

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Sorção-dessorção, efeito residual, eficácia do diclosulam no controle e
biologia de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata***

Laryssa Barbosa Xavier da Silva
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

LARYSSA BARBOSA XAVIER DA SILVA

Sorção-dessorção, efeito residual, eficácia do diclosulam no controle e biologia de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*

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

Orientador: Kassio Ferreira Mendes

Coorientadora: Mariana B. Teixeira Diniz

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

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

T

S586s
2025
Silva, Laryssa Barbosa Xavier da, 1996-
Sorção-dessorção, efeito residual, eficácia do diclosulam no
controle e biologia de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata* /
Laryssa Barbosa Xavier da Silva. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (124 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Kássio Ferreira Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Agronomia, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.040>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Solos - Efeito dos herbicidas. 3. *Borreria*
spp. 4. Cromatografia líquida. I. Mendes, Kássio Ferreira, 1990-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia.
III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

LARYSSA BARBOSA XAVIER DA SILVA

Sorção-dessorção, efeito residual, eficácia do diclosulam no controle e biologia de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*

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

APROVADA: 21 de janeiro de 2025.

Assentimento:

Laryssa Barbosa Xavier da Silva
Autora

Kassio Ferreira Mendes
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 31/01/2025 às 12:07:16 e pelo orientador em 31/01/2025 às 14:36:02. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **YOQD.DEIF.IA9V** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de realização desta etapa e por me proporcionar saúde e discernimento ao longo dessa jornada.

A minha família pelo apoio e compreensão ao longo de todos esses anos.

Ao meu orientador, professor Dr. Kassio Mendes, pelas ideias, correções e ensinamentos.

A minha coorientadora, Dra. Mariana Diniz, pela atenção, puxões de orelha e conhecimentos repassados.

Ao professor Dr. Antonio Alberto da Silva e ao Dr. Leonardo d'Antonino por possibilitarem minha vinda para a Universidade Federal de Viçosa.

A Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Agronomia (DAA) e programa de pós-graduação em Fitotecnia (PPGFIT) pela oportunidade e estrutura para a realização dos experimentos.

Ao Grupo de Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD/UFV) por se tornarem minha família em Viçosa. Listar um por um seria impossível, mas levo um pouco de vocês comigo por onde eu estiver e tenho muito orgulho de fazer parte deste grupo. Agradeço imensamente as mineiras Elisa Gomes, Dilma de Paula e Ana Carolina Paiva, pela recepção e auxílio em Viçosa. Quando somos de outro estado e chegamos em um lugar desconhecido, ter pessoas do bem e dispostas a ajudar, faz a diferença na nossa caminhada. Muito obrigada pelo apoio, bons momentos, lágrimas e diversas reuniões de negócios realizadas.

Aos amigos Anderson Gibbert, Guilherme Paiva, Grazielle Rodrigues, Vicente Pontes Jr., Alessandro Lima e Valter Vaz pelo auxílio e boas risadas durante a realização dos experimentos. Aos técnicos Marllon Castro e Júlio Reis pelo apoio e disponibilidade durante todos os experimentos.

A todos os estagiários que auxiliaram na realização dos experimentos, principalmente ao João Victor Freitas, Daniel Cordeiro, Lunna Cunha, Yure Guidi, Rafael D'Angieri e Alex Quaresma.

Aos professores João Carlos Galvão, Carlos Eduardo Magalhães e Laércio Junio da Silva pelos conselhos e conversas.

Ao professor Dr. Gustavo Franco por fornecer diversos solos que foram utilizados nos experimentos.

A Lídia Nara Alves e Tatiani Gomes por todo apoio e paciência com questões burocráticas e dúvidas da pós-graduação. Vocês são maravilhosas!

Ao Grupo de Estudos em Tecnologia e Produção de Sementes (GSem), principalmente ao colega Marcelo Limão pela amizade e auxílio nos experimentos.

Ao Laboratório de Química Analítica (LAQUA) pela

disponibilidade de equipamentos para o preparo de amostras.

Aos membros da banca de qualificação e defesa de doutorado, pelas considerações e tempo dedicado a contribuir com este trabalho.

Ao meu orientador de iniciação científica e de mestrado, Dr. Germani Concenço, pela amizade, conselhos e principalmente por me apresentar a área de plantas daninhas. Seus ensinamentos foram essenciais para que esse objetivo fosse atingido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 140434/2021-6 pela concessão da bolsa de estudos.

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

A todos que participaram comigo desta jornada, muito obrigada!

“Seja você quem for, seja qualquer posição que você tenha na vida, num nível altíssimo ou mais baixo social, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá. ”

(Ayrton Senna)

RESUMO

SILVA, Laryssa Barbosa Xavier da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2025. **Sorção-dessorção, efeito residual, eficácia do diclosulam no controle e biologia de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata***. Orientador: Kassio Ferreira Mendes. Coorientadora: Mariana Beatriz Teixeira Diniz.

O diclosulam é amplamente utilizado no manejo de plantas daninhas em função da sua ação na pré-emergência destas espécies. Este herbicida apresenta retenção no solo, processo que é governado pelos fatores de sorção-dessorção e efeito residual no solo, os quais podem ser analisados por técnicas analíticas, como a cromatografia, e por bioensaio com espécies sensíveis. No entanto, os resultados obtidos por ambas as técnicas podem não condizer entre si, resultando em injúrias em uma cultura sensível e impactando o manejo de plantas daninhas, por exemplo. Dentre as principais plantas daninhas na agricultura brasileira, destacam-se as espécies de vassourinha-de-botão (*Borreria* spp.), como *B. spinosa* e *B. verticillata*, as quais não apresentam informações consolidadas sobre sua biologia, o que impacta o controle destas espécies. Apesar do seu potencial, são escassos os estudos sobre a eficácia do diclosulam no manejo em pré-emergência dessas espécies, bem como, informações sobre processos de germinação e emergência destas espécies em diferentes condições ambientais. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi compreender aspectos relacionados biologia de *B. spinosa* e *B. verticillata* em condições ambientais distintas, bem como avaliar a eficácia do diclosulam no controle destas espécies e analisar o processo de sorção-dessorção e efeito residual do diclosulam em solos com características físico-químicas distintas. O experimento de germinação de espécies de vassourinha-de-botão foi realizado em câmaras de crescimento (B.O.D), dois regimes de luz (8h/16h luz e escuro, respectivamente, e escuro constante) e cinco temperaturas (20, 25, 30, 35 e 20-30°C). O experimento de emergência foi realizado em casa de vegetação, avaliando diferentes profundidades de semeadura (0; 1; 2; 4; 6 e 8 cm). Os experimentos de eficácia de controle foram realizados individualmente para cada espécie, com três solos distintos e dez doses de diclosulam (0 a 35g i.a. ha⁻¹). Os experimentos de sorção-dessorção, por cromatografia, foram realizados pelo método “*batch equilibrium*” com diferentes concentrações de diclosulam para a avaliação do coeficiente de sorção-dessorção pelo modelo linear (K_d) e de Freundlich (K_f), além da normalização dos coeficientes pelo carbono orgânico do solo (K_{oc} e K_{foc}). A estimativa de sorção por bioensaio possibilita o cálculo da dose necessária para obtenção de 50% de controle (C_{50}) e da dose para redução de 50%

de massa seca (GR_{50}), bem como a razão de sorção (RS) destes parâmetros. O efeito residual foi avaliado por bioensaio com girassol, a partir da dose máxima recomendada para cultura da soja ($35 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e diferentes épocas de aplicação (0 a 240 dias), possibilitando o cálculo do tempo de meia-vida residual (Residual Lifetime - RL_{50}) e tempo necessário para redução de 50% da massa seca (GR_{50}). Os resultados obtidos quanto ao estudo de germinação, demonstraram que *B. spinosa* apresentou maior índice de velocidade de germinação (IVG) (12,59 e 12,15) e primeira contagem (34 e 33%) nas temperaturas de 20°C e 25°C , na presença de luz, respectivamente. Para a *B. verticillata*, maior IVG foi observado em 20 e 25°C (6,46 e 6,95, respectivamente). A emergência de *B. spinosa* e *B. verticillata* foi reduzida com o aumento da profundidade de semeadura, sendo nula em profundidades de 6 cm. Os resultados evidenciaram que ambas as espécies foram influenciadas negativamente por temperaturas elevadas ($>25^{\circ}\text{C}$), e apresentaram comportamento fotoblástico positivo. A eficácia do diclosulam no controle para ambas as espécies foi eficiente ($>90\%$) na dose máxima registrada de $35 \text{ g i.a. ha}^{-1}$, nos solos avaliados. Para o experimento de sorção-dessorção por cromatografia, o K_d variou de 4,80 a 10,89 L Kg^{-1} ; já o K_f variou de 6,80 a 14,96 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ com porcentagem de sorção entre 60,7% e 80,2%, enquanto a dessorção não foi quantificada. Para a estimativa de sorção por bioensaio com girassol, os valores de C_{50} e GR_{50} variaram de 0,34 a 2,92 e de 0,86 a 6,23 g i.a. ha^{-1} , respectivamente. Com base na análise de componentes principais, foi evidenciado que as técnicas analíticas e biológicas são complementares, mas não equivalentes. Em relação ao efeito residual do diclosulam em girassol, foi observado RL_{50} de 64,4 a 203,4 dias; e GR_{50} variando de 66,6 a 214,2 dias nos solos avaliados. Assim, o entendimento dos padrões de germinação e emergência de plantas daninhas pode auxiliar nas estratégias de manejo, bem como, o diclosulam pode ser uma alternativa de controle de vassourinha-de-botão em solos distintos. Ainda, os processos de sorção-dessorção e efeito residual são indispensáveis na avaliação da retenção do diclosulam em solos.

Palavras-chave: bioensaio; cromatografia líquida; *carryover*; vassourinha-de-botão; pré-emergência.

ABSTRACT

SILVA, Laryssa Barbosa Xavier da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2025. **Sorption-desorption, residual effect, efficacy of diclosulam in the control and biology of *Borreria spinosa* and *Borreria verticillata*.** Adviser: Kassio Ferreira Mendes. Co-adviser: Mariana Beatriz Teixeira Diniz.

Diclosulam is widely used for weed management due to its pre-emergence action of weeds. This herbicide exhibits soil retention, a process governed by sorption-desorption factors and its residual effect in the soil, which can be analyzed using analytical techniques, such as chromatography and bioassays with sensitive species. However, results obtained from these techniques may not always align, potentially leading to injury in sensitive crops and impacting weed management strategies. Thus, among the major hard-to-control weeds in Brazilian agriculture, false buttonweed species (*Borreria* spp.), such as *B. spinosa* (false buttonweed) and *B. verticillata* (shrubby false buttonweed), stand out. These species lack consolidated biological information, which hinders their control. Despite its potential, studies on the efficacy of diclosulam in the pre-emergence management of these species, as well as on their germination and emergence processes under different environmental conditions, are scarce. Thus, the objective of this study was to evaluate the sorption-desorption process, residual effect, and efficacy of diclosulam in controlling *B. spinosa* and *B. verticillata* in soils with distinct physicochemical characteristics, in addition to understanding germination and emergence aspects of these species. The germination experiment for *Borreria* species was conducted in growth chambers (B.O.D) under two light regimes (8h/16h light/dark and constant darkness) and five temperatures (20, 25, 30, 35 and 20–30°C). The emergence experiment was conducted in a greenhouse, evaluating different sowing depths (0, 1, 2, 4, 6 and 8 cm). Control efficacy experiments were conducted individually for each species, using three distinct soils and ten doses of diclosulam (0 to 35 g a.i. ha⁻¹). Sorption-desorption experiments were performed using the batch equilibrium method with various diclosulam concentrations to evaluate the sorption-desorption coefficients based on the linear model (K_d) and Freundlich model (K_f), as well as normalizing these coefficients by soil organic carbon (K_{oc} and K_{foc}). Sorption estimation through bioassays allowed calculation of the dose required for 50% control (C_{50}) and the dose required to reduce dry mass by 50% (GR_{50}), along with the sorption ratio (SR) of these parameters. The residual effect was assessed via a sunflower bioassay, using the maximum recommended dose (35 g a.i. ha⁻¹) and various application times (0 to 240 days), enabling

calculation of the residual half-life (Residual Lifetime - RL_{50}) and time required for a 50% reduction in dry mass (GR_{50}). The germination results for *B. spinosa* showed higher germination speed index (GSI) values (12.59 and 12.15) and first counts (34 and 33%) at 20°C and 25°C under light conditions, respectively. For *B. verticillata*, higher GSI values were observed at 20°C and 25°C (6.46 and 6.95%, respectively). The emergence of *B. spinosa* and *B. verticillata* decreased with increased sowing depth, becoming null at 6 cm depth. Results demonstrated that both species were negatively affected by high temperatures (>25°C) and exhibited positive photoblastic behavior. Diclosulam efficacy in controlling both species was above 80% at the maximum registered dose of 35 g a.i. ha⁻¹ in the soils evaluated. In the sorption-desorption experiments, K_d values ranged from 4.80 to 10.89 L kg⁻¹, while K_f values ranged from 6.80 to 14.96 mg^(1-1/n) L^{1/n} kg⁻¹, with sorption percentages between 60.7% and 80.2%. Desorption was not quantified. In the sunflower bioassay for sorption estimation, C_{50} and GR_{50} values ranged from 0.34 to 2.92 and 0.86 to 6.23 g a.i. ha⁻¹, respectively. Principal component analysis revealed that analytical and biological techniques are complementary but not equivalent. Regarding the residual effect of diclosulam in sunflower, RL_{50} values ranged from 64.4 to 203.4 days, while GR_{50} values varied from 66.6 to 214.2 days. Thus, understanding germination and emergence patterns of weeds can assist in developing management strategies, as well as enhancing control efficacy of false and shrubby false buttonweed in different soils. Moreover, sorption-desorption processes and residual effects are crucial for assessing diclosulam retention in soils.

