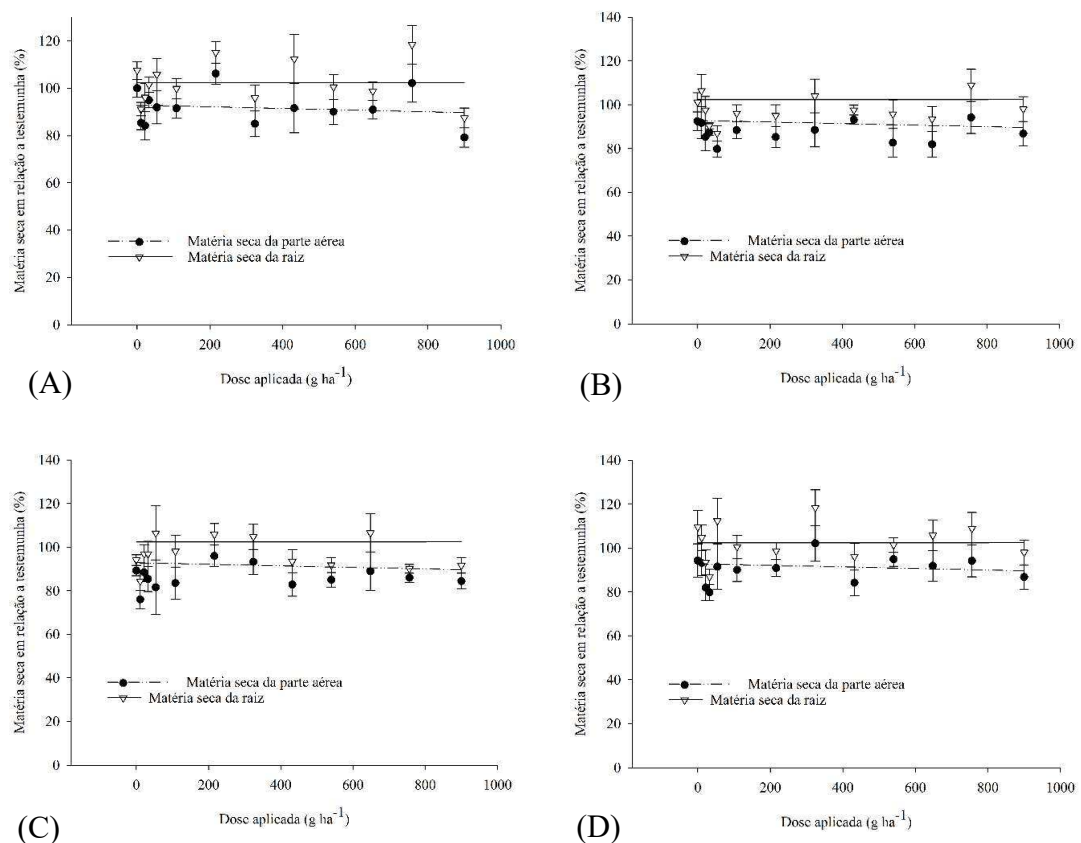


Figura 2. Porcentagem da matéria seca da parte aérea e raiz de plantas de pepino, em relação à testemunha, cultivadas por 21 dias em Latossolo Vermelho-Amarelo, tratadas com diferentes formulações de glyphosate: (A) Roundup Ready®; (B) Zapp Qi®; (C) Roundup Ultra®; (D) Roundup WG®.

Estudos utilizando técnicas cromatográficas demonstram a alta afinidade do glyphosate aos coloides orgânicos e minerais do solo, obtendo valores de Kd (coeficiente de sorção) entre 650 g kg⁻¹ e 950 g kg⁻¹, valores muito elevados quando comparado a outros grupos de herbicidas com menor sorção ao solo, tais como as triazinas e imidazolinonas (PRATA et al., 2005; JONGE et al., 2001).

A sorção do glifosato está relacionada às forças de van der Waals, à formação de pontes de hidrogênio com as substâncias húmicas do solo, à troca iônica (o glifosato pode apresentar carga positiva e negativa variando com o pH do meio) e à formação de ligação covalente com os átomos metálicos dos óxidos do solo, principalmente com óxidos de ferro e alumínio (semelhante à adsorção específica dos fosfatos inorgânicos).

Esse último é o mecanismo mais importante para solos oxidicos (PRATA et al., 2005), como o utilizado nesse trabalho, fazendo com que o glyphosate permaneça adsorvido ao solo, não sendo absorvido pela planta indicadora. Para reduzir 50% o acúmulo de matéria seca da raiz em plantas de pepino foi necessário em média 25 g ha⁻¹ de glyphosate disponível na solução do solo, no entanto, mesmo aplicando 3240,0 g ha⁻¹ do ingrediente ativo no Latossolo Vermelho-Amarelo não foi encontrado a concentração suficiente para provocar a redução na matéria seca das plantas de pepino, demonstrando a alta afinidade do glyphosate ao solo utilizado.

2.5.2 Sorção do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo

Maior sorção do atrazine pelos coloides do solo (> RS) ocorreu quando esse herbicida foi aplicado em mistura com o glyphosate na formulação Roundup Ultra[®] (Figura 3 e Tabela 7). O aumento na dose necessária para reduzir 50% da matéria seca das plantas indicadores pode ser devido ao aumento da sorção da atrazine no solo quando associado à formulação Roundup Ultra[®]. Quando maior a sorção de um herbicida no solo, menor é a quantidade disponível desse composto na solução do solo (SILVA et al. 2007(a)), e quanto menor essa disponibilidade, menor será a absorção do herbicida pela planta, permitindo que as plantas de pepino acumulassem maior matéria seca.

Tabela 7. Valores de C₅₀ e Razão de Sorção (RS) do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate aplicados em Latossolo Vermelho-Amarelo.

Tratamento	C ₅₀ (g ha ⁻¹)	RS
Atrazine + Zapp Qi [®]	37,77	4,67
Atrazine + WG [®]	41,36	5,21
Atrazine + Ready [®]	51,48	6,73
Atrazine	65,56	8,85
Atrazine + Ultra [®]	73,52	10,05
Atrazine em areia lavada	6,65	-

A sorção de um herbicida depende das características físicas e químicas do solo e do herbicida. Os surfactantes e adjuvantes presentes no produto formulado de Roundup Ultra[®] podem alterar algumas características físico-químicas da água presente na solução do solo, tais como a condutividade elétrica, tensão superficial e pH (DA CUNHA & ALVES, 2009; BAIO et al., 2015). Compostos que reduzem o pH da água podem favorecer a sorção do atrazine (CORREIA et al., 2011; NAKAGAWA et al., 1995), sendo a molécula de atrazine uma base fraca, a redução do pH pode aumentar a concentração de moléculas de atrazine em estado protonado, e assim, aumentar a sorção desse herbicida nos sítios de carga negativa do solo.

Além disso, os compostos presentes na formulação Roundup Ultra[®] podem se ligar ao solo e formar sítios capazes de aumentar a sorção do atrazine. Estudos avaliando o efeito de íons metálicos na adsorção de compostos orgânicos mostraram que este fator pode elevar a capacidade de adsorção de alguns compostos no solo (BRIEDIS et al., 2012; LIU et al., 2015).

A maior sorção do atrazine aplicado em mistura com a formulação Roundup Ultra[®] pode reduzir a lixiviação do atrazine, reduzindo o risco de contaminação de águas subterrâneas. No entanto, a menor disponibilidade do atrazine na solução do solo reduzirá a eficiência do controle de plantas daninhas em pré-emergência.

As formulações Zapp Qi[®], WG[®] e Ready[®] associadas ao atrazine aumentaram a RS do atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo (Figura 3 e Tabela 7). Diferentemente da formulação Roundup Ultra[®], adjuvantes e surfactantes que compõe os produtos formulados Zapp Qi[®], Roundup WG[®] e Roundup Ready[®] podem reduzir a sorção da molécula de atrazine, seja através da formação de complexos que impedem a sorção

com coloides do solo, ou pela competição com os sítios de ligação do atrazine (BONFLEUR et al., 2011; CORREIA et al., 2006).

A menor razão de sorção do atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo quando aplicada em mistura com as formulações Zapp Qi[®], Roundup WG[®] e Roundup Ready[®] pode representar maior risco ambiental, uma vez que isto permite maior lixiviação do herbicida.

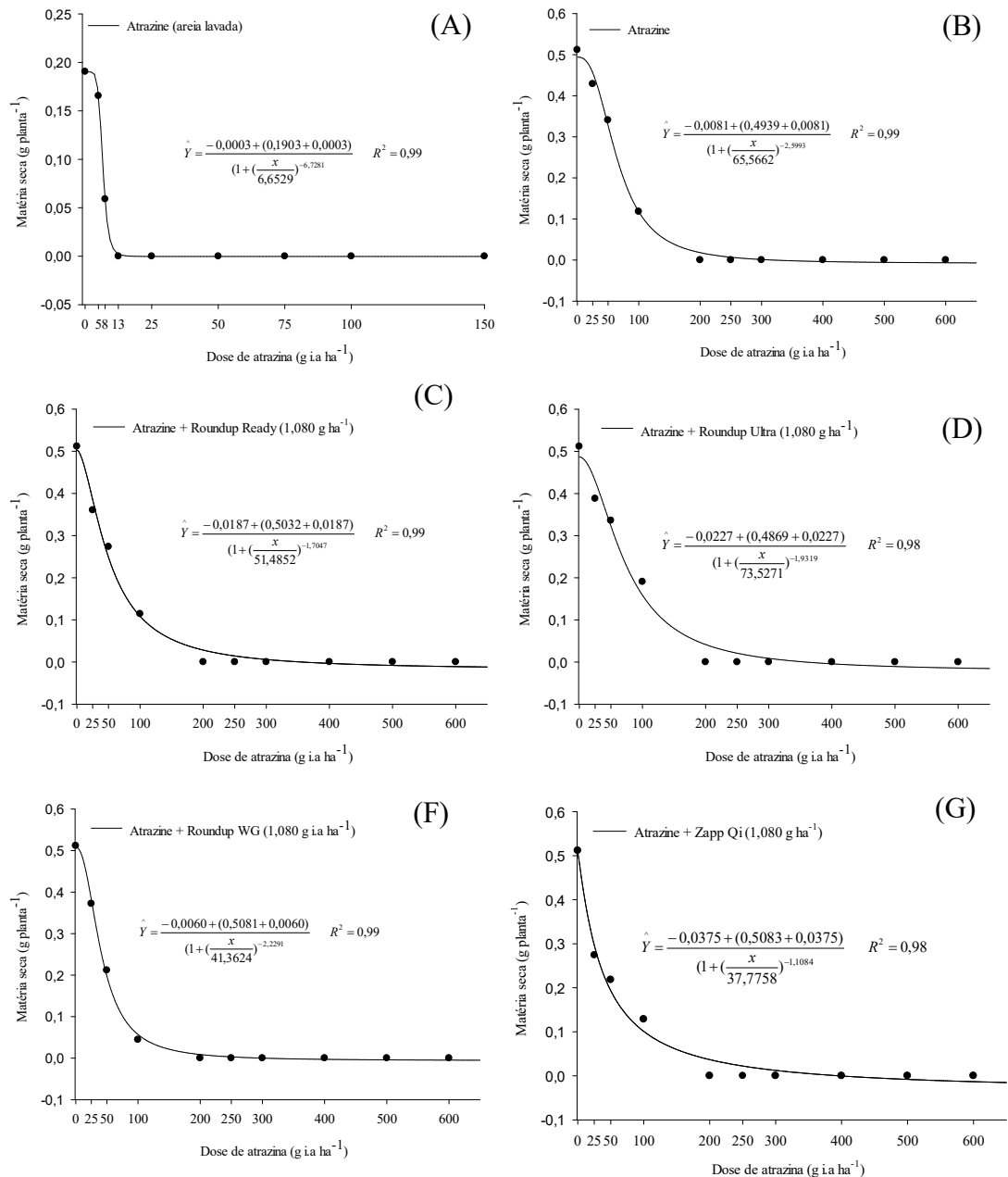


Figura 3. Matéria seca da parte aérea de plantas de pepino (*Cucumis sativus*) cultivadas por 21 dias em solo e areia lavada, tratadas com doses crescentes de atrazine: (A) atrazine em areia lavada; (B) atrazine em solo; (C) atrazine + Ready[®]; (D) atrazine + Ultra[®]; (E) atrazine + WG[®]; (F) atrazine + WG[®]; (G) atrazine + Zapp Qi[®].

A menor sorção da atrazine aumenta a mobilidade dessas moléculas no perfil do solo. Em razão disso a utilização desse herbicida em solos que possuem baixa capacidade de sorção, quando ocorrer precipitações pluviais de alta intensidade logo após as aplicações pode resultar em perda da eficiência agrônômica do herbicida, além de serem altos os riscos da contaminação águas subterrâneas e superficiais.

2.6 CONCLUSÕES

A elevada sorção do glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo não permitiu a absorção radicular desse herbicida pelas plantas indicadora.

A dinâmica do atrazine no solo é influenciada quando esse herbicida é aplicado em mistura com o glyphosate nas diferentes formulações. Quando aplicado em mistura com o glyphosate na formulação Roundup Ultra[®] ocorre maior sorção do atrazine pelos coloides do solo. Ao contrário quando aplicado em mistura com o glyphosate nas formulações Roundup Ready[®] Zapp Qi[®], Roundup WG[®] verifica-se redução da capacidade de sorção desse do atrazine pelos coloides do um Latossolo Vermelho-Amarelo.

2.7 REFERÊNCIAS

ABAS, Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em <http://www.abas.org/educacao.php>. Acesso 09 de abril de 2015.

ABU-IRMAILEH, B. E.; JORDAN, L. S.; KUMANOTO, T. Enhancement of CO₂ and ethylene production and cellulase activity by glyphosate in *Phaseolus vulgaris*. **Weed Science**, v. 27, p. 103-105, 1979.

ALBUQUERQUE, M. A. et al. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, 25:179-188, 2001.

BAIO, F. H. R. et al. Alteração das propriedades físico-químicas na aplicação contendo adjuvantes/changing the physical and chemical properties in the application containing adjuvants. **Rev. Bras. de Eng. de Bios.**, v. 9, n. 2, p. 151-161, 2015.

BARTEL, B. Auxin biosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 48, p. 51-66, 1997.

BONFLEUR, E. J. et al. Mineralization and degradation of glyphosate and atrazine applied in combination in a Brazilian Oxisol. **J. Environ. Sci. Health B.**, v. 46, n. 1, p. 69-75, 2011.

BRIEDIS, C. et al. Soil carbon and fertility attributes in response to surface liming under no-tillage. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 47, n. 7, p. 1007-1014, 2012.

CORREIA, F. V. & LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:183-192, 2006.

CASELEY, J. C.; COUPLAND, D. Environmental and plant factors affecting glyphosate uptake movement and acidity. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. A. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985. p. 92-123.

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

SILVA, A. A. et al. Persistência de herbicidas do grupo das imidazolinonas e efeitos sobre as culturas sucessoras de milho e sorgo. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 21, p. 459-465, 2008.

BONFLEUR, E. J. et al. The Effects of Glyphosate and Atrazine Mixture on Soil Microbial Population and Subsequent Impacts on Their Fate in a Tropical Soil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 2, p. 1-10, 2015.

GONZALEZ, J. M. et al. Atrazine Sorption by Biochar, Tire Chips, and Steel Slag as Media for Blind Inlets: A Kinetic and Isotherm Sorption Approach. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 8, n. 13, p. 1266, 2016.

GRAVENA, R. et al. Glyphosate has low toxicity to citrus plants growing in the field. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 92, n. 1, p. 119-127, 2012.

DE JONGE, Hubert et al. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. **Soil Science**, v. 166, n. 4, p. 230-238, 2001.

DUTTA, A. et al. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by ¹³C-NMR and IR spectroscopy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 10, p. 620, 2015.

LIU, Z. et al. Sorption and transport of sulfonamides in soils amended with wheat straw-derived biochar: effects of water pH, coexistence copper ion, and dissolved organic matter. **Journal of Soils and Sediments**, p. 1-9, 2015.

NAKAGAWA, L. E. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesq. Agropec. Bras.**, 30:471-476, 1995.

NETO, S. A. Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. 2009. 119 f Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2009

OLIVEIRA J. R. & REGINATO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In:., MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. (Eds). **Quím. e Miner. do Solo**, Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. 2009. 685 p.

PRATA, F. et al. Glyphosate behavior in a Rhodic Oxisol under no-till and conventional agricultural systems. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, p. 61-69, 2005.

ROSO, A. C. et al. Bioensaios para diagnóstico da resistência aos herbicidas imidazolinonas em arroz. ***Planta Daninha***, v. 28, n. 2, p. 411-419, 2010.

SCHMIDT, T. D. et al. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. ***R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental***, v. 19, n. 6, p. 613-618, 2015.

SEEFELDT, S.S.; JENSEN, S.E.; FUERST, E.P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. ***Weed Technology, Champaign***, v.9, n.1, p.218-227, 1995.

SILVA, A. A. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. ***Tópicos em manejo de plantas daninhas***. Viçosa: Ed. UFV, 2013(a). 367p.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds.). ***Tópicos em manejo de plantas daninhas***. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013(b). 367 p.

SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS - SBCPD. ***Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas***. Londrina: 1995. 42 p.

SOUZA, A. P. et al. Lixiviação de glyphosate e imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química: I-Método do Bioensaio. ***Planta Daninha***, v. 18, n. 1, 2000.

TAVARES, L. A. F. ***Avaliação da produtividade e demanda energética de duas cultivares de soja transgênica e uma não transgênica sob efeito dos preparos de solo***. Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Agrônomicas Campus de Botucatu. Tese (Doutorado) Botucatu, 2012. 71p.

VIDAL, R. A. et al. Antagonismo na associação de glyphosate e triazinas. ***Planta Daninha***, Viçosa-MG, v.21, n.2, p.301-306, 2003.

WU, Q. et al. Sorption characteristics and contribution of organic matter fractions for atrazine in soil. ***Journal of Soils and Sediments***, v. 15, n. 11, p. 2210-2219, 2015.

3. MOBILIDADE E PERSISTÊNCIA DO ATRAZINE NO PERFIL DO SOLO EM APLICAÇÕES ISOLADAS E EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE

3.1 RESUMO

No Brasil a maioria das áreas são cultivadas com culturas resistentes ao glyphosate, e isto tem levado a aplicações sucessivas desse herbicida numa mesma área e safra. Como consequência dessa tecnologia tem se verificado disseminação das espécies de plantas daninhas tolerantes e a seleção de biótipos resistentes ao glyphosate nas diversas regiões agrícolas do país. Para se realizar um controle adequado das plantasna cultura do milho^{RR} tem sido necessário aplicar o glyphosate em mistura com outros herbicidas. Uma das misturas mais utilizadas tem sido glyphosate + atrazine. Acredita-se que essas moléculas possam interagir afetando o comportamento dos herbicidas no ambiente e conseqüentemente a eficiência agrônômica da mistura e o impacto ambiental. O atrazine é capaz de contaminar recursos hídricos, todavia, não existem estudos sobre a influência do glyphosate na mobilidade do atrazine quando aplicado em mistura. Neste trabalho foi avaliado pelo método biológico a lixiviação do atrazine, aplicado de forma isolada e mistura com quatro formulações de glyphosate (Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi). Plantas de *Cucumis sativum* foram utilizadas para confirmar a presença do atrazine na solução do solo. No topo das colunas preenchidas com amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo foi aplicado o atrazine dose de de forma isolada em misturas com o glyphosate nas diferentes formulações e, 12 horas após, uma chuva equivalente a 60 mm. Passados 2, 16 e 23 dias da simulação da chuva, as colunas foram seccionadas em blocos de 5,0 cm sendo o solo de bloco homogeneizado e colocado em vasos, onde foi cultivada a espécie indicadora para se estimar a concentração do atrazine na coluna do solo nas diferentes profundidades. Maior mobilidade e persistência do atrazine nas amostras das colunas do solo foram observados quando esse herbicida foi aplicado em misturas com o glyphosate formulações Zapp Qi[®] e Roundup WG[®]. Efeito contrário foi observado em aplicações do atrazine e mistura com o glyphosate formulação Ultra[®]. Concluiu-se que a lixiviação e persistência do atrazine no solo é influenciada quando esse herbicida é aplicado em mistura com o glyphosate nas diferentes formulações.

Palavras-chave: Bioensaio, lixiviação, risco ambiental.

MOBILITY AND PERSISTENCE OF ATRAZINE IN THE SOIL PROFILE IN APPLICATIONS ISOLATED AND IN MIXTURE WITH GLYPHOSATE FORMULATIONS

3.2 ABSTRACT

In Brazil most of the areas are cultivated with resistant glyphosate crops, and this has led to successive applications of this herbicide in the same area and crop. As a consequence of this technology, there has been widespread dissemination of tolerant weeds and the selection of glyphosate resistant biotypes in the various agricultural regions of the country. In order to carry out adequate control of the plants in maizeRR cultivation it has been necessary to apply the glyphosate in mixture with other herbicides. One of the most used blends has been glyphosate + atrazine. It is believed that these molecules can interact to affect the behavior of the herbicides in the environment and consequently the agronomic efficiency of the mixture and the environmental impact. In literature there are reports of the potential of atrazine in contaminating water resources, however, there are no studies on the influence of glyphosate on the mobility of atrazine when applied in a mixture. In this work, atrazine leaching, applied in isolation and mixed with four formulations of glyphosate (Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] and Zapp Qi[®]) was evaluated by the biological method. Plants of *Cucumis sativum* were used to confirm the presence of atrazine in the soil solution. On top of the columns filled with samples of a Red-Yellow Latosol the atrazine dose was applied in isolation in mixtures with the glyphosate in the different formulations and, 12 hours later, a rain equivalent to 60 mm. After 2, 16 and 23 days of the rain simulation, the columns were sectioned in 5.0 cm blocks and the soil was homogenized and placed in pots, where the indicator species was grown to estimate the concentration of atrazine in the column of Only in different depths. Greater mobility and persistence of atrazine in soil column samples were observed when this herbicide was applied in mixtures with glyphosate formulations Zapp Qi[®] and Roundup WG[®]. Contrary effect was observed in atrazine applications and blended with the glyphosate formulation Ultra[®]. It was concluded that the leaching and persistence of atrazine in the soil is influenced when this herbicide is applied in mixture with the glyphosate in the different formulations.