Keywords: bioassay; liquid chromatography; carryover; false buttonweed; pre emergence

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
OBJETIVOS	17
Objetivo geral.....	17
Objetivos específicos.....	17
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	18
BIOLOGIA DA GERMINAÇÃO E EMERGÊNCIA DE <i>Borreria spinosa</i> e <i>Borreria verticillata</i>	21
RESUMO.....	22
1.1 Introdução.....	23
1.2 Material e Métodos	24
1.2.1 Efeito da temperatura e luminosidade na germinação de <i>Borreria spinosa</i> e <i>Borreria verticillata</i>	24
1.2.2 Impacto da profundidade de semeadura na emergência de <i>Borreria spinosa</i> e <i>Borreria verticillata</i>	25
1.2.3 Análise estatística	26
1.3 Resultados e Discussão	27
1.3.1 <i>Borreria spinosa</i>	27
1.3.2 <i>Borreria verticillata</i>	30
1.4 Conclusões	34
1.5 Referências bibliográficas.....	35
CAPÍTULO 2	37
EFICÁCIA DO DICLOSULAM NO CONTROLE DE DUAS ESPÉCIES DE VASSOURINHA-DE-BOTÃO CULTIVADAS EM SOLOS CONTRASTANTES...37	
RESUMO.....	38
2.1 Introdução	39
2.2 Material e métodos	40
2.2.1 Caracterização experimental e tratamentos	40
2.2.2 Avaliações de nível de injúria e massa seca de parte aérea	42
2.2.3 Análise estatística dos dados	42
2.3 Resultados e Discussão.....	44
2.3.1 <i>Borreria spinosa</i>	44
2.3.2 <i>Borreria verticillata</i>	48
2.4 Conclusões	53
2.5 Referências bibliográficas	54

CAPÍTULO 3	57
SORÇÃO-DESSORÇÃO DO DICLOSULAM EM SOLOS TROPICAIS: ANÁLISE POR HPLC E BIOENSAIO COM GIRASSOL	57
RESUMO	58
3.1 Introdução	60
3.2 Material e métodos	62
3.2.1 Coleta e caracterização físico-químicas dos solos utilizados	62
3.2.2 Estudo da sorção e dessorção do diclosulam em solos tropicais por HPLC	65
3.2.2.1 Validação do método cromatográfico para detecção e quantificação do diclosulam	65
3.2.2.1.1 Seletividade	65
3.2.2.1.2 Linearidade	65
3.2.2.1.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	66
3.2.2.1.4 Precisão	66
3.2.2.1.5 Exatidão	66
3.2.2.2 Tempo de equilíbrio	67
3.2.2.3 Isotermas de sorção-dessorção	67
3.2.3 Estimativa da sorção em curva dose-resposta por bioensaio com girassol	68
3.2.3.1 Avaliações visuais e de massa seca de parte aérea	68
3.2.4 Análise estatística dos dados	69
3.3 Resultados e Discussão	73
3.3.1 Validação do método analítico para detecção e quantificação de diclosulam em solos distintos	73
3.3.2 Tempo de equilíbrio	75
3.3.3 Sorção e dessorção de diclosulam em solos tropicais por HPLC	76
3.3.4 Estimativa de sorção do diclosulam em solos distintos por bioensaio com girassol	81
3.3.5 Análises multivariadas dos parâmetros de sorção por HPLC e bioensaio de diclosulam em dez solos	91
3.4 Conclusões	94
3.5 Referências bibliográficas	95
CAPÍTULO 4	99
EFEITO RESIDUAL DO DICLOSULAM EM SOLOS POR BIOENSAIO COM GIRASSOL: UMA ANÁLISE DO TEMPO DE MEIA-VIDA RESIDUAL	99
RESUMO	100

4.1 Introdução	101
4.2 Material e métodos	102
4.2.1 Coleta e caracterização físico-químicas dos solos utilizados	102
4.2.2 Tratamentos e avaliações.....	105
4.2.3 Análise estatística	105
4.3 Resultados e discussão	107
4.4 Conclusões	115
4.5 Referências bibliográficas.....	116
CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
ANEXOS	120

INTRODUÇÃO GERAL

A vassourinha-de-botão (*Borreria* spp.) é uma planta herbácea, de ciclo C3, perene e com hábito de crescimento semi-arbustivo. Em áreas de sucessão soja-milho, as espécies *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata* destacam-se devido à sua dificuldade de controle, alta capacidade de rebrota e pela lacuna de informações sobre biologia e manejo destas plantas daninhas (MARTINS *et al.*, 2010; CABRAL *et al.*, 2011; IZUOGU *et al.*, 2020).

O conhecimento da biologia das plantas daninhas é importante para compreensão da dinâmica populacional e estabelecimento das espécies. O processo de germinação das sementes envolve uma série de atividades metabólicas, como reações químicas e enzimáticas, as quais regulam o estabelecimento inicial das espécies das plantas daninhas, sendo reguladas por fatores ambientais, como temperatura e luminosidade (ORZARI *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2021).

A temperatura é importante pois atua diretamente na velocidade das reações bioquímicas e na absorção de água para o início do processo germinativo. Cada espécie apresenta uma faixa adequada de temperatura para atingir a máxima germinação num menor intervalo de tempo (YAMASHITA e GUIMARÃES, 2011).

A luz tem relação direta com a atividade dos fitocromos (pigmentos fotorreceptores), os quais apresentam duas formas nas plantas, sendo a primeira que absorve luz no comprimento de 660 nm (vermelho) e a segunda com absorção máxima a 730 nm (vermelho distante), a qual é a forma ativa para germinação. Logo, a germinação de sementes pela luz ocorre devido à conversão de fitocromos inativos para a forma ativa (VIVIAN *et al.*, 2008).

As sementes que precisam de luz para germinar são classificadas como fotoblásticas positivas; aquelas que germinam na ausência de luz são denominadas fotoblásticas negativas; e as cuja germinação não é afetada pela luz são consideradas fotoblásticas neutras ou não fotoblásticas (MAYER e POLJAKOFF MAYBER, 1989; EL-KEBLAWY, 2017).

Aliadas a escassez de estudos para a compreensão da germinação de *B. spinosa* e *B. verticillata*, ambas apresentam tolerância ao glyphosate; essa situação é agravada pela limitada disponibilidade de moléculas registradas para seu controle, a

maioria das quais atua apenas na pós-emergência dessas espécies (KALSING *et al.*, 2020; AGROFIT, 2024).

Estudos para alternativas de manejo de vassourinha-de-botão, são pouco explorados, os quais, majoritariamente, abrangeram a aplicação de herbicidas em pós-emergência, em áreas de pastagem (CALDEIRA *et al.*, 2014) ou milho (ALBRECHT *et al.*, 2022). Todavia a utilização destas moléculas é dificultada em sistemas de rotação ou sucessão de culturas e no manejo outonal, principalmente em função do efeito residual e a seletividades destas moléculas das culturas.

A utilização de herbicidas na pré-emergência das plantas daninhas é uma estratégia para manejo do banco de sementes e espécies tolerantes ou biótipos resistentes a glyphosate. Neste contexto, o diclosulam é uma das principais moléculas utilizadas nos sistemas de produção da soja no cenário agrícola nacional. O mecanismo de ação do diclosulam ocorre a partir da inibição da enzima acetolactato sintase (ALS) (Grupo 2 – HRAC), responsável pela produção dos aminoácidos essenciais: valina, leucina e isoleucina (DAYAN e DUKE, 2020).

No Brasil, o diclosulam é registrado para a cultura da soja e cana-de-açúcar (ROGRIGUES e ALMEIDA, 2018). Este herbicida possui amplo espectro de controle desde plantas daninhas eudicotiledôneas, como buva (*Conyza* spp.), caruru (*Amaranthus* spp.), corda-de-viola (*Ipomoea* spp.), picão-preto (*Bidens pilosa*), erva-quente (*Spermacoce* syn. *Borreria latifolia*) entre outras; podendo, em função da dose, controlar plantas monocotiledôneas como capim-amargoso (*Digitaria insularis*) e capim-colchão (*Digitaria horizontalis*), além de espécies da família Cyperaceae, como tiririca (*Cyperus rotundus*) (MATTE *et al.* 2019; ZHANG *et al.* 2021; AGROFIT, 2024). Mesmo com o registro do diclosulam para controle *Borreria latifolia*, são escassos estudos focados na eficácia de controle na pré-emergência de demais espécies do gênero *Borreria*, como *B. spinosa* e *B. verticillata*.

A eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência está diretamente relacionada à sua biodisponibilidade na solução do solo (LIMA *et al.* 2024). Após a pulverização, os herbicidas estão sujeitos a processos de transformação, transporte e retenção, os quais determinam o destino final dessas moléculas no ambiente (MENDES *et al.* 2024).

O processo de retenção de herbicidas no solo, é baseado nos processos de sorção, dessorção e efeito residual, os quais regem a eficácia no controle de plantas daninhas, sendo influenciados pelas características físico-químicas do solo, do herbicida e por condições climáticas (MENDES *et al.* 2024). A sorção é um processo interfacial, que se refere à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares a uma superfície. Por outro lado, a dessorção é o retorno da substância sorvida à solução do solo ou sua liberação, enquanto o resíduo ligado permanece retido na forma não disponível (LAVORENTI *et al.* 2003).

A avaliação do processo de sorção é baseada em parâmetros obtidos por técnicas analíticas em laboratório, como a cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) ou por estimativas em condições de campo ou casa de vegetação a partir da condução de bioensaios. Em laboratório, a sorção é avaliada pelos parâmetros K_d e K_{oc} , em K_d representa o coeficiente de sorção e o K_{oc} é a sorção normalizada pelo carbono orgânico do solo (CO) (MENDES *et al.* 2024).

Por outro lado, em condições de campo, a sorção é estimada por técnicas de bioensaio com espécies sensíveis aos herbicidas avaliados, possibilitando calcular a dose necessária para causar 50% de injúria (C_{50}) e 50% de redução no acúmulo de massa seca (GR_{50}), bem como a razão de sorção (RS), a partir de avaliação visual das injúrias e da massa seca em espécies bioindicadoras nos solos e substrato inerte, normalmente areia lavada (SILVA *et al.* 2022).

O efeito residual dos herbicidas tem como objetivo principal evitar e/ou reduzir fluxos de emergência de plantas daninhas do banco de sementes no estabelecimento inicial das culturas de interesse econômico (SANTOS *et al.* 2018). Por outro lado, o efeito residual do herbicida no solo depende das interações do herbicida com o solo e das condições climáticas do local, que afetam a degradação química, biológica e luminosa do herbicida (RECTOR *et al.* 2020). Uma prática consolidada para avaliar o efeito residual de herbicidas, é o bioensaio com espécies sensíveis. Essa técnica é rápida e de baixo custo, sendo normalmente utilizada em detrimento as técnicas analíticas, as quais necessitam de condições controladas e equipamentos específicos para sua realização.

O diclosulam possui caráter ácido fraco ($pK_a = 4,09$) e possui solubilidade em água (S_w) variando de 124 mg L (pH 7) a 117 mg L (pH 5) a 20°C, o que implica no transporte deste herbicida no perfil do solo (RODRIGUES e ALMEIDA, 2018). Por outro lado, o processo de sorção e dessorção desses herbicidas no solo, desempenha um papel crucial na regulação da sua biodisponibilidade no ambiente (GUL *et al.* 2020).

Tendo em vista a ampla diversidade de solos no Brasil, torna-se cada vez mais necessário o estudo do comportamento do diclosulam em solos com características contrastantes, de modo a compreender como as características dos solos influenciam na eficácia de controle de plantas daninhas, bem como, os fatores relacionados com a sorção e nível de injúria deste herbicida em solos com características físico-químicas contrastantes. Além disso, o estudo da germinação de espécies de vassourinha-de-botão sob diferentes condições ambientais é fundamental para compreender a dinâmica populacional dessas plantas.

A partir dessas informações, é possível obter dados relevantes sobre as interações ecológicas e, conseqüentemente, desenvolver estratégias de manejo para o controle dessas espécies em ambientes agrícolas levando em consideração o comportamento de herbicidas no ambiente.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar a biologia de espécies de vassourinha de botão (*Borreria verticillata* e *Borreria spinosa*), bem como a eficácia do diclosulam no controle destas espécies. Além disso, avaliar os processos de sorção-dessorção do diclosulam (por HPLC e por bioensaio via curva de dose-resposta) e seu efeito residual (por bioensaio) em solos tropicais com características distintas.

Objetivos específicos

- Compreender como a variação de temperatura, regime de luz e profundidade de semeadura influencia a germinação e emergência de duas espécies de vassourinha-de-botão (*Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*).
- Avaliar o nível de controle de duas espécies de vassourinha-de-botão (*B. spinosa* e *B. verticillata*) em função de doses de diclosulam em solos distintos, a partir da obtenção das doses necessárias para promover 90% de controle (C_{90}) e para reduzir 90% do acúmulo de massa seca (GR_{90}).
- Quantificar por HPLC a sorção e dessorção do diclosulam aplicado em solos agricultáveis com diferentes características físico-químicas;
- Avaliar a sorção e dessorção do diclosulam em solos distintos utilizando modelos de Freundlich e Linear para cálculo do coeficiente de sorção ($K_{f(s)}$ e $K_{d(s)}$), coeficiente de dessorção ($K_{f(d)}$ e $K_{d(d)}$), porcentagem sorvida (S%) e porcentagem dessorvida (D%).
- Estimar a C_{50} (dose necessária para controle de 50%), a GR_{50} (dose para redução de 50% do acúmulo de massa seca), bem como a razão de sorção (RS) do diclosulam por meio de curvas-dose resposta em solos distintos a partir de bioensaio com girassol.
- Correlacionar os parâmetros obtidos via cromatografia e por bioensaio com as características dos diferentes solos avaliados;
- Avaliar o efeito residual do diclosulam em solos com diferentes características, a partir da RL_{50} com espécie bioindicadora (girassol) sensível ao herbicida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Ministério da Agricultura do Governo Federal. Disponível: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons. Acesso em: 30 de janeiro de 2024.