Key words: Bioassay, leaching, environmental risk.

3.3 INTRODUÇÃO

Aplicação de agroquímicos nas lavouras é fundamental para se garantir a produção de alimentos suficientes para toda a humanidade. Porém é necessário utilizar boas práticas agrícolas para tornar o uso de defensivos sustentável ao homem e ao ambiente. Diversas pesquisas têm demonstrado que entre os defensivos agrícolas, os maiores contaminantes de águas superficiais e subterrâneas são os herbicidas (LAPWORTH; GOODDY, 2006; SILVA et al., 2009, 2011).

Herbicidas aplicados diretamente à superfície do solo apenas serão eficientes no controle das plantas daninhas quando suas moléculas estiverem disponíveis na solução do solo na camada de 0-5 cm, onde ocorre a germinação da maioria das sementes das plantas daninhas presentes no banco do solo (SILVA & SILVA, 2013). Quando o herbicida é transportado para camadas inferiores ele perde a eficiência agrônômica e pode se tornar um problema ambiental contaminando o solo e as águas subterrâneas (NETO et al., 2016). O potencial de contaminação ambiental (solo e águas subterrâneas) torna-se maior quando o herbicida utilizado apresenta longa persistência no solo. Em razão disso, quando se registra para uso um novo herbicida são necessários estudos sobre seu comportamento no solo.

A aplicação sucessiva de um mesmo herbicida promove alterações ecológicas que podem comprometer todo um sistema produtivo, como por exemplo a seleção de biótipos resistentes e aumento de populações tolerantes (VARANASI et al., 2016). No Brasil já são confirmadas 8 espécies resistentes ao glyphosate, tais como *Conyza bonariensis*, *Digitaria insularis* e *Lolium multiflorum*, que tiveram sua população aumentada devido a aplicações sucessivas desse herbicida em culturas transgênicas com evento de resistência ao glyphosate.

Para o controle das espécies de plantas daninhas tolerantes e biótipos resistentes comuns nas diversas regiões agrícolas do país tem sido necessário aplicar o glyphosate em mistura com outros herbicidas. Uma das misturas mais utilizadas tem sido glyphosate + atrazine (POWLES & HOWAT, 1990). Acredita-se que essas moléculas possam interagir afetando o comportamento dos herbicidas no ambiente e conseqüentemente a eficiência agrônômica da mistura e o impacto ambiental. Estudos para se confirmar essa hipótese são escassos, porém é condição essencial para se fazer recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental.

O atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas. É um pó incolor com ponto de fusão de 176°C com solubilidade em água de 33 mg L⁻¹, sendo considerado como uma base fraca com pKa = 1,7. Quando este herbicida é aplicado no solo, é necessário que ocorra sua lixiviação alguns centímetros abaixo da sua superfície, para melhor ação no controle de plântulas em germinação (OLIVEIRA; BRIGHENT, 2011). Para os herbicidas carregados a maiores profundidades do perfil do solo, pode haver aumento do efeito residual ou persistência, em função da menor atividade microbiana, devido às menores concentrações de O₂, considerada a principal via de degradação da maioria dos herbicidas (DAS et al., 2003).

A persistência do atrazine no solo é variável, com valores de meia-vida entre 37 dias até 3-5 anos (BONFLEUR et al., 2011). Diversas pesquisas já caracterizaram a mobilidade e persistência da atrazine, aplicado isoladamente, em diferentes solos. No entanto, alguns estudos relataram que a aplicação associada de diferentes herbicidas pode alterar a disponibilidade desses pesticidas no solo (BONFLEUR et al., 2011), podendo resultar em redução na eficiência agrônômica do herbicida e no aumento do risco de contaminação ambiental em decorrência do seu uso. O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de formulações de glyphosate na mobilidade e persistência do atrazine no perfil do solo.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Formulações dos herbicidas

As formulações comerciais de herbicidas avaliadas neste trabalho foram: Atrazina Nortox 500 SC, aplicada de forma isolada e em misturas com Zapp Qi[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Roundup WG[®] (Tabela 1).

Tabela 1. Características dos herbicidas avaliados

Marca Comercial	Nome Técnico	Formulação	Concentração
Atrazina Nortox	Atrazine	Suspensão Concentrada	500 g i a kg ⁻¹
Zapp Qi [®]	Glyphosate	Sal de potássio	500 g e a L ⁻¹
Roundup Ready [®]	Glyphosate	Sal de isopropilamida	480 g e a L ⁻¹
Roundup Ultra [®]	Glyphosate	Sal de amônio	650 g e a kg ⁻¹
Roundup WG [®]	Glyphosate	Sal de amônio	720 g e a kg ⁻¹

3.4.2 Coleta de solo

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo foram coletadas nas coordenadas: latitude 20°44' 37.8" e longitude 42°50' 40" W, a uma altitude de 650 m. As amostras foram retiradas à profundidade 0-20 cm, secas ao ar e peneiradas em malha 4 mesh, realizando posteriormente a análise físico-química (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados das análises físicas, químicas e classificação textural de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado neste trabalho.

Solo	pH (H ₂ O)	P (mg kg ⁻¹)	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	Matéria orgânica (%)
	4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3,20	2,52
Solo	Areia		Silte		Argila			Classe textural	
	71		7		17			Franco-Arenosa	

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (1997). Laboratório de Análise de Solos da UFV.

3.4.3 Montagem e preparo das colunas

Colunas de policloreto de vinila (PVC), com 50 cm de altura e diâmetro de 10 cm foram preparadas aplicando-se parafina em seu interior para evitar o escorrimento lateral da água. A parte inferior das colunas foram cobertas com papel filtro e tampa de PVC (5 cm x 10 cm) para evitar a perda do substrato. Todas as colunas foram marcadas a cada 5 cm em todo seu comprimento. Posteriormente, as colunas foram preenchidas com substrato e saturadas com água, para eliminar as bolhas de ar presas nos poros. A saturação foi alcançada colocando-se a coluna dentro de um recipiente (caixa-d'água) com até 80% da altura desta, por um período de 48 horas. Após essa etapa, as colunas foram deixadas na posição vertical, vedando-se a parte superior com papel-alumínio, por 72 horas para drenar o excesso de água.

3.4.4 Instalação do experimento

Os experimentos foram realizados em esquema fatorial 5 x 3 x 10, em ambiente protegido, no delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos consistiram dos herbicidas aplicados (atrazine isolada, atrazine + Roundup Ready[®], atrazine + Roundup Ultra[®], atrazine + Zapp Qi[®] atrazine + Roundup WG[®], além do tratamento sem aplicação); da época nas quais as colunas foram desmontadas

(2, 16 e 33 dias após a simulação da chuva) e das profundidades através da coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm).

3.4.5 Aplicação dos herbicidas

A atrazine na dose de 750 g ha⁻¹ foi aplicada no topo das colunas em mistura com diferentes formulações do glyphosate na dose de 1.080 g ha⁻¹ (Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®]), além de atrazine isolada. A aplicação dos herbicidas foi realizada por meio de um pulverizador pressurizado a CO₂ comprimido, equipado com barra com dois bicos TT11002, espaçados de 0,50 m, com volume de calda de 150 L ha⁻¹. A temperatura e umidade no momento da aplicação foram 25° C e 70% respectivamente.

3.3.6 Simulação da chuva

Uma chuva de intensidade de 60 mm foi simulada 24 horas após a aplicação dos herbicidas. Durante a aplicação da chuva, o volume de água que atingia cada coluna foi monitorado por pluviômetros. Em seguida as colunas foram mantidas em repouso por 72 horas para drenagem do excesso de água. Aos 2, 16 e 33 dias após esse período, as colunas foram colocadas em posição horizontal e seccionadas a cada 5 cm com auxílio de uma “serra mármore”. O solo presente em cada profundidade foi homogeneizado e transferido para vasos com capacidade de 260 cm³.

3.4.7 Semeadura da espécie indicadora e condução das unidades experimentais

A espécie indicadora (Pepino – *Cucumis sativus*) foi semeada logo após o preenchimento dos vasos. Aos dez dias após emergência (DAE) foi realizado o desbaste, permanecendo apenas três plantas em cada vaso. A umidade do solo nos vasos, durante a condução do experimento, manteve-se próximo a capacidade de campo. A umidade foi mantida próximo a capacidade de campo com irrigações diárias, sempre que necessário. Solução nutritiva de HOAGLAND e ARNON (1950) foi aplicada nas unidades experimentais para bom desenvolvimento das plantas, sendo essa aplicação dividida em três vezes durante a condução do experimento em casa de vegetação.

3.4.8 Parâmetros avaliados

A intoxicação das plantas foi realizada aos 21 DAE, considerando a ausência de sintomas como nota 0 e a morte total das plantas nota 100% (SBCPD, 1995). A matéria seca da parte aérea das plantas indicadoras foram seccionadas rente ao solo aos 21 DAE. Esse material foi seco em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante. A massa da matéria seca das plantas foi determinada em balança com precisão de 0,0001 g. Os valores de massa da matéria seca (MS) das plantas de pepino (*Cucumis sativus*) foram transformados para porcentagem em relação à MS da testemunha, adotando-se 100% para MS da testemunha.

3.4.9 Análise estatística

Uma análise de correlação foi realizada para quantificar o grau de similaridade entre as variáveis matéria seca e intoxicação, utilizando o programa GENESIS[®] versão 2017.3.8. As médias de massa da matéria seca foram apresentadas com seus respectivos desvios padrão em forma de gráficos de barra para observação da capacidade de retenção do atrazine aplicado de forma isolada e em mistura, nas diferentes profundidades, e épocas.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da mobilidade vertical de herbicidas pelo método biológico nesse trabalho é importante para estimar o seu potencial de contaminação de água subterrâneas. Geralmente são utilizados os parâmetros de massa de matéria seca e intoxicação das plantas usadas como indicadoras.

A correlação entre as variáveis intoxicação e massa seca foi significativa quando o atrazine foi aplicado isoladamente e em misturas com as formulações de glyphosate, aos 2, 16 33 dias após a simulação da chuva (DAS) (Tabela 3). Os valores negativos e próximos a 1 entre essas variáveis indicam que a medida que a intoxicação das plantas causada pelo atrazine aumentou, a massa seca das plantas reduziu de linearmente. Portanto, tanto a intoxicação, quanto a massa seca de plantas podem ser utilizadas para detectar a presença de atrazine no solo.

Tabela 3. Correlação entre as variáveis Intoxicação e Massa seca, avaliadas aos 21 DAE, para o atrazine aplicado isoladamente e em mistura com as formulações de glyphosate, e aos 2, 16 e 33 dias após a aplicação da chuva (DAS)

Intoxicação x Massa seca	Atrazine	Atrazine + Roundup WG [®]	Atrazine + Roundup Ready [®]	Atrazine + Roundup Ultra [®]	Atrazine + Zapp Qi [®]
2 DAS	-0,9012*	-0,9246**	-0,9333*	-0,9136*	-0,9005*
16 DAS	-0,9102*	-0,9006*	-0,9713**	-0,9032*	-0,9212*
33 DAS	-0,9022*	-0,9732**	-0,9091*	-0,9111*	-0,9315*

** *, Significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste t.

O atrazine lixiviou até as camadas de 25 cm através das colunas preenchidas com Latossolo Vermelho-Amarelo aos 2 dias após aplicação da chuva simulada (Figura 1).