ALBRECHT, A. J.; LORENZETTI, J. B.; ALBRECHT, L. P.; DANILUSSI, M. T.; BARROSO, A. A. M.; SILVA, A. F. Eficácia de herbicidas no controle *Spermacoce verticillata* e seletividade para as plantas de milho. **Weed Control Journal**, v. 21, p. e202200769., 2022.

CABRAL, E. L.; MIGUEL, L. M.; SALAS, R. M. Dos especies nuevas de Borreria (Rubiaceae), sinopsis y clave de las especies para Bahia, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 25, n. 2, p. 255-276, 2011.

CALDEIRA, D., AMARAL, V., CASADEI, R. A., BARROS, L., FIGUEIREDO, Z. Controle de plantas daninhas em pastagem usando doses e misturas de herbicidas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 10, p.1052–1060, 2014.

DAYAN, F.E.; DUKE, S.O. Discovery for new herbicide sites of action by quantification of plant primary metabolite and enzyme pools. **Engineering**, v. 6, p. 509–514, 2020.

EL-KEBLAWY, A. Germination response to light and temperature in eight annual grasses from disturbed and natural habitats of an arid Arabian desert. **Journal of Arid Environments**, v. 147, n.1, p. 17-24, 2017.

GUL, P.; AHMAD, K.S., GUL, M.M. Herbicide thien carbazole-methyl pedospheric disposition through sorption and degradation mechanisms in heterogenous soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, p. 1-19, 2020.

IZUOGU, N. B.; BELLO, O. E.; BELLO, O. M. A review on *Borreria verticillata*: A potential bionematicide, channeling its significant antimicrobial activity against root-knot nematodes. **Heliyon**, v. 6, n. 10, 2020.

KALSING, A.; ROSSI, C. V. S.; LUCIO, F. R.; MINOZZI, G. B.; GONCALVES, F. P.; VALERIANO, R. Efficacy of control of glyphosate-tolerant species of the Rubiaceae family through double-knockdown applications. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020190700, 2020.

LAVORENTI, A.; ROCHA, A.A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L.; PINTO, O.B. Comportamento do diclosulam em amostras de um latossolo vermelho distroférico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 183-190, 2003.

LIMA, A. C., WEI, M. C. F., LAUBE, A. F. S., ALCÁNTARA-DE LA CRUZ, R., FREITAS, F. C. L. D., DA SILVA, A. A.; MENDES, K. F. Spatial variability mapping of indaziflam and metribuzin sorption–desorption for precision weed control. **Precision Agriculture**, v. 25, n. 1, p. 30-50, 2024.

- MARTINS, B. A. B.; CHAMMA, H. M. C. P.; DIAS, C. T. D. S.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Germinação de *Borreria densiflora* var. *latifolia* sob condições controladas de luz e temperatura. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 301-307, 2010.
- MATTE, W.D.; CAVALIERI, S.D.; PEREIRA, C.S.; IKEDA, F.S.; COSTA, W.B. Residual activity of diclosulam applied to soybean on cotton crop in succession. **Planta Daninha**, v. 37, p. 1-8, 2019.
- MAYER, A.C.; POLJAKOFF MAYBER, A. **The germination of seeds** 4.ed. Oxford: Pergamon Press, 1989. 270p.
- MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; LIMA, A. C. L; GODOI JUNIOR, M. A. Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights. In.: MENDES, K. F. **Pesticides- Agronomic Application and Environmental Impact**. London, UK: IntechOpen, p. 1-27, 2024.
- ORZARI, I.; MONQUERO, P. A.; REIS, F. C.; SABBAG, R. S.; HIRATA, A. C. S. Germinação de espécies da família Convolvulaceae sob diferentes condições de luz, temperatura e profundidade de semeadura. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 53-61, 2013
- RECTOR, L.S.; PITTMAN, K.B.; BEAM, S.C.; BAMBER, K.W.; CAHOON, C.W.; FRAME, W.H.; FLESSNER, M.L. Herbicide carryover to various fall-planted cover crop species. **Weed Technology**, v. 34, p.25–34, 2020.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de Herbicidas**. 7ª ed. Londrina: Produção Independente, 2018. 764 p.
- SANTOS, C. G.; REIS, A. N.; FERREIRA, A. C.; MARQUES, R. P. Residual do herbicida imazetapir na cultura do milho. **Colloquium Agrariae**. p. 154-159. 2018.
- SILVA, A. A.; MENDES, K. F.; DANTONINO, L.; PEREIRA, G. A. M.; MIELKE, K. C.; OLIVEIRA JR., R. S. Dinâmica e destino de herbicidas no solo. In: MENDES, K. F. SILVA, A. A. (Orgs.). **Plantas Daninhas: Herbicidas**. Vol. 2, 1 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2022, p. 100-128.
- SOUZA, G. S. F.; MARQUES, R. F.; PEREIRA, M. R. R.; MARCHI, S. R.; MARTINS, D. Light intensity and sowing depth on the emergence and development of weeds. **Advances in Weed Science**, v. 39, p. e02100043, 2021.
- VIVIAN, R.; GOMES JR; F. G.; CHAMMA, H. M. C. P.; SILVA, A. A.; FAGAN, E. B.; RUIZ, S. T. Efeito da luz e da temperatura na germinação de *Alternanthera tenella*, *Conyza bonariensis* e *Digitaria ciliaris*. **Planta Daninha**, v. 26, p. 507-513, 2008.
- YAMASHITA, O. M.; GUIMARÃES, S. C. Germinação de sementes de *Conyza canadensis* e *Conyza bonariensis* em diferentes condições de temperatura e luminosidade. **Planta Daninha**, v. 29, p. 333-342, 2011.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SHI, B.; LI, B.; DU, Z.; WANG, J.; ZHU, L.; WANG, J. Effects of cloransulam-methyl and diclosulam on soil nitrogen and carbon cycle-related microorganisms. **Journal of Hazardous Materials**, v.418, p.126395, 2021.

CAPÍTULO 1

BIOLOGIA DA GERMINAÇÃO E EMERGÊNCIA DE *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*

RESUMO

As espécies de vassourinha-de-botão, *Borreria spinosa* e *B. verticillata*, são plantas daninhas de difícil controle em diversos sistemas de produção agrícola do Brasil. No entanto, pouco se sabe sobre aspectos da biologia de germinação e emergências destas espécies. Dessa forma, o objetivo com este trabalho foi avaliar a variação de temperatura, regime de luz e profundidade de semeadura sob o processo de germinação e emergência de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*. Cada espécie foi avaliada de forma independente, totalizando 2.000 sementes avaliadas em dois experimentos, com o primeiro em esquema fatorial 2x5, com quatro repetições, dois regimes de luz (8h/16h luz e escuro, respectivamente, e escuro constante) e cinco temperaturas (20, 25, 30, 35 e 20-30°C). O segundo experimento, foi realizado em 6 profundidades de semeadura (0; 1; 2; 4; 6 e 8 cm) e quatro repetições. Para tanto, foram avaliados a germinação, o índice de velocidade de germinação (IVG) e primeira contagem de germinação (PC) (experimento 1); e no experimento 2 avaliou-se a emergência e o índice de velocidade de emergência (IVE). O aumento da temperatura ocasionou decréscimo gradual em todas as variáveis avaliadas, independentemente da espécie. As sementes de *B. spinosa* apresentaram maior IVG (12,59 e 12,15) e PC (34 e 33) nas temperaturas de 20°C e 25°C, na presença de luz, respectivamente. Em relação a *B. verticillata*, maior IVG foi observado em 20°C e 25°C (6,46 e 6,95, respectivamente). A presença de luz foi responsável por 88 e 69% da germinação de *B. spinosa* e *B. verticillata* a 25°C, respectivamente. A profundidade de semeadura afetou a emergência das plantas com redução significativa em profundidades superiores a 4 cm, sendo a emergência praticamente nula a partir de 6 cm.

Palavras-chave: *Borreria* spp., temperatura, luminosidade, fotoblastia.

1.1 Introdução

O gênero *Borreria* (syn. *Spermacoce*) engloba diversas plantas daninhas no Brasil, dentre elas, a vassourinha-de-botão. Em áreas agrícolas, as espécies *B. spinosa* e *B. verticillata* representam maior preocupação por apresentarem ciclo perene, alta rusticidade frente a condições adversas e tolerância ao glyphosate, sendo necessária a adoção de práticas de manejo complementares ao controle químico (VARGAS *et al.*, 2018; KALSING *et al.*, 2020).

As plantas de *Borreria spinosa* possuem ramos tetragonos, glabros ou pubescentes com folhas pseudoverticiladas e inflorescência terminais e axilares com 2 a 5 glomérulos hemisféricos por ramo, flores com lobos do cálice estreito-triangulares, com sementes de até 4 mm; já a *Borreria verticillata* apresenta ramos cilíndricos, ferrugíneos, com folhas pseudoverticiladas pela presença de braquiblastos muito desenvolvidos, com inflorescência terminais, axilares e bilaterais com 1 a 3 glomérulos globosos, flores com lobos do cálice linear-espatulados e sementes de até 2,5 mm (NEPOMUCENO *et al.*, 2018).

A germinação das sementes depende da interação entre seu estado fisiológico e as condições ambientais, sendo que cada espécie apresenta necessidades específicas, como disponibilidade de água, temperatura, luz e profundidade de semeadura, para que o processo de germinação ocorra (MONDO *et al.* 2010). Estima-se que uma planta de vassourinha-de-botão produz até 90 mil sementes, as quais em função do tamanho reduzido são facilmente dispersas no ambiente contribuindo com sua longevidade no banco de diásporos do solo (MARTINS *et al.* 2010).

A temperatura do ambiente determina a velocidade das reações fisiológicas das plantas, sendo determinantes para o processo de germinação e emergência. A faixa de temperatura ótima para a germinação é caracterizada pela obtenção do máximo potencial de germinação em menor tempo (MAYER e POLJAKOFF MAYBER, 1989; ORZARI *et al.*, 2013). Já a luz pode promover ou inibir a germinação, sendo dependente da sua composição espectral e irradiância, do estado fisiológico das sementes e de fatores ambientais (ARALDI *et al.*, 2013; BATLLA e BENECH-ARNOLD, 2014).

O estudo da germinação e emergência de espécies de vassourinha-de-botão sob diferentes condições ambientais é fundamental para compreender a dinâmica

populacional dessas plantas. A partir dessas informações, é possível obter dados relevantes sobre as interações ecológicas e, conseqüentemente, desenvolver estratégias de manejo eficazes para o controle dessas espécies em ambientes agrícolas.

Dessa forma, o objetivo com este trabalho foi avaliar a influência da variação de temperatura, regime de luz e profundidade de semeadura na germinação e emergência de duas espécies de vassourinha-de-botão (*Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*).

1.2 Material e Métodos

As sementes de *Borreria spinosa* e *B. verticillata* foram coletadas em áreas de cultivo de soja, pertencente a estação experimental Agro Cosmos, em Engenheiro Coelho, São Paulo, Brasil (22° 30' 26,5" S; 47° 10' 37,3" O e 650 m de altitude). Após a coleta, as sementes foram beneficiadas manualmente e, posteriormente, armazenadas em câmara fria (10 °C) até o início dos experimentos.

1.2.1 Efeito da temperatura e luminosidade na germinação de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*

Um experimento foi realizado individualmente por cada espécie, em laboratório de pesquisa de sementes (GSem/UFV) em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 5x2, com quatro repetições. O primeiro fator representou cinco temperaturas (20, 25, 30, 35 e 20-30°C). O segundo fator correspondeu aos regimes de luz (8h/16h luz e escuro, respectivamente e escuro constante).

Cada unidade experimental foi composta por 50 sementes da respectiva espécie (*B. spinosa* ou *B. verticillata*), as quais foram dispostas em caixas de plástico tipo gerbox (11 × 11 × 3 cm), contendo duas folhas de papel germitest umedecido com a quantidade de água destilada equivalente a 2,5 vezes o peso do papel seco (BRASIL, 2009).

Para a condição de escuro foram utilizadas caixas gerbox pretas, uma vez que, durante a montagem e avaliações, estas foram manuseadas em sala com luz verde (KENDRICKS e FRANKLAND, 1983). Em seguida, as caixas gerbox foram

aconditionadas em incubadoras B.O.D. (*biological oxygen demand*) reguladas para os tratamentos de temperatura e regime de luz pré-determinados.

As avaliações de germinação ocorreram diariamente por 30 dias após a instalação dos testes. As sementes que apresentaram protrusão radicular foram consideradas germinadas (maior que 2 mm) (BRASIL, 2009). As variáveis analisadas foram a porcentagem de germinação (G%) e o índice de velocidade de germinação (IVG) (unidade adimensional) e primeira contagem de germinação (PC%). A variável PC, que indica o vigor das sementes foi realizada após 3 dias de instalação do experimento (BRASIL, 2009); para G% utilizou-se a contagem com base no total semeado e germinado; para IVG foi utilizada a equação 1 (MAGUIRE, 1962):

$$IVG = G1/N1 + G2/N2 + \dots Gn/Nn \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: IVG = índice de velocidade de emergência; G = número radículas normais contabilizadas; e N = número de dias de semeadura no primeiro, segundo e enésimo dia.

1.2.2 Impacto da profundidade de semeadura na emergência de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*

Os experimentos foram realizados de forma individual para cada espécie, em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos consistiram de seis profundidades de semeadura (0, 1, 2, 4, 6 e 8 cm). Para tanto, cinquenta sementes foram semeadas por vaso (12 x 10 x 12 cm) com capacidade de 1 dm³ de solo. O solo utilizado foi caracterizado como Latossolo Vermelho distrófico com textura argilosa, coletado na cidade Viçosa/MG (20° 46' 08" S 42° 52' 09.8" O), com as seguintes características físico-químicas: pH (CaCl₂) = 5,8; P = 23,3 mg/dm³; K = 89 mg dm³, Ca⁺² = 2,8 cmol_c dm³; Mg⁺² = 1,1 cmol_c dm³; H + Al = 2,4 cmol_c dm³, CTC = 6,6 cmol_c dm³; MO = 2,4%; Areia = 21,4%; Silte = 22,8% e Argila = 55,8%. As análises de solo foram realizadas no laboratório de Análise de Solo Viçosa, a partir do método Mehlich 1 para P, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu; extrator KCl 1 mol/L para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L - pH 7,0 para H+Al; extrator água quente para B; extrator fosfato monocálcico em ácido acético para S; matéria orgânica (MO) =

carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila)

As avaliações foram realizadas por 30 dias, sendo contabilizadas o número de plântulas emergidas (E%) e o índice de velocidade de emergência (IVE). O IVE foi calculado a partir dos valores diários obtidos do número de plantas emergidas, do primeiro ao último dia de duração do teste de emergência (MAGUIRE, 1962), conforme a equação 2:

$$\text{IVE} = E1/N1 + E2/N2 + \dots + En/Nn \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: IVE = índice de velocidade de emergência; E = número plântulas normais contabilizadas; e N = número de dias de semeadura no primeiro, segundo e enésimo dia.

Em cada avaliação, as plântulas emergidas foram removidas dos vasos para evitar interferência nas emergências subsequentes. Os vasos foram mantidos em casa de vegetação com irrigação diária durante a realização dos experimentos.

1.2.3 Análise estatística

Os dados de ambos experimentos foram analisados de forma individual por espécie, e posteriormente submetidos a análise de variância usando o teste F a 5% de probabilidade e, quando significativos, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade com auxílio do software estatístico R Core Team versão 4.1.0 (R CORE TEAM, 2024).

1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 *Borreria spinosa*

Em todas as temperaturas avaliadas, com presença de luz, foi observada emergência de *B. spinosa*. A partir das análises realizadas, houve interação significativa ($p > 0,05$) entre os fatores temperatura e luminosidade para as variáveis germinação, índice de velocidade de germinação (IVG) e primeira contagem de germinação (PC%). (Figura 1.1).

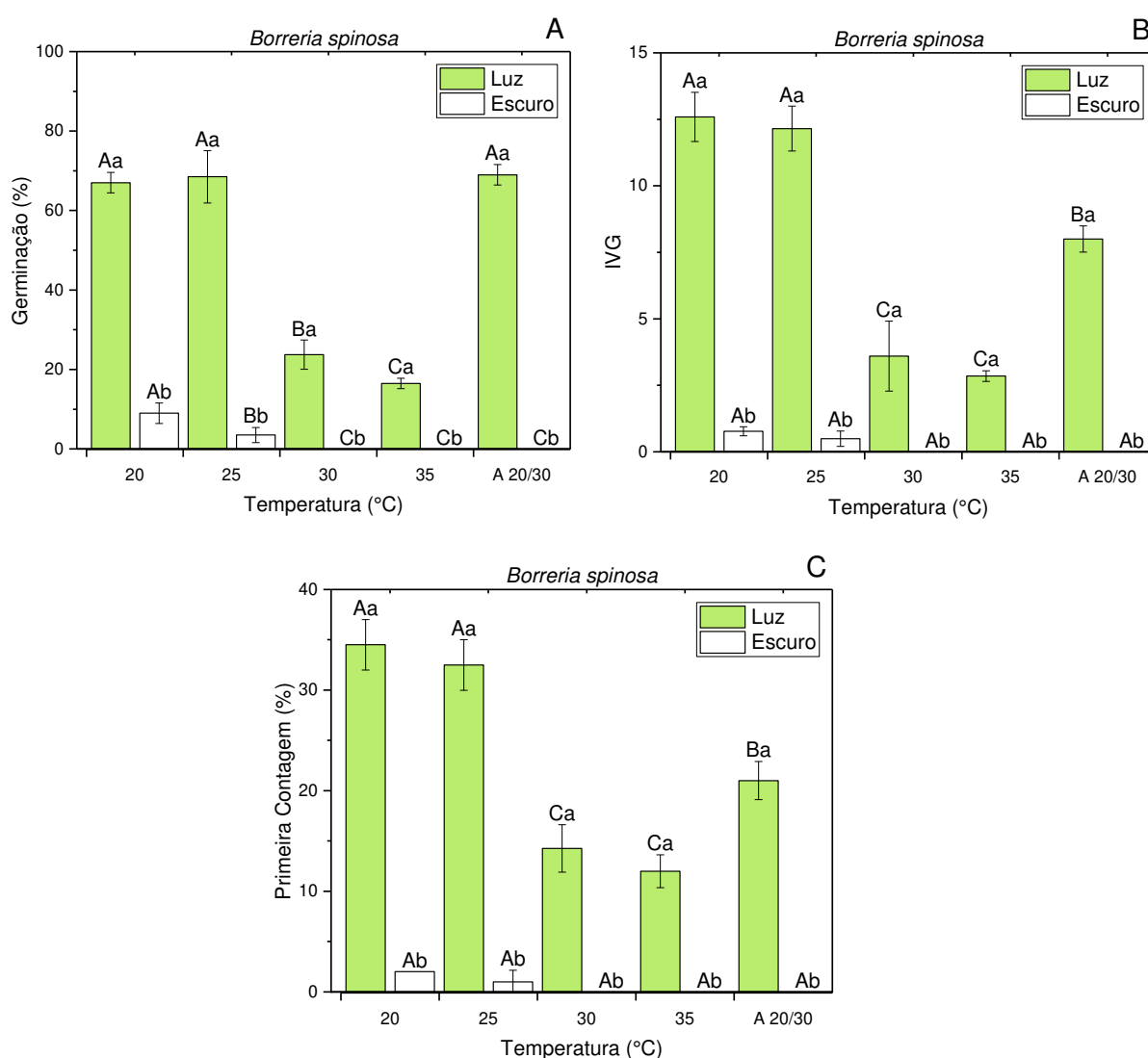


Figura 1.1 - Germinação (%) (A), índice de velocidade de germinação (B) e primeira contagem de germinação (%) (C) de *Borreria spinosa* aos 30 dias após a sementeira em função de diferentes temperaturas e regimes de luz. Viçosa, MG, Brasil. As barras representam as médias seguidas no topo \pm desvio padrão (DP) da média ($n = 4$).

Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os tratamentos de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na presença de luz, as sementes apresentaram taxas de germinação de 70 e 85%, respectivamente, enquanto na ausência de luz a germinação ficou abaixo de 5% (Figura 1.1A). As temperaturas alternadas estão mais próximas das condições de campo, nas quais as temperaturas não são constantes e variam ao longo do dia (GALLON *et al.*, 2018). Neste estudo, a germinação de *B. spinosa* em temperatura alternada (20/30°C) com a presença de luz não apresentou diferença estatística quando comparada com as temperaturas fixas de 20 e 25°C, respectivamente (Figura 1.1A).

Com o aumento de temperatura e com regime de luz, a germinação apresentou redução de 65% e 77% nas temperaturas de 30 e 35°C, respectivamente. Em condições de escuro, não foram contabilizadas plântulas germinadas nestas temperaturas (Figura 1.1A), ressaltando a necessidade de luz para a germinação desta espécie. Em estudo realizado por Castilho *et al.*, (2022), foi observado comportamento fotoblástico positivo para a espécie *S. densiflora* (sinonímia de *B. spinosa*), corroborando com o presente estudo.

O índice de velocidade de germinação (IVG) (Figura 1.1B) foi maior nas temperaturas de 20 e 25°C com luz. Em estudo realizado por Castilho *et al.*, (2021), a presença de luz promoveu a germinação de 55% das sementes de *Spermacoce densiflora* (sinonímia de *Borreria spinosa*) com temperatura alternada de 20-30°C, diferindo dos outros tratamentos de temperatura.

A primeira contagem de germinação (PC) é um indicativo do vigor das sementes (MARTINS *et al.*, 2010). Valores elevados de PC representam maior vigor das sementes (GARCIA *et al.*, 2020). A PC (Figura 1.1C) realizada no terceiro dia após a montagem do experimento indicou comportamento semelhante a germinação, com maior contagem de plântulas germinadas em condições de temperatura de 20, 25 e 20/30°C com luminosidade. Logo, nestas condições, a germinação e emergência da planta daninha ocorre de forma mais rápida, influenciando na competição e agressividade com a cultura de interesse.

A desuniformidade de germinação é uma característica importante de agressividade das plantas daninhas, pois permite que essas plantas se perpetuem e

sobrevivam no ambiente (KUVA *et al.*, 2001; CABRAL *et al.*, 2011). Por exemplo, com a aplicação de herbicidas na pós emergência das espécies, o controle é realizado de forma pontual com a aplicação; com plantas daninhas que apresentam desuniformidade de germinação, uma alternativa para ampliar o controle é a utilização de herbicidas aplicados na pré-emergência das plantas daninhas em função do efeito residual do solo, possibilitando o manejo de fluxos diversos de emergência.

A emergência e o índice de velocidade de emergência (IVE) foram afetados negativamente pelas profundidades de semeadura avaliadas, sendo observada uma redução da emergência de plântulas com o aumento da profundidade de semeadura. Os resultados referentes a emergência e IVE de *Borreria spinosa* estão representados na Figura 1.2.

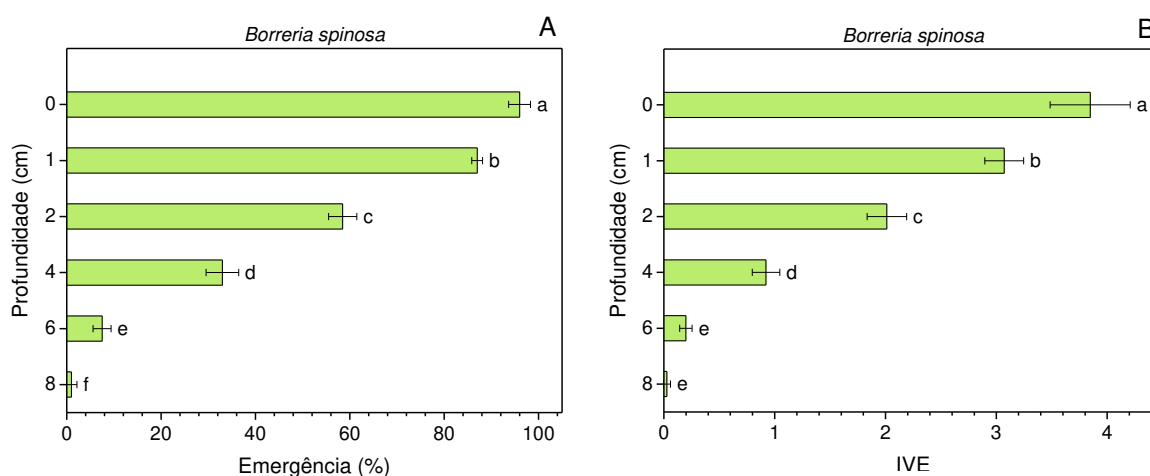


Figura 1.2 - Emergência (%) (A), índice de velocidade de emergência (B) de *Borreria spinosa* aos 30 dias após a semeadura, em função de diferentes profundidades de semeadura. Viçosa, MG, Brasil. As barras representam as médias seguidas no topo \pm desvio padrão (DP) da média ($n = 4$). Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os tratamentos de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A emergência de *B. spinosa* ocorreu em todas as profundidades testadas (Figura 1.2A). A porcentagem de emergência de *B. spinosa* na superfície do solo (0 cm) foi aproximadamente 98% maior em comparação a maior profundidade avaliada (8 cm).

O índice de velocidade de emergência foi maior para sementes posicionadas na superfície do solo (0 cm), representando redução de 20% em comparação a 1 cm e 99% em comparação a profundidade de 8 cm (Figura 1.2B). Em estudo realizado por Martins e Christoffoletti (2015), foi relatado que 1 cm de profundidade de

semeadura de *Borreria densiflora* (sinonímia de *Borreria spinosa*) resultou em ausência de germinação. No presente estudo, observou-se foi possível calcular o IVE em todas as profundidades avaliadas, a qual foi reduzido proporcionalmente com o aumento da profundidade de semeadura (Figura 1.2B).

A emergência das plantas daninhas também é relacionada com o tamanho das sementes. A semente de vassourinha-de-botão é pequena (entre 1 a 3 mm de comprimento) quando comparada com outras espécies infestantes como corda-de-viola (*Ipomoea* spp.) ou mamoma (*Ricinus communis*), por exemplo. Espécies com sementes pequenas, normalmente necessitam de luz para a germinação, em função na baixa reserva intrínseca destas espécies (MONDO *et al.*, 2010).

Por conta da dimensão reduzida, sementes de vassourinha-de-botão apresentam baixa reserva, as quais são rapidamente mobilizadas para iniciar o processo de germinação quando as condições são adequadas. Neste caso, em maiores profundidades, mesmo com condições ambientais adequadas para a germinação, isto não acontece em função da necessidade de estímulos luminosos, os quais são necessários para a germinação de espécies fotoblásticas positivas (TANVEER *et al.*, 2013; BATLLA e BENECH-ARNOLD, 2014).

Assim, as respostas das espécies frente a condições ambientais diversas, pode ajudar a prever sua distribuição e a desenvolver estratégias eficazes de manejo que seu manejo seja realizado de forma assertiva.

1.3.2 *Borreria verticillata*

De acordo com as análises realizadas, foi observada interação significativa entre temperatura e regime de luz para as variáveis avaliadas. A germinação de *B. verticillata* foi maior nas temperaturas de 20 e 25 °C com a presença de luz, representando germinação acima de 80% em ambas condições (Figura 1.3A).