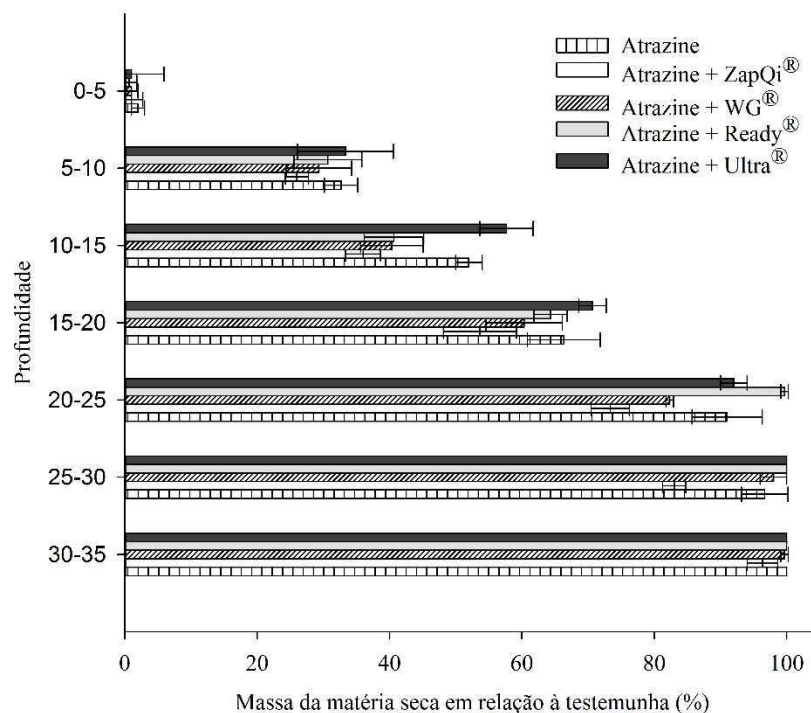


Figura 1. Lixiviação do atrazine em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho-Amarelo aplicado de maneira isolada e em mistura as formulações de glyphosate Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®], aos 2 dias após a aplicação da chuva simulada.

A alta mobilidade desse herbicida neste solo é devido ao baixo teor de argila e ao baixo teor de matéria orgânica do solo (2,52 %), resultando em baixa à baixa capacidade de troca catiônica do solo (3,20 cmol_c kg⁻¹). O atrazine pode sofrer uma protonação no nitrogênio da posição 1 de seu anel aromático, gerando uma carga residual positiva em sua molécula. Essa carga residual é responsável pela adsorção às

cargas negativas dos coloides orgânicos e minerais presentes do solo (PROCÓPIO et al., 2001; GOMES et al., 2002). O baixo número de sítios negativos no Latossolo Vermelho-Amarelo reduz a capacidade de sorção do atrazine, aumentando a lixiviação até camadas mais profundas (TAHIR et al., 2016).

A capacidade de percolação de água através do solo também determina o potencial de lixiviação de um herbicida (NETO et al., 2016). O Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado nesse estudo é constituído por 70% de areia, valor alto que favoreceu a percolação da água e conseqüentemente a lixiviação do atrazine até a profundidade de 15 cm.

A aplicação do atrazine em mistura com a formulação Zapp Qi® e Roundup WG® resultou em maior redução da massa seca das plantas indicadoras em relação aos outros tratamentos (19,65% e 18,01%), até a profundidade de 25 – 30 cm e 20 – 25 cm (Figura 2). A maior redução da massa seca nessas profundidades, quando o atrazine foi aplicado com o Zapp Qi® e Roundup WG®, pode ser devido a maior concentração do atrazine na solução do solo.

As diferentes formulações glyphosate se diferem quanto ao tipo de sal acompanhante, adjuvantes e surfactantes que o compõe. A formulação Zapp Qi® e Roundup WG® podem conter determinados adjuvantes e surfactantes que alteraram propriedades físico-químicas da água, tal como a tensão superficial, proporcionando maior difusão da água através do perfil do solo. O aumento na difusão da água pode facilitar a lixiviação do atrazine não sorvido ao Latossolo Vermelho-Amarelo. Estudos avaliando as propriedades físicas e químicas da água após mistura com alguns adjuvantes evidenciaram que o Hydrogem® e Nimbus®, quando misturados com a calda de pulverização, reduziram a tensão superficial da água (BAIO et al., 2015).

A capacidade da água em penetrar e percolar através do solo depende de características como tensão superficial, e quando estas se tornam menores, essa capacidade é aumentada (SENDER et al., 2009). Alterações similares ocasionadas pela formulação Zapp Qi® e Roundup WG® podem ter aumentando a capacidade da água percolar através dos macro e micro poros do solo, transportando o atrazine disponível na solução do solo até camadas mais profundas (ÁVILA et al., 2009).

A menor sorção da atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo quando aplicado em mistura com as formulações Zapp Qi® e Roundup WG® também pode ter contribuído para maior redução da massa da matéria seca nas profundidades de 25 – 30 cm e 20 – 25 cm respectivamente. A redução da sorção do atrazine pode aumentar a

disponibilidade desse herbicida na solução do solo, percorrendo até camadas mais profundas após a simulação da chuva. A presença de determinados compostos nas formulações Zapp Qi® e Roundup WG® podem reduzir a sorção da atrazine através da formação de complexos que impedem a sorção com coloides do solo, pela competição com os sítios de ligação do atrazine ou reduzindo da força iônica da solução do solo, da mesma maneira como ocorre com outros compostos químicos (BONFLEUR et al., 2011; CORREIA et al., 2006; HU et al., 2013; MANGWANDI et al., 2014).

A aplicação do atrazine em mistura com a formulação Zapp Qi® e Roundup WG® reduziu a massa de matéria seca das plantas indicadoras em relação a testemunha (16,44% e 14,51%) até a profundidade de 25 – 30 cm e 20 – 25 cm, respectivamente, aos 16 dias após a aplicação da chuva simulada (Figura 2).

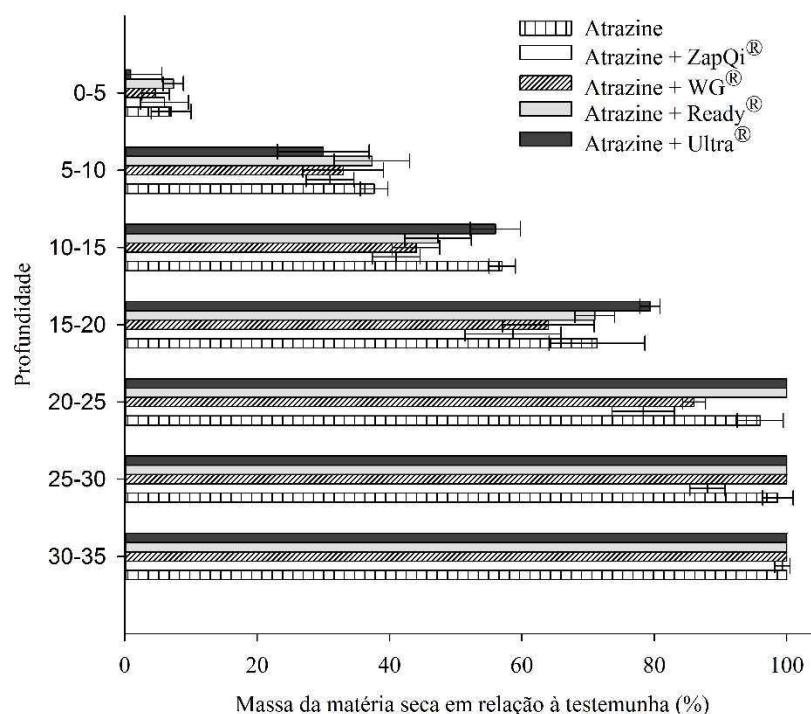


Figura 2. Lixiviação do atrazine em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho – Amarelo aplicado de maneira isolada e em mistura as formulações de glyphosate Roundup WG®, Roundup Ready®, Roundup Ultra® e Zapp Qi®, aos 16 dias após a aplicação da chuva simulada.

Esses valores de redução de matéria seca foram muito próximos aos encontrados aos 2 dias após simulação da chuva, demonstrando a baixa capacidade de degradação do atrazine em camadas mais profundas do Latossolo Vermelho-Amarelo. A principal via de degradação de herbicidas no solo é a microbiana (SINGH e SINGH,

2016), no entanto é necessário que as condições do meio sejam favoráveis para que esse fenômeno ocorra.

Na maioria das vezes os microrganismos utilizam a molécula de atrazine fonte de carbono e nitrogênio, e a velocidade com que degradam o herbicida depende da intensidade de sua atividade metabólica. Nas camadas entre 20 a 35 cm, região com baixa degradação do atrazine aos 16 dias, a quantidade de oxigênio disponível é menor em relação as camadas superficiais, reduzindo a atividade aeróbica dos microrganismos, e conseqüentemente o potencial de degradação do atrazine. Estudos mostraram a capacidade de alguns organismos em degradar o atrazine em condições de redução de sulfato (anaerobiose), no entanto, a velocidade de degradação do atrazine é mais elevada em condições de maior concentração de oxigênio (AGERTVED et al., 2016; GU et al., 2003).

As plantas indicadoras acumularam maior matéria até a profundidade de 10 cm 33 dias após a aplicação da chuva simulada em relação as demais épocas avaliadas (2 e 16 DAC) quando o atrazine foi aplicado isolado e em mistura com formulações de glyphosate (Figura 3).

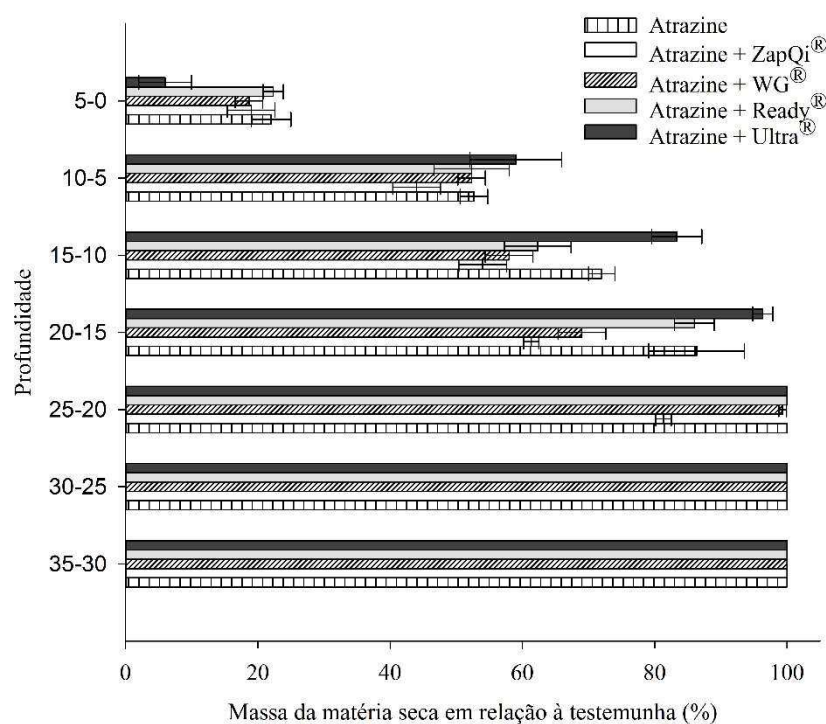


Figura 3. Lixiviação do atrazine em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho – Amarelo aplicado de maneira isolada e em mistura as formulações de glyphosate Roundup WG®, Roundup Ready®, Roundup Ultra® e Zapp Qi®, aos 33 dias após a aplicação da chuva simulada.