Para a temperatura alternada (20/30°C), observou-se redução de 17% da germinação em relação as temperaturas fixas de 20 e 25°C. Em temperaturas mais elevadas (30 e 35°C), houve germinação apenas em com regime de luz. Em condições de ausência de luz, a germinação foi observada apenas nas temperaturas de 20 e 25°C, correspondendo a 96,5% de redução de germinação em comparação as

mesmas temperaturas com a presença de luz, evidenciando que temperaturas elevadas e ausência de luz influenciam diretamente na germinação de *B. verticillata* (Figura 1.3A).

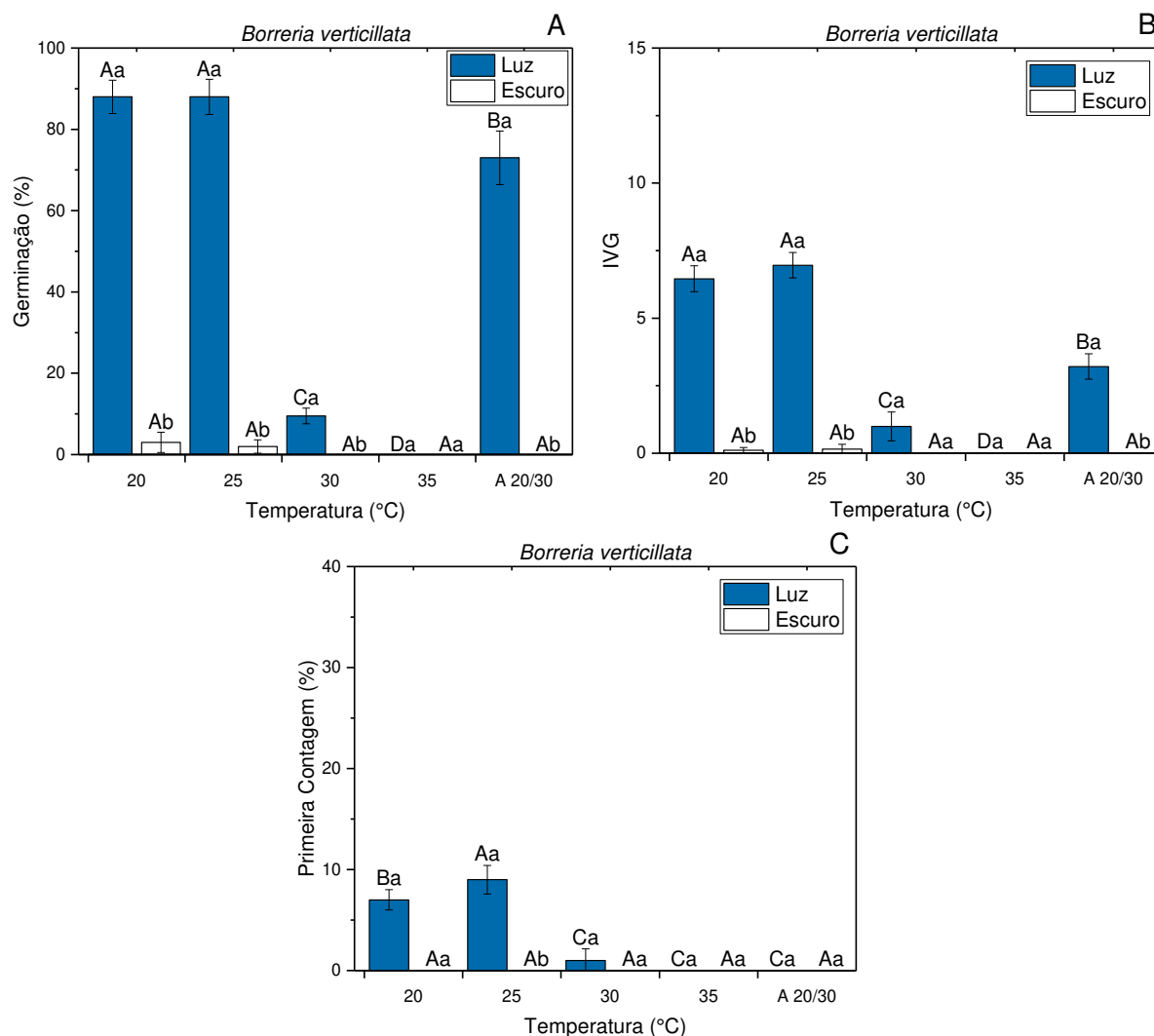


Figura 1.3 - Germinação (%), índice de velocidade de germinação e primeira contagem (%) de germinação de *Borreria verticillata* aos 30 dias após a sementeira, em função de diferentes temperaturas e regimes de luz. Viçosa, MG, Brasil. As barras representam as médias seguidas no topo \pm desvio padrão (DP) da média ($n = 4$). Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os tratamentos de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Ao avaliar a influência de luz e temperatura na germinação de *S. verticillata* (sinonímia de *B. verticillata*), Castilho *et al.* (2021), relataram que a maior taxa de germinação foi observada na alternância de temperatura (20/30°C), apresentando

taxa de germinação de 67% (com luz) e 70% (escuro), diferindo em relação a necessidade de luz observada no presente estudo.

O índice de velocidade de germinação (IVG) (Figura 1.3B) variou de 6,95 (25°C) a 0,99 (30°C) em condições de luminosidade, representando uma redução de 85% entre as temperaturas avaliadas. Ainda, na mesma condição, não foi contabilizada germinação com 35°C e drástica redução de IVG em condições de escuro (Figura 1.3B). Neste estudo, os resultados de PC% foram influenciados pela temperatura e luminosidade, não sendo observadas plântulas germinadas em todas as temperaturas com ausência de luz (Figura 1.3C).

Estudos focados na biologia com *B. verticillata* são escassos, dessa forma, a comparação com plantas semelhantes pode fornecer estimativas interessantes. Por exemplo, Parreira *et al.*, (2011) relataram que temperatura ótima para germinação foi de 25°C em plantas de *S. latifolia* (erva-quente), também da família das Rubiáceas.

No entanto, ao avaliar a resposta de três plantas daninhas da família das Rubiaceae (*Borreria latifolia*, *Richardia brasiliensis* e *Galianthe chodatiana*), Gallon *et al.*, (2018) observaram que temperaturas entre 20 e 30°C maximizaram a germinação final e o índice de velocidade de germinação, no entanto, a fotoblastia das espécies foi variável, sendo *B. latifolia* e *R. brasiliensis* consideradas fotoblásticas positivas e *G. chodatiana* sendo indiferente ao fotoperíodo. Dessa forma, o estudo individual de plantas daninhas se faz necessário uma vez que mesmo se tratando de plantas daninhas da mesma família botânica, o comportamento frente a condições ambientais diversas é diferencial para cada espécie.

Em relação a profundidade de semeadura, a maiores taxas de emergência foram observadas nas profundidades de 0 cm (superfície) e 1 cm, correspondendo a 96% e 87% de emergência (Figura 1.4A). As menores taxas de emergência foram obtidas nas profundidades de 8 cm e 6 cm, correspondendo a 100% e 97% de germinação em comparação com a semeadura em superfície (0 cm) (Figura 1.4A). Comportamento similar ao observado por Takahashi *et al.*, (2022), em que os autores relataram maior desenvolvimento de plantas de *Spermacoce verticillata* (sinonímia de *B. verticillata*) foi observado com semeadura na superfície (0 cm) e a 0,5 cm de profundidade.

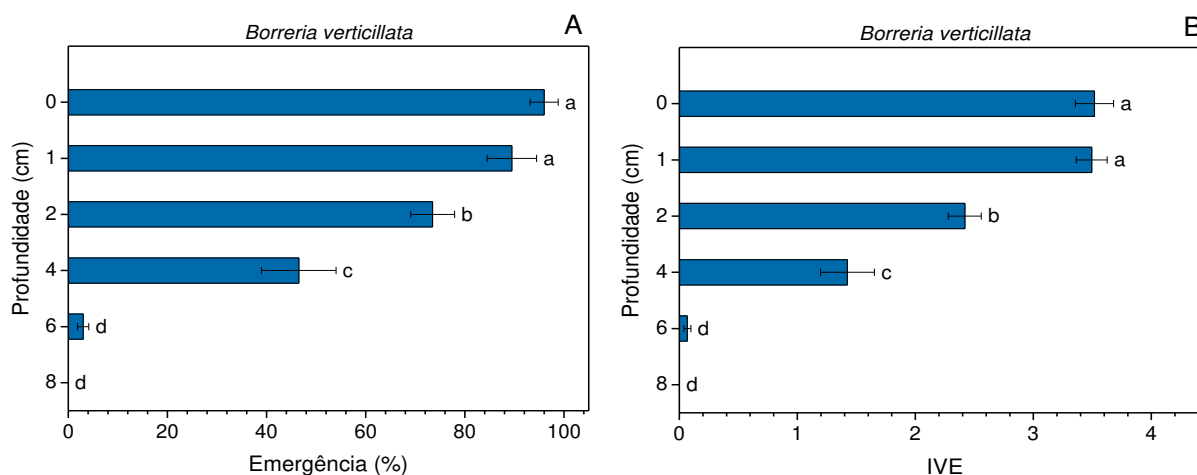


Figura 1.4 - Emergência (%) (A) e índice de velocidade de emergência (IVE) (B) de *Borreria verticillata* aos 30 dias após a sementeira em função de diferentes profundidades de sementeira. Viçosa, MG, Brasil. As barras representam as médias seguidas no topo \pm desvio padrão (DP) da média ($n = 4$). Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os tratamentos de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O IVE também foi afetado pela profundidade de sementeira, com redução de 100% entre a sementeira em superfície (0 cm) e 8 cm. No entanto, mesmo com sementeira mais profunda foi observada emergência de *B. verticillata*, porém, com IVE de 60% e 98% menor nas profundidades de 4 e 6 cm, respectivamente em comparação a sementeira na camada superficial (Figura 1.4B).

Assim, os resultados deste trabalho destacam que o entendimento da biologia das espécies, como o fluxo de germinação e emergência de plantas daninhas em diferentes condições ambientais, é uma ferramenta para a compreensão da dinâmica populacional e competitiva destas espécies. O manejo integrado, baseado no controle do banco de sementes do solo e na adoção de práticas culturais, pode ser uma ferramenta promissora para minimizar a infestação dessas espécies em sistemas agrícolas.

1.4 Conclusões

A *Borreria spinosa* apresentou maior germinação nas temperaturas 20/30°C, 20°C e 25°C; já para *Borreria verticillata*, as temperaturas de 20°C e 25°C foram favoráveis a ecologia da germinação.

Ambas as espécies apresentaram comportamento fotoblástico positivo e alta capacidade de emergência em na camada superficial do solo (0 e 1 cm), com redução significativa em profundidades superiores a 4 cm, sendo a emergência praticamente nula a partir de 6 cm.

1.5 Referências bibliográficas

- ARALDI, R.; VELINI, E. D.; GOMES, G. L. G. C.; CARBONARI, C. A.; ALVES, E.; TRINDADE, M. L. B. Variação do tamanho de sementes de plantas daninhas e sua influência nos padrões de emergência das plântulas. **Planta Daninha**, v. 31, n.1, p. 117-126, 2013.
- BATLLA, D.; BENECH-ARNOLD, R. L. Weed seed germination and the light environment: implications for weed management. **Weed Biology and Management**, v. 14, n. 2, p. 77-87, 2014.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: 2009. 395 p.
- CABRAL, E. L.; MIGUEL, L. M.; SALAS, R. M. Dos especies nuevas de Borreria (Rubiaceae), sinopsis y clave de las especies para Bahia, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, v. 25, n. 2, p. 255-276, 2011.
- CASTILHO, J.; FORTI, V. A.; MONQUERO, P. A. Biology and non-chemical management of *Spermacoce verticillata* and *Spermacoce densiflora*. **Renewable Agriculture and Food Systems**, v. 37, n. 2, p. 103-112, 2022.
- GALLON, M.; TREZZI, M. M.; DIESEL, F.; JUNIOR, A. B.; JUNIOR, F. P.; BARANCELLI, M. V. J. Environmental factors' action on the germination process and initial growth of weeds of Rubiaceae family. **South African Journal of Botany**, v. 117, n. 1, p. 26-33, 2018.
- GARCIA, J. R.; VARGAS, A. A. M.; PERBONI, L. T.; SOUZA, E. A; TESSARO, D.; LUCIO, F. R.; AGOSTINETTO, D. Physiological attributes of Enlist E3™ soybean seed submitted to herbicides application. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020220418, 2020.
- KALSING, A.; ROSSI, C. V. S.; LUCIO, F. R.; MINOZZI, G. B.; GONCALVES, F. P.; VALERIANO, R. Efficacy of control of glyphosate-tolerant species of the Rubiaceae family through double-knockdown applications. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020190700, 2020.
- KENDRICKS, R. E.; FRANKLAND, B. **Phytocrome and plant growth**. In: ARNOLD, E. (Ed.). Southampton: The Camelot Press, 1983. 76 p.
- KUVA, M. A.; GRAVENA, R.; PITELLI, R. A.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; ALVES, P. L. C. A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: Il-capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*). **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 323-330, 2001.
- MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, v.2, n.1, p.176-177, 1962.

MARTINS, B. A. B.; CHAMMA, H. M. C. P.; DIAS, C. T. D. S.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Germinação de *Borreria densiflora* var. *latifolia* sob condições controladas de luz e temperatura. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 301-307, 2010.

MARTINS, B. A. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Buttonweed emergence as affected by seed burial depth and straw on the soil surface. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 6, p. 489-494, 2015.

MAYER, A.C.; POLJAKOFF MAYBER, A. **The germination of seeds** 4.ed. Oxford: Pergamon Press, 1989. 270p.

MONDO, V. H. V.; CARVALHO, S. J. P. D.; DIAS, A. C. R.; MARCOS FILHO, J. Efeitos da luz e temperatura na germinação de sementes de quatro espécies de plantas daninhas do gênero *Digitaria*. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, n. 1, p. 131-137, 2010.

NEPOMUCENO, F.A.A.; SOUZA, E.B. DE; NEPOMUCENO, I.V.; MIGUEL, L.M.; CABRAL, E.L.; LOIOLA, M.I.B. The genus *Borreria* (Spermacoaceae, Rubiaceae) in the state of Ceará, Brazil. **Rodriguesia**, v. 69, n. 2, p.715–731, 2018.

ORZARI, I.; MONQUERO, P. A.; REIS, F. C.; SABBAG, R. S.; HIRATA, A. C. S. Germinação de espécies da família Convolvulaceae sob diferentes condições de luz, temperatura e profundidade de semeadura. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 53-61, 2013.

PARREIRA, M. C.; CARDOZO, N. P.; GIANCOTTI, P. R. C. A.; ALVES, P. L. Superação de dormência e influência dos fatores ambientais na germinação de sementes de *Spermacoce latifolia*. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 6, n. 3, p. 427-431, 2011.

R CORE TEAM. R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em 16 de agosto de 2024.

TAKAHASHI, C. N.; NEGRAO, B. W.; FIRMANI, J. F.; OLIVEIRA, G. M. P.; DALAZEN, G. Emergência e crescimento inicial de vassourinha-de-botão em diferentes profundidades de semeadura e texturas de solo. **Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 26, n. 3, p. 314-320, 2022.

TANVEER, A.; TASNEEM, M.; KHALIQ, A.; JAVAID, M. M.; CHAUDHRY, M. N. Influence of seed size and ecological factors on the germination and emergence of field bindweed (*Convolvulus arvensis*). **Planta Daninha**, v. 31, n.1, p. 39-51, 2013.

VARGAS, L.A.; PASSOS, A.M.A.; KARAM, D. Allelopathic potential of cover crops in control of shrubby false buttonweed (*Spermacoce verticillata*). **Planta Daninha**, v. 36, p. e018173359, 2018.

CAPÍTULO 2

EFICÁCIA DO DICLOSULAM NO CONTROLE DE DUAS ESPÉCIES DE VASSOURINHA-DE-BOTÃO CULTIVADAS EM SOLOS CONTRASTANTES

RESUMO

O diclosulam é um dos principais herbicidas utilizados na pré-emergência das plantas daninhas na cultura da soja, entretanto, não há informações sobre a eficácia deste herbicida no controle de espécies de vassourinha-de-botão (*Borreria* spp., syn *Spermacoce*). Além disso, poucos herbicidas são registrados para o manejo em pré-emergência desta planta daninha, os quais tem ação influenciada pelas características físico-químicas dos solos. Dessa forma, o objetivo com esse estudo foi avaliar a eficácia de doses do diclosulam no controle em pré-emergência de duas espécies de vassourinha-de-botão (*Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*) em solos com características físico-químicas distintas. Para tanto, dois experimentos foram realizados em esquema fatorial 10x3, sendo o primeiro fator correspondendo dez doses de diclosulam (0; 0,27; 0,54; 1,09; 2,18; 4,37; 8,75; 13,12; 17,5 e 35,00 g i. a. ha⁻¹) e o segundo fator representando os três solos utilizados, sendo dois Latossolos Vermelho distrófico (LVd1 e LVd2) e um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd), com quatro repetições. As avaliações de nível de injúria (%) ocorreram aos 21, 35 e 55 dias após a aplicação (DAA), sendo estimada a dose necessária para controle de 50% e 90% da população de plantas (C₅₀ e C₉₀, respectivamente). Aos 55 DAA, as plantas foram coletadas para determinação da dose necessária para redução de 50% e 90% da massa seca (GR₅₀ e GR₉₀). Aos 55 DAA, os valores estimados de C₉₀ para *B. spinosa* foram de 12,3; 9,2 e 6,3 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam nos solos LVd1, LVd2 e LVAd, respectivamente. Para a espécie *B. verticillata*, as doses estimadas foram de 5,29; 2,68 e 1,06 g de i.a. ha⁻¹ de diclosulam para nos solos LVd1, LVd2 e LVAd, respectivamente. Assim, ambas as espécies foram sensíveis ao diclosulam, com variabilidade nas doses dependentes características físico-químicas dos solos, no entanto, todas as doses estimadas estão dentro da recomendação máxima de bula do diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹) para cultura da soja.

Palavras-chave: *Borreria spinosa*; *Borreria verticillata*; dose resposta; pré-emergência.

2.1 Introdução

No Brasil, plantas do gênero *Borreria* (syn. *Spermacoce*) totalizam 43 espécies catalogadas e identificadas. As espécies de *Borreria* spp., conhecidas comumente como vassourinha-de-botão, poaia-botão, poaia-rosário e/ou poaia-preta são plantas herbáceas, pertencentes à família Rubiaceae, típicas de regiões tropicais, com hábito de crescimento semi-arbustivo, altura variável de 30 a 80 cm, inflorescência do tipo glomérulos e reprodução exclusivamente por sementes (NEPOMUCENO *et al.*, 2018; VARGAS *et al.*, 2018).

A maior ocorrência dessas espécies se dá na região do planalto central brasileiro, abrangendo os estados de Goiás, Minas Gerais, Tocantins, Mato Grosso, além do Distrito Federal (MIGUEL *et al.*, 2015; NEPOMUCENO *et al.*, 2018).

Os relatos de infestação de vassourinha-de-botão vão desde áreas de arroz, algodão, café, cana de açúcar, mamona, milho, sorgo, soja, além de frutíferas e pastagens (CERQUEIRA *et al.*, 2013; CALDEIRA *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2014; ALBRECHT *et al.*, 2022). Em sistemas de sucessão soja-milho por exemplo, as espécies *B. spinosa* e *B. verticillata* representam maior preocupação em função da rusticidade frente a condições adversas, hábito perene e pela tolerância ao glyphosate, aliado a escassez de moléculas registradas para controle, as quais, em maioria, agem na pós emergência destas espécies (KALSING *et al.*, 2020; AGROFIT, 2024). Dessa forma, a busca por alternativas de manejo a fim de reduzir o banco de sementes e, conseqüentemente, a dispersão de plantas daninhas, são necessárias.

A utilização de herbicidas aplicados na pré-emergência pode ser uma alternativa para o manejo plantas daninhas de difícil controle, reduzindo os períodos de interferência dessas plantas com as culturas. Por exemplo, dentre os herbicidas registrados no manejo em pré-emergência de plantas daninhas da cultura da soja, o diclosulam é uma das principais moléculas devido a seu amplo espectro de controle e seletividade para cultura (LEITE *et al.*, 2000; RODRIGUES e ALMEIDA, 2018). Este herbicida é indicado para controle de eudicotiledôneas e algumas monocotiledôneas, como capim-amargoso (*Digitaria insularis*) em pré-semeadura incorporada ou em pré-emergência na cultura da soja (RODRIGUES e ALMEIDA, 2018).

A associação do diclosulam na dessecação pré semeadura da soja reduziu o número de pulverizações em pós emergência, possibilitando a realização de uma

única aplicação de glifosato no estágio V4 da soja, sendo suficiente para o manejo de plantas daninhas na fase inicial da cultura (MINOZZI *et al.*, 2014). Assim, a aplicação de herbicidas na pré-emergência das plantas daninhas pode reduzir a necessidade de aplicações na pós-emergência. Entretanto, o conhecimento acerca do comportamento deste herbicida no solo é importante para a eficácia de controle e recomendação de segura destes herbicidas (PAULA *et al.*, 2022).

Os herbicidas aplicados na pré-emergência, como o diclosulam, são influenciados pelos atributos físicos e químicos dos solos, passíveis aos processos de transformação, degradação e retenção, os quais são determinantes para a eficácia do controle de plantas daninhas (PACHECO *et al.*, 2023). Além disso, mesmo com o uso consolidado na cultura da soja, não há registro em bula desse herbicida para o manejo das espécies de vassourinha-de-botão, independentemente da espécie (SOUZA *et al.*, 2020; AGROFIT, 2024). Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia de doses de diclosulam no manejo em pré-emergência de duas espécies de vassourinha-de-botão (*B. spinosa* e *B. verticillata*) em solos com características distintas.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Caracterização experimental e tratamentos

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação pertencente ao Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (Viçosa, Minas Gerais, Brasil). Cada experimento foi realizado de forma independente para cada espécie de vassourinha-de-botão (*Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*).

O delineamento experimental em ambos experimentos foi de esquema fatorial 10x3 com quatro repetições. O primeiro fator consistiu das doses de diclosulam (produto comercial Spider® 840 WG, 840 g i.a. kg⁻¹, Corteva Agriscience™), correspondendo a 0,27; 0,54; 1,09; 2,18; 4,37; 8,75; 13,12; 17,5 e 35 g i.a. ha⁻¹, além de um tratamento controle (sem aplicação de herbicida) para cada solo. O segundo fator, representou os três diferentes solos com características contrastantes. As unidades experimentais consistiram de vasos plásticos (10 x 8 x 10 cm) com capacidade de 0,35 dm³ de solo. As amostras de solo foram secas ao ar por 10 dias

e, em seguida, peneiradas em uma malha de 2,0 mm e armazenadas à temperatura ambiente.

Os solos utilizados foram coletados de diferentes áreas agricultáveis na camada 0-20 cm de profundidade, sem a utilização de herbicidas por cinco anos, classificados como Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, Minas Gerais, Brasil 20° 46' 08" S 42° 52' 09.8" O), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG, Brasil 19° 11' 39" S, 46° 14' 37" O) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd (Três Marias, Minas Gerais, Brasil, 18° 12' 14"S, 45° 13' 57" O). As análises de solo foram realizadas no laboratório de Análise de Solo Viçosa, a partir do método Mehlich 1 para P, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu; extrator KCl 1 mol/L para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L - pH 7,0 para H+Al; extrator água quente para B; extrator fosfato monocálcico em ácido acético para S; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila) (Tabela 2.1)

Tabela 2.1 - Características físico-químicas dos solos utilizados nos experimentos.

Solo ¹	Classe textural	Areia	Silte					Argila	
			%						
LVd1	Franco argilosa	41,6	10,6					47,8	
LVd2	argilosa	9,0	38,5					52,5	
LVAd	arenosa	71,4	7,3					21,3	
Solo	Classe textural	pH	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	CTC	MO
		H ₂ O	-----cmol _c /dm ³ -----						%
LVd1	Franco argilosa	5,8	89	2,80	1,17	0	2,4	6,68	2,4
LVd2	argilosa	6,7	68	5,10	2,40	0	0,7	8,49	4,6
LVAd	arenosa	4,2	9	0,26	0,03	0,2	3,0	3,31	0,9

¹Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd (Três Marias, MG). *Solos classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2018). pH = potencial hidrogeniônico; K⁺= potássio; Ca²⁺= cálcio; Mg²⁺= magnésio; Al³⁺= Alumínio; H+Al= hidrogênio + alumínio; CTC= Capacidade de trocas de cátions; MO = matéria orgânica. Fonte: Laboratório de Análise de Solos Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

Após a semeadura de 50 sementes de vassourinha-de-botão (*B. spinosa* e *B. verticillata*), a aplicação das doses de diclosulam foi realizada com o uso de um pulverizador costal pressurizado com CO₂, equipado com duas pontas de leque plano

modelo TeeJet® TT110.02, espaçadas em 0,5 m com pressão de 200 kPa. A aplicação foi realizada a 0,5 m de altura dos vasos, com volume de calda de 170 L ha⁻¹.

2.2.2 Avaliações de nível de injúria e massa seca de parte aérea

As avaliações de nível de injúria das plantas daninhas foram realizadas aos 21, 35 e 55 dias após a aplicação (DAA) de forma visual, por meio da escala percentual de notas, em que 0 corresponde a nenhuma injúria e 100 à morte das plantas (SBCPD, 1995).

Aos 55 DAA, as plantas foram coletadas, armazenadas em sacos de papel kraft, e acondicionadas em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2°C) (FANEM, modelo 320-SE, São Paulo, Brasil), até obtenção de massa constante. Posteriormente, foi determinada a massa seca de parte aérea (MSPA) das plantas em balança de precisão analítica (0,001 g) (SHIMADZU ATY 224, São Paulo, Brasil).

2.2.3 Análise estatística dos dados

Os dados foram analisados por meio do teste F da análise de variância (ANOVA). Tratamentos significativamente diferentes, foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico. A variável nível de injúria de controle foi ajustada ao modelo proposto por Streibig *et al.*, (1988) conforme a equação 3.

$$y = \frac{a}{[1 + (\frac{x}{b})^c]} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que y é a porcentagem de controle; x a dose do herbicida e a , b e c são parâmetros da curva, onde a é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, b é a dose do herbicida que proporciona 50% de resposta da variável e c é a declividade da curva.

Para a variável matéria seca, foi adotado o modelo proposto por Seefeldt *et al.* (1995), conforme a equação 4.

$$y = a + \frac{b}{\left[1 + \left(\frac{x}{c}\right)^d\right]} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que y é a porcentagem residual da massa seca; x é dose do herbicida e a , b , c e d são parâmetros da curva, de modo que a é o limite inferior da curva, b é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, c é a dose do herbicida que proporciona 50% de resposta da variável e d é a declividade da curva.

Para calcular a dose de herbicida que proporciona 90% de controle (C_{90}) e 90% de redução da matéria seca (GR_{90}), foi utilizada a equação proposta por Carvalho *et al.*, (2005). Dessa forma foi possível determinar a C_{90} e GR_{90} , substituindo y pelo valor 90, nas equações 5 e 6, respectivamente:

$$x = b * \sqrt[c]{\frac{a}{y} - 1} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$x = c * \sqrt[d]{\frac{b}{y - a} - 1} \quad (\text{Eq. 6})$$

Por fim, tratamentos significativamente diferentes, foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico usando o software SigmaPlot, (versão 15.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, Califórnia, EUA).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 *Borreria spinosa*

Houve interação significativa entre solos e doses de diclosulam, possibilitando o desdobramento das interações e ajuste das curvas de dose resposta entre as avaliações de controle aos 55, 35 e 21 DAA e para a variável redução de massa seca (Figura 2.1A-D).