O maior acúmulo de matéria seca pode estar relacionado a degradação do atrazine. A alta mobilidade desse herbicida no solo estudado indica baixa sorção do herbicida ao solo, que uma vez na solução é passível de degradação por hidrólise, luz e pelos microrganismos (BONFLEUR et al., 2011). O alto teor de areia do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado pode favorecer a difusão de oxigênio entre os macro poros formados, acelerando o processo de degradação aeróbica do atrazine.

A aplicação de atrazine associada a formulação Zapp Qi[®] reduziu a matéria seca das plantas indicadoras em 21,03% em relação a testemunha 33 dias após a aplicação da chuva simulada na camada de 20 – 25 cm (Figura 4), muito próximo aos valores encontrados aos 2 e 16 dias, 24,00% e 22,51% respectivamente (Figura 2, 3 e 4). O atrazine ao alcançar maiores profundidades apresentou menor taxa de degradação, resultando em valores constantes de redução da matéria seca das plantas indicadoras ao longo do tempo. Existe uma relação direta entre a taxa de degradação da atrazine e a atividade metabólica, e para grande maioria dos solos, o aumento na profundidade reduz a atividade metabólica de microrganismos aeróbicos, reduzindo em média até 100 vezes a taxa de mineralização do atrazine quando este atinge profundidades superiores a 15 cm (BLUE et al., 2004).

A menor degradação do atrazine em camadas profundas do solo pode aumentar o risco de contaminação de águas subterrâneas devido a maior persistência desse composto no solo, e em solos onde esse apresenta maior mobilidade esse risco é agravado. Solos com menor sorção do atrazine podem favorecer a degradação microbiana, reduzindo o seu tempo de meia vida, no entanto a ocorrência de chuvas podem transportar esse herbicida para camadas mais profundas e reduzir sua degradação.

3.6 CONCLUSÃO

A mobilidade e persistência do atrazine no solo são influenciadas quando este é aplicado em mistura com as formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo. A aplicação do atrazine em mistura com Zapp Qi[®] e Roundup WG[®] aumentam o risco de contaminação de águas subterrâneas pelo atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo, bem como o risco de *carryover* sobre culturas sensíveis cultivadas em sucessão.

3.7 REFERÊNCIAS

AGERTVED, J et al. Transformation of the herbicides MCPP and atrazine under natural aquifer conditions. **Ground Water**, v. 30, n. 4, p. 500-506, 1992.

ÁVILA, L. G et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química nova**. São Paulo. Vol. 32, n. 7 (2009), p. 1727-1733, 2009.

BAIO, F. H. R.; GABRIEL, R. R. F.; CAMOLESE, H. da S. Changing the physical and chemical properties in the application containing adjuvants. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 9, n. 2, p. 151-161, 2015.

BLUME, E. et al. Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 24, p. 7382-7388, 2004.

BONFLEUR, E. J. et al. Mineralization and degradation of glyphosate and atrazine applied in combination in a **Brazilian Oxisol**. **J. Environ. Sci. Health B.**, v. 46, n. 1, p. 69-75, 2011.

BRIEDIS, C. et al. Soil carbon and fertility attributes in response to surface liming under no-tillage. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 7, p. 1007-1014, 2012.

CORREIA, F. V. & LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:183-192, 2006.

DAS, A.C.; DEBNATH, A.; MUKHERJEE, D. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. **Chemosphere**, v. 53, n. 5, p. 217-221, 2003.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 521-528, 2002.

GU, Ji-G. et al. Biodegradability of atrazine, cyanazine and dicamba under methanogenic condition in three soils of China. *Chemosphere*, v. 52, n. 9, p. 1515-1521, 2003.

HOAGLAND, D.; ARNON, D. I. **The water culture method for growing plants without soil**. California Agriculture Experimental Station Circular, 1950. 347 p.

HU, Y et al. Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 392-397, 2013.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution*, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

MANGWANDI, C et al. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 1123-1130, 2014.

NETO, M. D. C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. *Archives of Agronomy and Soil Science*, p. 1-10, 2016.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENT, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.

POWLES, S. B.; HOWAT, P. D. Herbicide-resistant weeds in Australia. *Weed Technology*, p. 178-185, 1990.

PROCÓPIO, S. O. et al. Sorption of herbicide atrazine in organic-mineral complexes. *Planta Daninha*, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.

SENDNER, Christian et al. Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: Slip, viscosity, and diffusion. *Langmuir*, v. 25, n. 18, p. 10768-10781, 2009.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. *Química Nova*, v. 34, n. 5, p. 748-752, 2011.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SINGH, B.; SINGH, K. Microbial degradation of herbicides. **Critical reviews in microbiology**, v. 42, n. 2, p. 245-261, 2016.

SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS - SBCPD. **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas**. Londrina: 1995. 42 p.

TAHIR, M. et al. Sorption and leaching potential of isoproturon and atrazine in low organic carbon soil of Pakistan under a wheat-maize rotation. **Pedosphere**, v. 26, n. 5, p. 687-698, 2016.

VARANASI, Vijay K. et al. A Target-Site Point Mutation in Henbit (*Lamium amplexicaule*) Confers High-Level Resistance to ALS-Inhibitors. **Weed Science**, v. 64, n. 2, p. 231-239, 2016.

4. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO ATRAZINE APLICADO DE FORMA ISOLADA E EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE

4.1 RESUMO

No Brasil o atrazine é aplicado em extensas áreas agrícola nas diferentes regiões do país. Este uso tem aumentado de forma significativa nos últimos anos, em razão do surgimento de biótipos resistentes e da disseminação das espécies tolerantes de plantas daninhas ao glyphosate infestantes principalmente a cultura do milho^{RR}. Não existe literatura disponível sobre o comportamento do atrazine no solo quando aplicado em mistura com o glyphosate. Considerando que essas informações são necessárias para o uso seguro do atrazine quanto a eficiência agrônômica e segurança ambiental neste trabalho foram quantificadas por método cromatográfico, a sorção e dessorção do atrazine quando isolado e em mistura com formulações de glyphosate. Os coeficientes referentes à sorção e dessorção ($K_{f(s)}$, $1/n_{(s)}$, $K_{f(d)}$, $1/n_{(d)}$, e o índice de histerese) do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate em duas concentrações foram determinados em um Latossolo Vermelho-Amarelo. A pequena diferença entre os valores de $K_{f(s)}$ indica que a presença das formulações de glyphosate não afeta os processos de sorção do atrazine, ou seja, a aplicação das formulações associado ao atrazine não altera a quantidade deste herbicida na solução do solo. O atrazine nos ensaios isolados apresentou uma histerese negativa, indicando maior dessorção desse herbicida no Latossolo Vermelho-Amarelo. Concluiu-se que a dinâmica do atrazine no solo é influenciada quando esse herbicida é aplicado em mistura como o glyphosate nas diferentes formulações.

Palavras-chave: coeficiente de sorção e dessorção, herbicida, impacto ambiental.

ATRAZINE SORPTION AND DESSORPTION APPLIED ISOLATED AND IN MIXTURE WITH GLYPHOSATE FORMULATIONS

4.2 ABSTRACT

In Brazil the atrazine is applied in extensive agricultural areas in different regions of the country. This use has increased steadily in recent years, due to the emergence of resistant biotypes and the spread of weed tolerant species to the glyphosate weeds mainly the RR maize crop. There is no literature available on the behavior of atrazine in soil when applied in admixture with glyphosate. Considering that this information is necessary for the safe use of atrazine regarding the agronomic efficiency and environmental safety in this work were quantified by chromatographic method, sorption and desorption of atrazine when isolated and in mixture with formulations of glyphosate. The coefficients for sorption and desorption ($K_{f(s)}$, $1/n_{(s)}$, $K_{f(d)}$, $1/n_{(d)}$, and hysteresis index) of atrazine alone and in mixture with glyphosate formulations in two Concentrations were determined on a Red-Yellow Latosol. The small difference between the $K_{f(s)}$ values indicates that the presence of the glyphosate formulations does not affect the atrazine sorption processes, that is, the application of the atrazine-associated formulations does not alter the amount of this herbicide in the soil solution. The atrazine in the isolated trials showed a negative hysteresis, indicating a higher desorption of this herbicide in the Red-Yellow Latosol. It was concluded that the atrazine dynamics in the soil is influenced when this herbicide is applied in mixture as the glyphosate in the different formulations.

Key words: sorption and desorption coefficient, herbicide, and environmental impact.

4.1 INTRODUÇÃO

A aplicação de defensivos agrícolas é uma prática comum entre os produtores, e tem como objetivo assegurar a máxima produtividade das culturas. Dentre as principais classes de defensivos comercializados (herbicidas, inseticidas e fungicidas), os herbicidas ocupam o topo do ranking, representando 65% do total comercializado (IBGE). Segundo esse mesmo estudo, o glyphosate é o ingrediente ativo mais vendido no país.

A intensa utilização do glyphosate elevou a pressão de seleção sobre biótipos resistentes e espécies tolerantes a este herbicida, aumentando o número de lavouras infestadas com essas espécies (TAVARES, 2012). No Brasil já foram identificadas 8 espécies resistentes ao glyphosate (HEAP, 2015), e a rápida disseminação nas lavouras tem elevado os custos para o controle dessas espécies. Dentre as ferramentas para controlar as espécies resistentes ou de difícil controle ao glyphosate, o uso de misturas ou aplicações sequenciais de herbicidas tem se mostrado eficiente para redução das populações resistentes (DONG et al., 2016), e esta tem sido a principal prática adotada pelos produtores. Um dos herbicidas que tem sido utilizado em mistura com o glyphosate é o atrazine. Esse herbicida é seletivo para cultura do milho (SILVA et al., 2013) e eficiente para controlar espécies como *Conyza bonariensis*, *Commelina bengalensis* e *Commelina difusa*.

Quando um herbicida é aplicado, estima-se que 70% dele tem como destino final o solo (LAW, 2001). No solo, os herbicidas podem migrar para diferentes compartimentos do meio ambiente, se tornando uma fonte de contaminação do solo e água (EL BAKOURI et al., 2010). O risco de contaminação ambiental de um herbicida depende de sua mobilidade e de sua persistência no solo. Herbicidas com elevada mobilidade e persistência apresentam alto risco de contaminar recursos naturais, como lençóis freáticos e águas superficiais através do processo de lixiviação e escoamento superficial, respectivamente (SOUZA et al., 2016).

A mobilidade e persistência de um herbicida no solo depende das interações entre a molécula com as frações orgânicas e minerais do solo (AHMAD et al., 2001). Dentre essas interações, a sorção e dessorção definem a quantidade do herbicida que estará disponível na solução do solo, e uma vez nessa fração, os herbicidas são passíveis de serem degradados (fotoquímica, química ou biologicamente), volatilizados ou lixiviados (NETO et al., 2016). As características físico-químicas do solo e do herbicida definem o grau de sorção da molécula de herbicidas no solo, assim conhecê-las é um etapa fundamental para recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental (SILVA et al., 2007).

O atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas. É um pó incolor com ponto de fusão de 176° com solubilidade em água de 33 mg L⁻¹, sendo considerado como uma base fraca com pKa = 1,7. A permanência deste composto no solo é variável, com valores de meia-vida entre 37 dias até 3-5 anos (ALBUQUERQUE et al., 2001), e estudos já relataram a

presença desse herbicida em fontes hídricas, tais como rios e lençóis freáticos (LAPWORTH; GOODDY, 2006; SILVA et al., 2009, 2011). Diversas pesquisas já caracterizaram a mobilidade e persistência do atrazine aplicado isoladamente em diferentes solos. No entanto, alguns estudos já relataram que a aplicação de herbicidas em mistura pode alterar a disponibilidade desses pesticidas no solo (BONFLEUR et al., 2015), resultando em uma redução na eficiência agrônômica do herbicida e no aumento do risco de contaminação ambiental em decorrência do seu uso. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar, através do método cromatográfico, a sorção e dessorção do atrazine quando isolado e em mistura com formulações de glyphosate.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Coleta e preparo da amostra

O experimento foi realizado no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa. Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo foram coletadas nas coordenadas: latitude 20°44' 37.8" e longitude 42°50' 40" W, a uma altitude de 650 m. As amostras foram retiradas à profundidade 0-20 cm, secas ao ar e peneiradas em malha 4 mesh, realizando posteriormente a análise físico-química (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises físicas, químicas e classificação textural de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado neste trabalho.

Solo	pH (H ₂ O)	P (mg kg ⁻¹)	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	Matéria orgânica %
	4,7	2,33	41	2,2	0,7	0,2	5,61	3,20	2,52
Solo	Areia		Silte		Argila			Classe textural	
	71		7		17			Franco-Arenosa	

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (1997). Laboratório de Análise de Solos da UFV.

4.2.2 Determinação do atrazine

A determinação do atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina), obtida a partir de uma solução/estoque de 1.000 mg L⁻¹ de atrazine (padrões analíticos) em metanol no substrato foi feita por a cromatografia líquida de alta eficiência. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo modelo Shimadzu LC 20AT, com detector

DAD (Shimadzu SPD 20A) e coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d. i. x 5 µm diâmetro de partículas). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por água e metanol na proporção de 40:60 (v/v), fluxo de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, temperatura de 45° e comprimento de onda de 221 nm. O tempo de retenção do atrazine nessas condições foi de aproximadamente 7,50 minutos. A concentração foi estimada por meio dos parâmetros da curva analítica. A identificação foi feita pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico do atrazine.

4.2.3 Preparo das formulações de glyphosate

Soluções estoque 1.000 mg L⁻¹ de quatro formulações de glyphosate, Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] e Zapp Qi[®] foram preparadas em água destilada e armazenadas em geladeira. Dessas soluções estoques foram obtidas as concentrações, 10 e 50 mg L⁻¹ para cada formulação, utilizadas nos ensaios de tempo de equilíbrio e sorção.

4.2.4 Ensaios de Sorção

4.2.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo necessário para o equilíbrio da concentração do herbicida entre a solução do solo e o solo, além das análises de sorção para o atrazine isolado e em mistura com as formulações de glyphosate em duas concentrações foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000).

Uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 10 mg L⁻¹ do atrazine foi preparada como solução estoque. A partir dessa solução, 10,0 mL foram adicionados em tubos de polipropileno contendo 2,00 g do substrato, para a avaliação do tempo de equilíbrio do atrazine isolado. Para as avaliações do tempo de equilíbrio do atrazine em mistura com as formulações de glyphosate foram adicionados nos tubos 2,00 g do substrato, 5,00 mL de uma solução do atrazine 20 mg L⁻¹ e 5,00 mL de uma solução de glyphosate na concentração de 20 ou 100 mg L⁻¹ (variando conforme cada tratamento).

Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente em diferentes tempos à velocidade de 50 rpm (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12; 16 e 24 horas), na temperatura de 27 ± 2 °C. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g por seis minutos. Do sobrenadante foram retirados uma alíquota de 2 mL, sendo filtrados em filtro

Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm , para análise cromatográfica. O tempo de equilíbrio escolhido foi determinado a partir do qual a concentração da solução permaneceu constante.

4.2.4.2 Cinética de sorção

A sorção do atrazine isolado foi realizada a partir de soluções de trabalho nas concentrações de 0,4; 0,75; 1,25; 2,5; 5,0; e 10,0 mg L^{-1} em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , sendo adicionados 10,0 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2,00 g do substrato. A sorção do atrazine em mistura com as formulações de glyphosate foi realizada a partir de soluções de trabalho nas concentrações de 0,8; 1,5; 2,5; 5,0; 10,0; e 20,0 mg L^{-1} em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} de atrazine, sendo adicionados a 2,0 g do substrato, 5,00 mL do atrazine obtidas a partir das soluções de trabalho e 5,0 mL de glyphosate, nas formulações Roundup WG[®], Roundup Ready[®], Roundup Ultra[®] ou Zapp Qi[®] nas concentrações de 10 ou 50 mg L^{-1} (variando conforme cada tratamento).

Posteriormente, esses tubos foram agitados verticalmente em temperatura de 27 ± 2 °C e velocidade de 50 rpm, pelo tempo de equilíbrio determinado na etapa anterior. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 x g, por seis minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de 0,45 μm para análise cromatográfica.

As concentrações do atrazine sorvido ao substrato (C_s), em mg kg^{-1} foram calculadas por diferença entre a concentração na solução-padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e). A partir dos valores de C_e e de C_s , ajustou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_{f(s)} C_e^{1/n}$), obtendo-se os coeficientes de sorção, em que K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

4.2.4.3 Cinética de dessorção

A dessorção foi quantificada utilizando as amostras de solo resultante do processo de sorção. O exsso do sobrenadante obtido após a avaliação da sorção foi totalmente descartado, adicionando, posteriormente 10 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} sem o herbicida aos tubos. Esses tubos foram submetidos à nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 x g, por seis minutos. Do

sobrenadante foram filtrados 2 mL em filtro Milipore de 0,45 μm , para posterior análise cromatográfica e determinação da nova concentração.

A quantidade de herbicida ainda sorvido nos solos em cada etapa de dessorção foi calculada como a diferença entre a quantidade do herbicida sorvido e a quantidade dessorvida. Os dados foram utilizados para ajuste da equação de Freundlich para a dessorção ($C_{S(d)} = Kf_{(d)} C_e^{1/n}$), onde $C_{S(d)}$ representou a quantidade ainda sorvida, e C_e a quantidade na solução de equilíbrio após a dessorção, para obter os coeficientes de dessorção. Calculou-se também o índice de histerese, dividindo-se o $(1/n)$ da sorção pelo $(1/n)$ da dessorção.

4.2.4.3 Linearidade do método, curva analítica, seletividade e limites de detecção e quantificação

A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} isenta e com presença de atrazine (Figura 1).

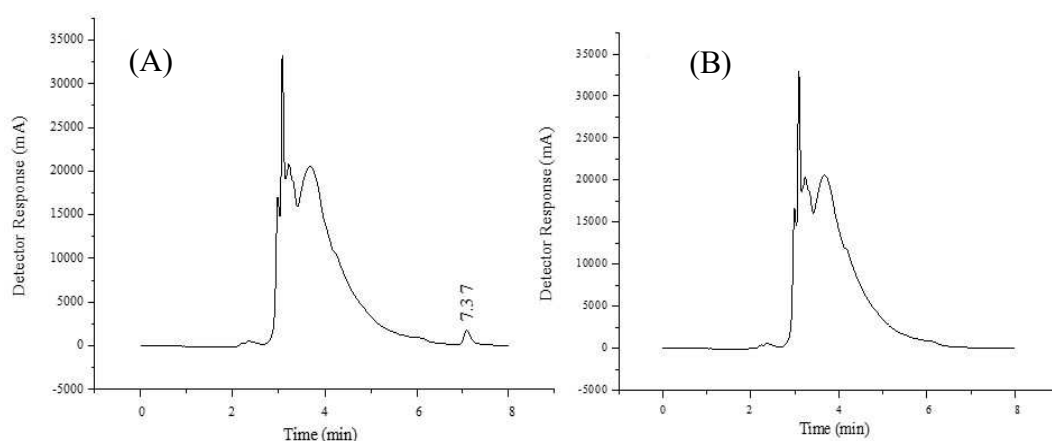


Figura 1. Cromatograma para a presença (A) e ausência (B) do atrazine nas amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo.

A linearidade foi determinada utilizando cinco concentrações em triplicata de 0,1 a 10 mg L^{-1} em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} (Figura 2).