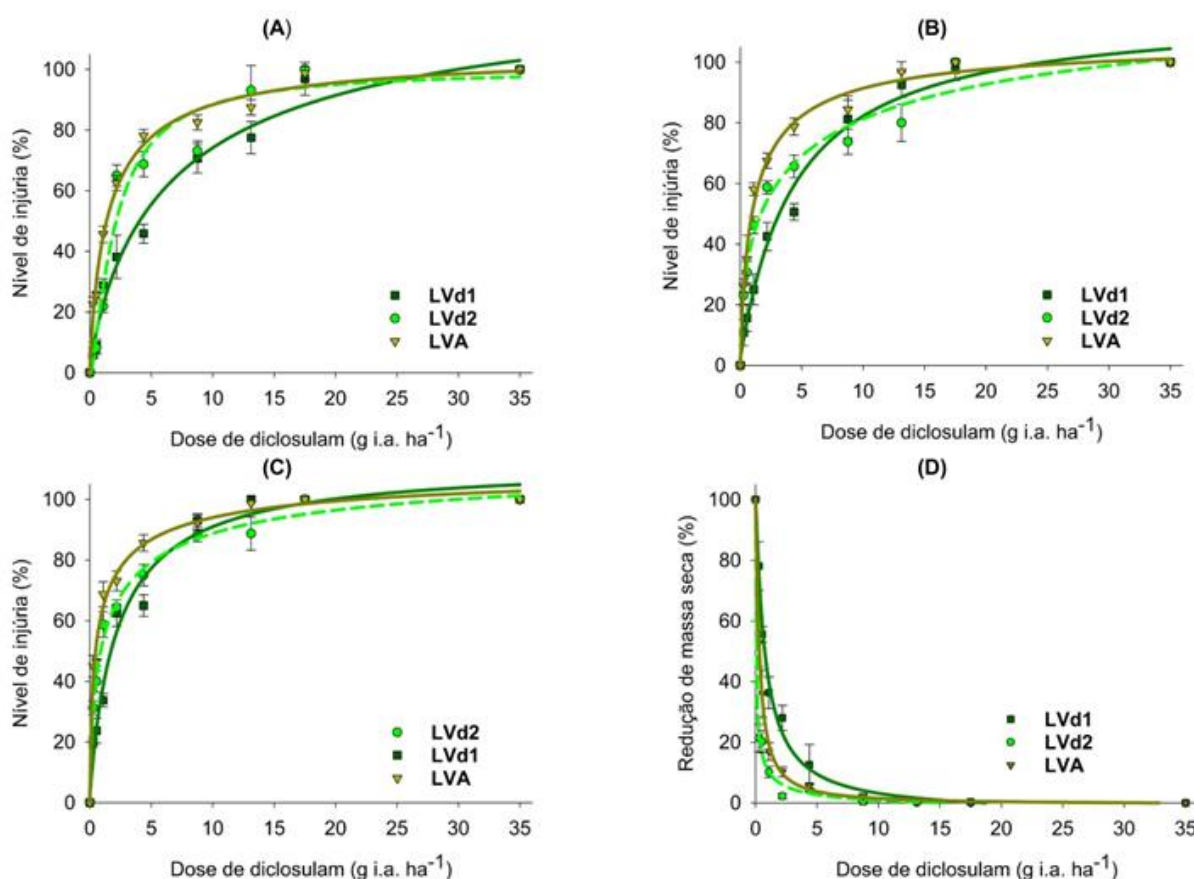


Figura 2.1 - Nível de injúria (%) de *Borreria spinosa* em função de diferentes doses de diclosulam aplicado em pré-emergência das plantas daninhas, em Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVA (Três Marias, MG), aos 21 (A), 35 (B) e 55 (C) dias após a aplicação (DAA) e massa seca aos 55 DAA (D). As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 4$). Os parâmetros das equações estão descritos na tabela 2.2.

Tabela 1.2 - Parâmetros das equações de estimativa doses para nível de injúria (C_{50} e C_{90}), redução de massa seca (GR_{50} e GR_{90}) e coeficiente de determinação (R^2) aos 21, 35 e 55 dias após a aplicação de diclosulam na pré-emergência de *Borreria spinosa* em três solos contrastantes.

Solos ¹	Nível de injúria						
	21 DAA				C_{50}	C_{90}	p -valor
	b	c	d	R^2	g i.a. ha ⁻¹		
LVd1	0,82	-0,44	131,28	0,98	7,23	23,01	<0,0001
LVd2	1,31	-2,39	99,95	0,96	2,06	17,01	<0,0001
LVAd	0,85	0,20	106,29	0,99	1,56	12,36	<0,0001
	35 DAA						
LVd1	1,02	2,55	116,64	0,98	4,40	16,87	<0,0001
LVd2	0,51	-0,45	137,58	0,98	4,86	10,25	<0,0001
LVAd	0,78	-0,28	107,96	0,99	1,13	9,29	<0,0001
	55 DAA						
LVd1	0,96	2,19	112,25	0,98	2,25	12,36	<0,0001
LVd2	0,60	-0,11	115,76	0,99	1,36	9,29	<0,0001
LVAd	0,61	0,22	111,67	0,99	0,65	6,35	<0,0001
	Redução de massa seca - 55 DAA				GR_{50}	GR_{90}	p -valor
	b	c	d	R^2	g i.a. ha ⁻¹		
LVd1	-1,04	-3,62	100,61	0,99	0,78	4,79	<0,0001
LVd2	-0,62	-2,72	99,98	0,99	0,04	9,99	<0,0001
LVAd	-1,11	-0,55	99,98	0,99	0,30	0,99	<0,0001

b : inclinação da curva; c limite inferior; d : limite superior. ¹Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd (Três Marias, MG).

Em solos de textura arenosa, como o LVAd, a menor disponibilidade de sítios de ligação de herbicidas, como complexos orgânicos como a MO e argila, contribuem para uma maior biodisponibilidade do herbicida na solução do solo (ASSIS *et al.*, 2011), justificando as menores doses de C_{50} , sendo de 1,56; 1,13 e 0,65 g i.a. ha⁻¹, respectivamente aos 21, 35 e 55 DAA, comparado com os demais solos avaliados (Tabela 2.2).

Aos 21 DAA, os valores de C_{90} estimados foram de 23,01; 16,87 e 12,36 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam nos solos LVd1, LVd2 e LVAd (Tabela 2.2). O solo LVAd possui o menor pH (4,2) (Tabela 2.1) em comparação aos demais solos (LVd1= 5,8 e LVd2= 6,2). Em condições de pH do solo próximo ao pKa da molécula de diclosulam (pKa= 4,09) (PPDB, 2024) há maior predominância do herbicida na forma ionizada em detrimento a forma molecular, ou seja, nessas condições o herbicida tende a ficar mais biodisponível na solução do solo para o controle de plantas daninhas, o que explica a

menor C_{50} (0,65 g i.a. ha⁻¹) estimada em relação aos demais solos avaliados aos 55 DAA (Figura 2.1C).

A GR_{50} variou de 0,04; 0,30 e 0,78 g i.a. de diclosulam para os solos LVd1, LVAd e LVd2, respectivamente. No entanto, há uma inversão nos valores de GR_{90} , sendo de 4,79; 9,99 e 0,99 g i.a. de diclosulam para os solos LVd1, LVd2 e LVAd (Tabela 2.2), assumindo o comportamento esperado em função das características texturais (maior teor de argila e MO) e pH (6,7) em comparação com os demais solos avaliados (Tabela 2.1).

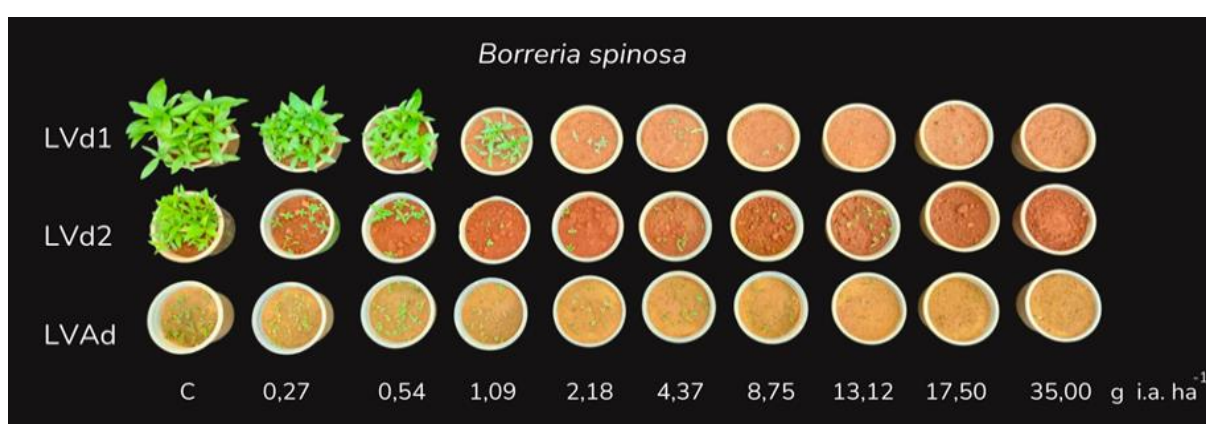


Figura 2.2 - Controle em pré-emergência de vassourinha-de-botão (*Borreria spinosa*) em função de doses de diclosulam (0, 0,27, 0,54, 1,09, 2,18, 4,37, 8,75, 13,12, 17,50 e 35,00 g i. a. ha⁻¹) aos 55 dias após a aplicação (DAA), em Latossolo Vermelho distrófico 1 (LVd1 – Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico 2 (LVd2 – Rio Paranaíba, MG), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd – Três Marias, MG).

Em estudo realizado por Martins e Chistoffoletti (2014), foi avaliada a eficácia de diclosulam no manejo em pré-emergência de *Borreria densiflora*, espécie sinônima a *B. spinosa*. Os autores relataram que o diclosulam apresentou controle satisfatório (>80%) de *Borreria densiflora* com dose de 8,75 g i. a. ha⁻¹ aos 60 DAA, representando ¼ da sua dose recomendada na bula comercial.

Não há na literatura científica, relatos da eficácia de diclosulam no controle de *B. spinosa*, no entanto, informações sobre o manejo de espécies da família Rubiaceae, podem fornecer diferentes panoramas na recomendação de herbicidas. Em estudo conduzido por Gallon *et al.* (2019), os autores avaliaram diversos herbicidas com diferentes mecanismos de ação aplicados na pré-emergência das espécies rubiáceas erva-quente (*Borreria latifolia*) e poaia-branca (*Richardia*

brasiliensis). Os autores relataram que os herbicidas inibidores da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), sulfentrazone (600 g i.a. ha⁻¹) e saflufenacil (60 g i.a. ha⁻¹) e inibidor de ácidos graxos de cadeia muito longa (AGCML), s-metolachlor (1.920 g i.a. ha⁻¹) reduziram a emergência de *B. latifolia* e *R. brasiliensis*, enquanto os herbicidas inibidores da ALS, chlorimuron (22,5 g i.a. ha⁻¹) e diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹) foram eficazes apenas no controle de *R. brasiliensis*, evidenciando a sensibilidade diferencial entre as espécies da família Rubiaceae.

Nesse estudo, as doses estimadas nos solos LVd1 e LVd2 estavam dentro da recomendada na bula do diclosulam (AGROFIT, 2024), com doses de diclosulam acima de 8,75 g i.a. ha⁻¹ resultaram em controle satisfatório (>90%) em todos os solos avaliados (Figura 2.2). O uso de doses abaixo da recomendada pela bula de herbicidas aplicados na pré-emergência das plantas daninhas, pode resultar em controle satisfatório e menor custo de produção, além de proporcionar menor impacto ambiental (PAULA *et al.*, 2022).

Em estudo conduzido por Paula *et al.* (2022), os autores avaliaram a eficácia de três herbicidas (oxyfluorfen, linuron e flumioxazin) no manejo em pré-emergência de botão-de-ouro (*Galinsoga parviflora*) em dois solos com características distintas e concluíram que a utilização de 20% das doses recomendadas na bula dos produtos, resultaram em controle satisfatório (>90%).

Sendo assim, com base nos resultados deste trabalho, o diclosulam é uma alternativa de controle eficiente para o manejo em pré-emergência de *B. spinosa* e *B. verticillata* em solos com características distintas, evidenciado pela alta sensibilidade das espécies avaliadas as doses avaliadas.

2.3.2 *Borreria verticillata*

Todas as doses aplicadas resultaram em maior controle e conseqüentemente, menor acúmulo de massa seca da planta daninha com redução conforme o aumento da dose (Figura 2.3A-D). A menor dose de diclosulam aplicada ($0,27\text{g i.a. ha}^{-1}$) resultou em decréscimo de 70% no acúmulo de massa seca em comparação ao tratamento sem herbicida nos LVAd, LVd1 e LVd2 em comparação com o tratamento sem herbicida (Figura 2.3D).