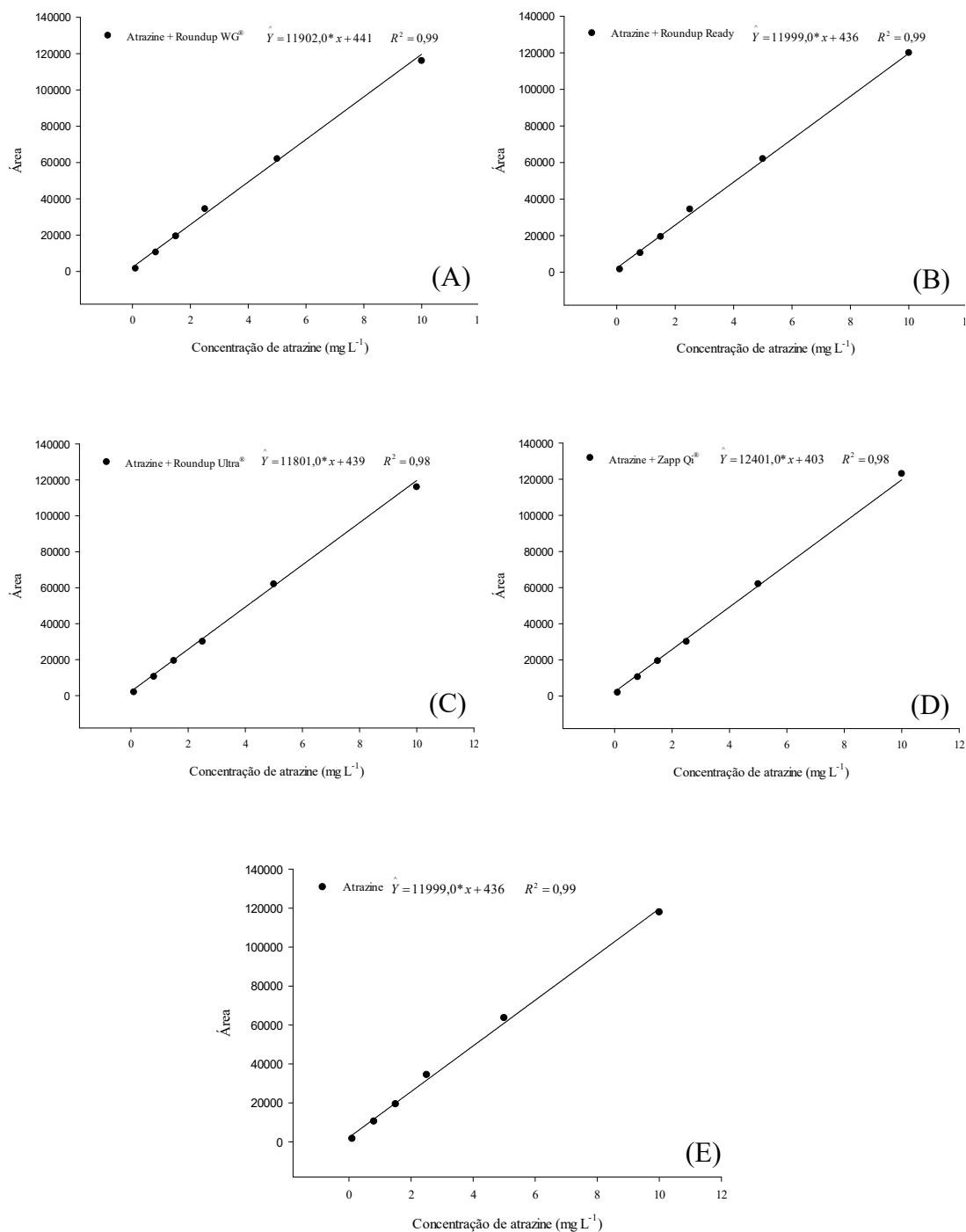


Figura 2. Linearidade do método de análise do atrazine em mistura com Roundup WG® (A), Roundup Ready® (B), Roundup Ultra® (C), Zapp Qi® (D), e isolado (E) na concentração de 50 mg L⁻¹ de equivalente ácido de glyphosate.

Os limite de detecção e quantificação para o atrazine isolado e em mistura nas formulações de glyphosate foram determinados conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do atrazine ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de solo) isolado e em mistura com as formulações de glyphosate utilizado o método proposto

Solos	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Atrazine	1,78	5,74
Atrazine + Roundup WG	1,14	4,64
Atrazine + Roundup Ready	1,65	4,15
Atrazine + Roundup Ultra	1,45	4,65
Atrazine + Zapp Qi	1,63	5,23

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Tempo de equilíbrio

O tempo para que se atingisse o equilíbrio do atrazine entre as fases sólida e líquida do substrato foi de aproximadamente 12 horas em todos os tratamentos (Figura 3A e 3B), adotando-se o tempo de 16 horas como garantia para que realmente ocorra o equilíbrio. A cinética de sorção foi caracterizada em duas fases distintas, e as curvas de sorção foram ajustadas adotando-se o modelo de Freundlich (Figura 3A e 3B).

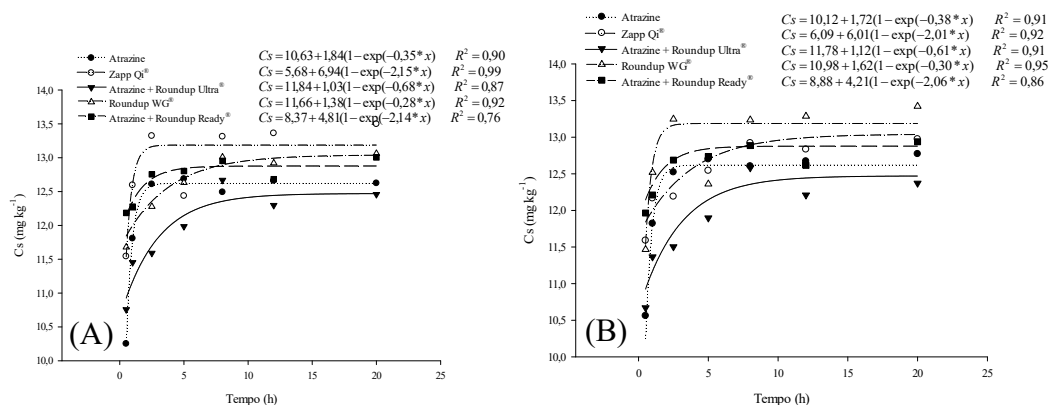


Figura 3. Curva de cinética da sorção no Latossolo Vermelho-Amarelo do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate nas concentrações de 10 mg L^{-1} (A) e 50 mg L^{-1} de equivalente ácido (B).

O primeiro momento da sorção se caracterizou pela rápida sorção, em velocidade exponencial, do atrazine ao solo. A maior disponibilidade de sítios para ligação na superfície dos agregados permitem uma maior interação com as moléculas do atrazine, proporcionando rápida sorção desse herbicida ao solo (BONFLEUR et al., 2011). A velocidade da sorção do atrazine foi reduzida a medida que uma maior quantidade de moléculas do atrazine foi sorvida ao substrato. A competição entre as

moléculas do herbicida e entre outros compostos de afinidade semelhante ao atrazine pelos sítios de ligação podem reduzir a velocidade na sorção do herbicida (MIRZAEI et al., 2013). Além disso, a saturação dos sítios superficiais de ligação pode dificultar a interação, seja pelo aumento na repulsão ou pelo impedimento físico das moléculas do atrazine presentes na solução do solo com os sítios disponíveis no interior dos agregados, desfavorecendo energeticamente a cinética de sorção do herbicida (KHENIFI et al., 2010; LIU et al., 2010; MARCO-BROWN et al., 2014; ROCHA et al., 2013). Em altas concentrações a sorção do atrazine não aumentou após 16 horas devido à saturação dos sítios de ligação, indicando assim a ocorrência do equilíbrio entre as fases (KHADIVINIA et al., 2014).

4.3.2 Isotermas de sorção e dessorção

Os dados de sorção do atrazine isolado e em mistura com as formulações de glyphosate se ajustaram a isoterma de Freundlich, com elevados coeficientes de determinação, variando entre 0,92 e 0,99 (Figura 4A e 4B). O valor de Kf para o atrazine isolado, obtido a partir da isoterma foi 2,179 (Tabela 2). O valor de Kf_(s) no ensaio do atrazine isolado (2,317) indica uma menor capacidade do substrato utilizado para adsorver esse herbicida comparado a outras classes de solos já estudadas.

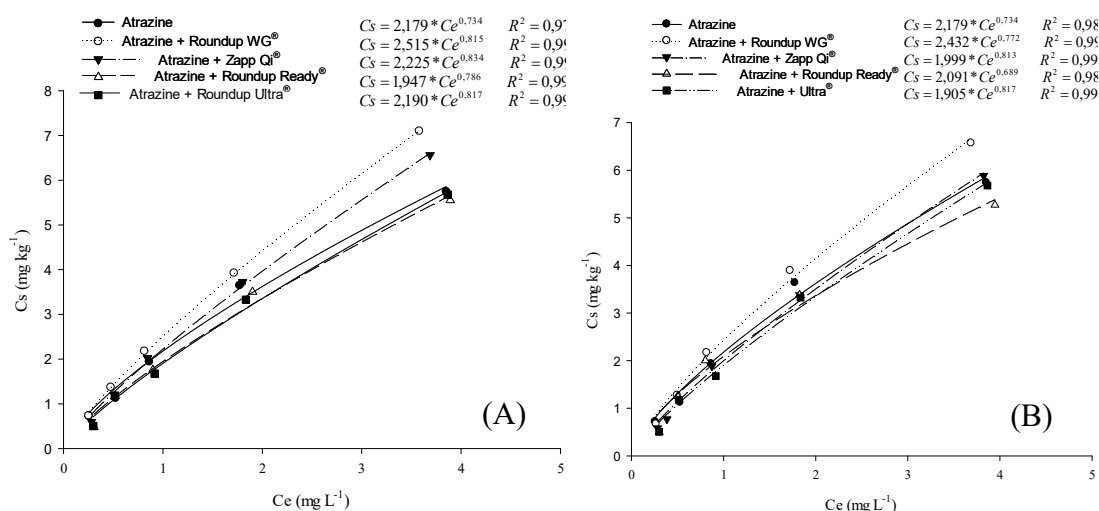


Figura 4. Isotermas da sorção em Latossolo Vermelho-Amarelo do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (A) e 50 mg L⁻¹ de equivalente ácido (B).

Pesquisas envolvendo um Gleissolo Melânico distrófico (AQUINO et al., 2013), um Ultissol Vulcânico (BAÉZ et al., 2013) e um Latossolo Roxo (OLIVEIRA JR et al., 2001) mostraram que estes foram capazes de adsorver uma maior quantidade

do atrazine, obtendo nesses ensaios valores de K_f igual 6,09, 15,6 e 4,04 respectivamente. A alta capacidade de adsorção nesses solos é devido a sua maior capacidade de troca catiônica (14,4; 26,6; 14,1 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$). A presença dessas cargas negativas no solo promove a adsorção moléculas com carga residual positiva, tais como o atrazine (SILVA & SILVA, 2013). O atrazine é uma base fraca, e na solução do solo pode dissociar em moléculas com carga residual positiva que se ligam nos sítios negativos dos coloides minerais e orgânicos do solo (SILVA & SILVA, 2013). Portanto, solos com baixa CTC, tais como o Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado nesse estudo ($\text{CTC} = 3,20 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$) possuem menor capacidade de sorção do atrazine.

A capacidade de sorção ($K_{f(s)}$) do atrazine no substrato, avaliada de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate em duas concentrações (10 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} de equivalente ácido) foram próximas, variando de 1,947 a 2,225 (Figura 4A, 4B e Tabela 3).

Tabela 3. Valores de K_f e $1/n$ da equação de Freundlich, ajustada para a sorção e dessorção do atrazine isolado e em mistura com diferentes formulações de glyphosate (10 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1})

Tratamentos	Sorção		Dessorção		Histerese (H)
	$K_{f(s)}$	$1/n_{(s)}$	$K_{f(d)}$	$1/n_{(d)}$	
Atrazine	2,179	0,734	1,227	0,563	1,304
Atrazine + Roundup WG [®]	2,515	0,815	1,276	0,831	0,981
Atrazine + Zapp Qi [®]	2,225	0,834	0,964	1,011	0,825
Atrazine + Roundup Ready [®]	1,947	0,786	1,074	0,951	0,826
Atrazine + Roudup Ultra [®]	2,19	0,817	1,19	0,813	1,005
Atrazine	2,17	0,734	1,227	0,563	1,304
Atrazine + Roundup WG [®]	2,432	0,772	0,973	0,831	0,929
Atrazine + Zapp Qi [®]	1,999	0,813	0,889	0,967	0,841
Atrazine + Roundup Ready [®]	2,091	0,689	1,384	1,009	0,683
Atrazine + Roudup Ultra [®]	1,905	0,817	0,989	0,876	0,933

A pequena diferença entre os valores de $K_{f(s)}$ indica que a presença das formulações de glyphosate não afeta os processos de sorção do atrazine, ou seja, a aplicação das formulações associado ao atrazine não altera a quantidade deste herbicida na solução do solo.

O potencial de contaminação de águas subterrâneas não aumenta devido a aplicação da mistura atrazine + formulações de glyphosate. Em áreas com alta

intensidade pluviométrica, e solos com alto teor de areia, como o utilizado nesse trabalho, ações que diminuem a sorção do atrazine podem aumentar a lixiviação desse herbicida para camadas profundas do solo, alcançando fontes de água subterrâneas (LAPWORTH; GOODDY, 2006). No entanto, a mistura de alguns herbicidas pode alterar a sorção desses no solo. Estudos avaliando a sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos com diferentes características, demonstraram que esses herbicidas apresentaram maiores valores de K_f quando em mistura (SOUSA, 2016). Isso pode reduzir a lixiviação desses herbicidas no solo, aumentando a segurança para aplicação desses produtos.

Compostos orgânicos e minerais que possuem mecanismo de adsorção semelhantes aos coloides orgânicos e minerais do solo podem competir pelos sítios de ligação disponíveis, reduzindo assim a adsorção daqueles com menor afinidade aos sítios (KURTOĞLU; ATUN, 2016). O glyphosate é adsorvido no solo por forças de van der Waals, formação de ligações de hidrogênio, troca iônica (o glifosato pode apresentar carga positiva e negativa variando com o pH do meio) e por ligação covalente com os óxidos metálicos do solo, principalmente com óxidos de ferro e alumínio (semelhante à adsorção específica dos fosfatos inorgânicos).

Esse último é o mecanismo mais importante para solos oxídicos (PRATA et al., 2000), como o utilizado nesse trabalho, fazendo com que o glyphosate permaneça altamente adsorvido no solo. Diferentemente do glyphosate, o atrazine é adsorvido principalmente pelas cargas negativas, e por ligações de hidrogênio, não competindo pelos sítios de ligação disponíveis, conseqüentemente, não alterando a sorção desses herbicidas.

Os valores de $K_{f(d)}$ foram menores que os obtidos para sorção para aplicações isoladas e em misturas com as formulações de glyphosate, em relação aos valores de $K_{f(s)}$ (Figura 5A, 5B e Tabela 3).

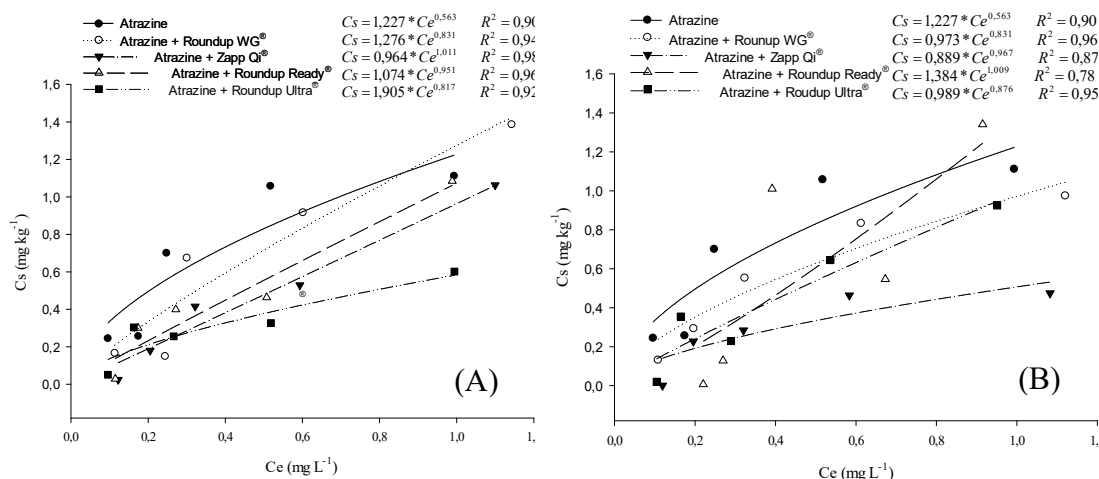


Figura 5. Isotermas da dessorção em Latossolo Vermelho-Amarelo do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (A) e 50 mg L⁻¹ de equivalente ácido (B).

Essa diferença entre as constantes indica que a capacidade de dessorção é maior do que a capacidade de sorção, mostrando a alta mobilidade no atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado. A maior sorção de um herbicida pode reduzir o risco de contaminação de águas subterrâneas, no entanto, é necessário avaliar também o processo de dessorção. O atrazine adsorvido no Latossolo Vermelho-Amarelo retornou a solução do solo, e isso predispõe esse herbicida a lixiviar-se no solo, aumentando seu potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Os valores de histerese (H) para o atrazine isolado foi maior em relação as aplicações em mistura com as formulações de glyphosate (Tabela 2). A histerese positiva é indicada por um índice H menor que à unidade, e a ausência desse fenômeno é indicada por H entre 0,65 e 1,0 (BARRIUSO et al., 1994). Esse índice demonstra a intensidade com que ocorre os processos de sorção e dessorção no solo (BARRIUSO et al., 1994). O efeito de histerese não foi observado para aplicações do atrazine em mistura com as formulações de glyphosate. Os valores de histerese variaram entre 0,683 a 1,005, e assim, não se pode confirmar a ocorrência, ou não de histerese para as aplicações do atrazine em mistura com formulações de glyphosate. No entanto, o atrazine em aplicações isoladas apresentou uma histerese negativa, ou seja, o processo de dessorção foi mais intenso que sua sorção no solo. Isso representa uma risco para aplicações desse herbicida em áreas com alta intensidade pluviométrica, e em solos rasos com presença de fontes de água subterrânea (TOCCALINO et al., 2014).

4.4 CONCLUSÃO

A dinâmica do atrazine no solo é influenciada quando esse herbicida é misturado como o glyphosate nas diferentes formulações.

4.5 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. A. et al. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 25:179-188, 2001.

AQUINO, R. F. et al. Atrazine in a corn cultivated area and its relation with the landscape position. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 5, p. 389-396, 2013.

BÁEZ, M. E. et al. Characterization of the atrazine sorption process on andisol and ultisol volcanic ash-derived soils: kinetic parameters and the contribution of humic fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 26, p. 61.

BARRIUSO, E.; Laird, D. A.; Koskinen, W. C. e Dowdy, R. H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v.58, p.1632-1638. 1994.

EL BAKOURI, H. et al. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5084-5091, 2010.

CLEVELAND, C. B. Mobility assessment of agrichemicals: current laboratory methodology and suggestions for future directions. **Weed technology**, p. 157-168, 1996.

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

DONG, F. et al. Quantifying Adoption Intensity for Weed-Resistance Management Practices and Its Determinants among US Soybean, Corn, and Cotton Farmers. **Journal of Agricultural and Resource Economics**, v. 41, n. 1, p. 42-61, 2016.

HEAP I (2015) The international survey of herbicide resistant weeds. **Weed Science**. Disponível em: <<http://weedsociety.org/>> (Acesso em 20 abr 2015).

KHADIVINIA, E. et al. Cadmium biosorption by a glyphosate-degrading bacterium, a novel biosorbent isolated from pesticide-contaminated agricultural soils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4304-4310, 2014.

KURTOĞLU, A. E.; ATUN, G. Competitive adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide and humic acid onto activated carbon for agricultural water management. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 53, p. 25653-25666, 2016.

KHENIFI, A. et al. Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni_2AlNO_3 layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p. 362-371, 2010.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

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

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1, p. 462-468, 2010.

LIU, Z. et al. Sorption and transport of sulfonamides in soils amended with wheat straw-derived biochar: effects of water pH, coexistence copper ion, and dissolved organic matter. **Journal of Soils and Sediments**, p. 1-9, 2015.

MARCO-BROWN, J. L. et al. 2014. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 449(1): 121-128.

Mirzaei, A., Ebadi, A., Khajavi, P. 2013. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina. **Chemical Engineering Journal**, 231(1): 550-560.

NETO, M. D. C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-10, 2016.

OLIVEIRA, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.

ROCHA, P. R. R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

SILVA, A. A., SILVA, J. F. (Editores). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG. Ed. UFV, 2013. 367p.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 748-752, 2011.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SOUSA, Giselle Vaz. Comportamento no solo dos herbicidas diuron e hexazinone aplicados isolados e em mistura. 2016. 22 fevereiro de 2016. 58 pp. Dissertação – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 22 de fevereiro de 2016.

SOUZA, M. F. et al. Persistence of imidazolinones in soils under a clearfield system of rice cultivation. **Planta Daninha**, v. 34, n. 3, p. 589-596, 2016.

TAVARES, L. A. F. Avaliação da produtividade e demanda energética de duas cultivares de soja transgênica e uma não transgênica sob efeito dos preparos de solo. **Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Agrônomicas Campus de Botucatu**. Tese (Doutorado) Botucatu, 2012. 71p.

TOCCALINO, P. L., GILLIOM, R. J., LINDSEY, B. D., RUPERT, M. G. et al. Pesticides in Groundwater of the United States: Decadal-Scale Changes, 1993–2011. **Groundwater**, v. 52, n. S1, p. 112-125, 2014.

VIEIRA, Eny Maria et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi avaliada sorção do glyphosate em um Latossolo Vermelho-Amarelo, bem como o comportamento do atrazine (sorção, dessorção e lixiviação) de forma isolada e em mistura com o glyphosate em quatro diferentes formulações, utilizando bioensaios e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Avaliações cromatográficas demonstram que a sorção do atrazine isolado e em mistura com formulações de glyphosate não foi alterada. No entanto, uma maior dessorção no Latossolo Vermelho-Amarelo foi encontrada quando esse herbicida foi aplicado sozinho.

A lixiviação do atrazine no solo foi influenciada quando esse herbicida foi aplicado em mistura com as formulações de glyphosate no Latossolo Vermelho-Amarelo. A aplicação do atrazine em mistura com Zapp Qi[®] e Roundup WG[®] aumentam o risco de contaminação de águas subterrâneas pelo atrazine no Latossolo Vermelho-Amarelo.

Considerando apenas o método químico para determinação da sorção do atrazine pode-se concluir que o aumento na lixiviação do atrazine em mistura com Zapp Qi[®] e Roundup WG[®] não ocorre devido a menor sorção desse herbicida, uma vez que nos ensaios cromatográficos, a sorção do atrazine em mistura com as formulações Zapp Qi[®] e Roundup WG[®] não foi alterada. Todavia, quando se estimou a sorção do atrazine pelo método biológico observaram-se diferenças nas constantes de sorção do atrazine quando em com diferentes formulações do glyphosate. Isso demonstra maior sensibilidade do método biológico para detectar o herbicida na solução do solo em relação ao método químico e, que também, outros atributos do solo, além da sorção e dessorção, podem afetar a mobilidade de herbicidas no solo. Portanto, são necessários outros estudos, além da sorção e dessorção, para entender o comportamento do atrazine no solo, quando aplicado com diferentes formulações de glyphosate.