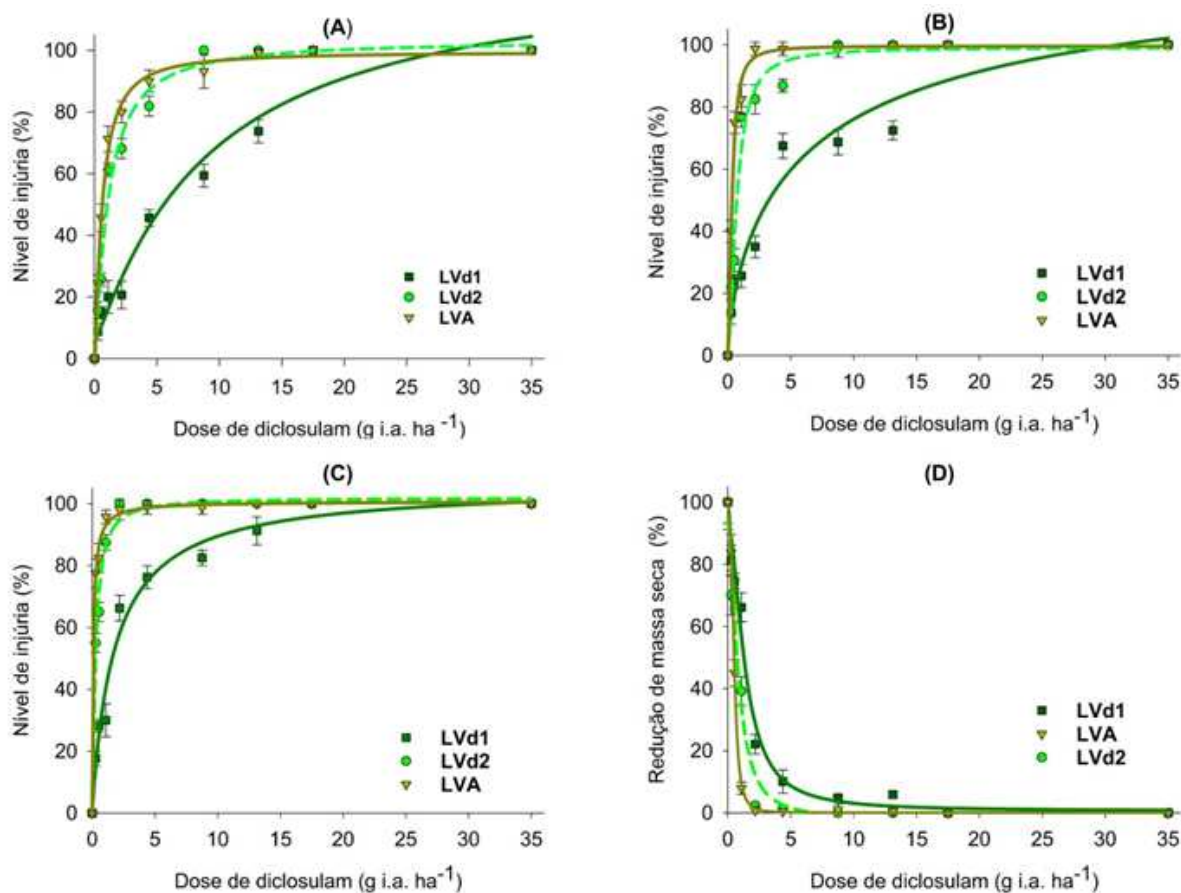


Figura 2.3 - Nível de injúria (%) de *Borreria verticillata* em função de diferentes doses de diclosulam aplicado em pré-emergência das plantas daninhas, em Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd (Três Marias, MG), aos 21 (A), 35 (B) e 55 (C) dias após a aplicação (DAA) e massa seca aos 55 DAA (D). As barras verticais representam os desvios padrão (\pm DP) das médias ($n = 4$). Os parâmetros das equações estão descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.2 - Parâmetros das equações de estimativa doses para nível de injúria (C_{50} e C_{90}), redução de massa seca (GR_{50} e GR_{90}) e coeficiente de determinação (R^2) aos 21, 35 e 55 dias após a aplicação de diclosulam na pré-emergência de *Borreria verticillata* em três solos contrastantes.

Solos ¹	Nível de injúria						
	21 DAA				C_{50}	C_{90}	<i>p</i> -valor
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	R^2	g i.a. ha ⁻¹		
LVd1	1,09	5,11	127,16	0,97	9,08	30,86	<0,0001
LVd2	1,20	-0,84	103,15	0,98	1,06	5,29	<0,0001
LVAd	1,25	-0,58	99,58	0,99	0,60	3,62	<0,0001
	35 DAA						
LVd1	0,70	0,81	134,76	0,96	0,70	25,85	<0,0001
LVd2	1,64	0,69	99,13	0,97	1,64	2,83	<0,0001
LVAd	1,73	-0,27	99,64	0,99	1,73	1,97	<0,0001
	55 DAA						
LVd1	0,98	1,04	106,02	0,98	1,81	11,09	<0,0001
LVd2	1,21	0,32	101,90	0,98	0,26	1,39	<0,0001
LVAd	0,98	0,02	100,71	0,98	0,08	0,72	<0,0001
	Redução de massa seca - 55 DAA				GR_{50}	GR_{90}	<i>p</i> -valor
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	R^2	g i.a. ha ⁻¹		
LVd1	-1,81	0,61	93,15	0,98	1,37	5,29	<0,0001
LVd2	-1,77	-2,11	94,06	0,97	0,81	2,68	<0,0001
LVAd	-2,89	0,06	99,38	0,97	0,49	1,06	<0,0001

b: inclinação da curva; *c* limite inferior; *d*: limite superior. ¹Latossolo Vermelho distrófico – LVd1 (Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico – LVd2 (Rio Paranaíba, MG) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd (Três Marias, MG).

Aos 21 DAA, a C_{50} foi de 9,08, 1,06 e 0,60 g i.a. ha⁻¹ correspondendo a uma diferença de 93% entre os solos LVd1 e LVAd, bem como uma variação de aproximadamente 44% entre os solos LVd2 e LVAd (Tabela 2.3). Ainda, o LVAd apresentou maior controle (>90%) com 0,54 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam, cerca de 1,5% da dose máxima recomendada na bula do produto. No mesmo período, a dose necessária para obtenção de nível de injúria semelhante no LVAd, foi de 13,12 g i.a. ha⁻¹ no LVd1 e 2,18 g i.a. ha⁻¹ no LVd2 (Figura 2.3A), com comportamento semelhante observado aos 35 DAA (Figura 2.3B).

Aos 35 DAA foi evidenciada uma redução de controle (Figura 2.3B), indicando que práticas complementares de controle devem ser adotadas, como a aplicação sequencial de herbicidas ou a mistura de herbicidas visando estender o efeito residual do herbicida. No entanto, essa prática requer atenção principalmente quanto a seletividade da cultura e controle da comunidade infestante, uma vez que, a mistura

de diclosulam com imazetapyr, por exemplo, resultou em menor seletividade às espécies eudicotiledôneas e menor eficácia quando comparada com a aplicação isolada (VIDAL *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2021).

Aos 55 DAA, a GR₅₀ foi de 1,37; 0,81 e 0,49 g i.a. ha⁻¹ para os solos LVd1, LVd1 e LVAd, respectivamente, correspondendo a uma diferença entre doses de 64% entre LVd1 e LVAd, bem como aproximadamente 40% entre os solos LVd2 e LVAd.

As menores C₅₀ e GR₅₀ estimadas para o controle de *B. verticillata* no solo LVAd, podem estar relacionadas ao desenvolvimento diferencial em função das características dos solos avaliados neste estudo. A maior dose registrada (35g i.a. ha⁻¹) apresentou excelente controle (100%) de *B. verticillata* em todas as avaliações independentemente dos solos avaliados (Figura 2.4).

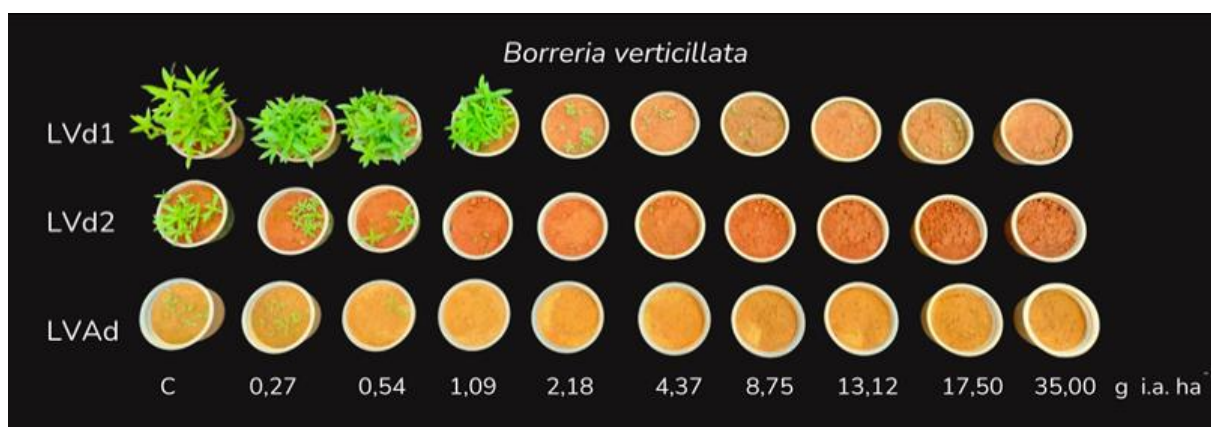


Figura 2.4 - Controle em pré-emergência de vassourinha-de-botão (*Borreria verticillata*) em função de doses de diclosulam (0, 0,27, 0,54, 1,09, 2,18, 4,37, 8,75, 13,12, 17,5 e 35g i. i.a. ha⁻¹) aos 55 dias após a aplicação, em Latossolo Vermelho distrófico 1 (LVd1 – Viçosa, MG), Latossolo Vermelho distrófico 2 (LVd2 – Rio Paranaíba, MG), Latossolo Vermelho Amarelo (LVAd – Três Marias, MG).

Em estudo conduzido por Takahashi *et al.* (2022), foi evidenciado menor desenvolvimento de plantas de *B. verticillata* em solos com textura média, o que justifica o menor desenvolvimento observado no solo LVd2 que possui alto teor de argila (55,8%) e MO (4,6%), bem como o menor desenvolvimento observado no solo LVAd, que possui 0,9% de MO (Tabela 2.1).

A textura do solo é relacionada com o desenvolvimento de *B. verticillata*, uma vez que apresenta maior emergência e crescimento inicial em solo de textura média em comparação com solos de textura arenosa, como o LVAd. As doses abaixo de

2,18 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam, ocasionaram controle insatisfatório (<90%) no solo LVd1 (Figura 2.4). Em relação ao solo LVd2, a dose de 1,09 g i.a. ha⁻¹ apresentou controle satisfatório, no entanto, o nível de controle observado pode ser atribuído ao menor desenvolvimento das plantas no LVd2 em comparação ao solo LVd1 (Figura 2.4).

Além de influenciar no desenvolvimento de plantas de *B. verticillata*, a MO do solo é diretamente relacionada com a biodisponibilidade de herbicidas ácidos fracos, como o diclosulam, os quais podem interagir com os grupamentos —COOH e —COOR da MO por meio de ligações de hidrogênio, o que influencia na biodisponibilidade deste herbicida (GEVAO *et al.*, 2000).

Assim, a utilização do diclosulam na pré-semeadura da soja, pode reduzir o número de pulverizações em pós-emergência das plantas daninhas, sendo suficiente para o manejo nos estágios iniciais de desenvolvimento da cultura. No Brasil, há o registro da formulação de diclosulam + halauxifen-methyl (inibidor da ALS + mimetizador de auxinas) (Paxeo[®] ou Texaro[®]) (AGROFIT, 2024), a qual é uma alternativa promissora e de maior amplitude de controle de plantas daninhas eudicotiledôneas no cultivo da soja, como vassourinha-de-botão (*Borreria* spp.), podendo ser utilizado em estudos futuros.

Para controle de *B. spinosa*, no solo de textura arenosa (LVAd), a C₉₀ foi 32% menor em relação ao solo de textura argilosa (LVd2) e 49% em relação a textura franca arenosa (LVd1). Da mesma forma, para controle de *B. verticillata*, no solo LVAd, a diferença entre doses foi de 93% e 48% menores em comparação aos solos LVd1 e LVd2, respectivamente.

A diferença entre as doses estimadas e solos avaliados mostrou que a recomendação de diclosulam para manejo de vassourinha-de-botão, deve considerar as características físico-químicas do solo para a obtenção de controle satisfatório, sendo indispensável a análise de solo para a recomendação de doses eficientes. Além disso, os resultados deste trabalho evidenciam que há diferença no desenvolvimento e na resposta de *B. spinosa* e *B. verticillata* em função das características dos solos e doses de diclosulam, o que também implica na recomendação de doses para controle.

Ainda, os resultados dessa pesquisa sugerem indiretamente que a utilização da agricultura de precisão voltada para a tecnologia de aplicação de diclosulam na pré-emergência de vassourinha-de-botão, pode ser uma alternativa para a aplicação

em taxa variável em áreas de grande extensão em que há diferenças em talhões ou alteração nas características dos solos, bem como nas diferenças observadas entre as espécies avaliadas, visando a obtenção de níveis satisfatórios de controle.

2.4 Conclusões

O diclosulam foi eficaz no manejo das espécies de vassourinha-de-botão nos solos avaliados, com a C_{90} estimadas para controle de *B. spinosa* variando de 12,3; 9,2 e 6,3 g i.a. ha^{-1} para os solos LVd1, LVd2 e LVAd, respectivamente. Para *B. verticillata*, a C_{90} foi de 11; 1,39 e 0,72 g i.a. ha^{-1} de diclosulam nos solos LVd1, LVd2 e LVAd.

As características dos solos afetaram o desenvolvimento das espécies, influenciando a dose necessária para controle. Assim, a aplicação de diclosulam em taxa variável pode ser utilizada para um manejo eficiente e sustentável.

2.5 Referências bibliográficas

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Ministério da Agricultura do Governo Federal. Disponível: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons. Acesso em: 30 de outubro de 2024.

ALBRECHT, A. J.; LORENZETTI, J. B.; ALBRECHT, L. P.; DANILUSSI, M. T.; BARROSO, A. A. M.; SILVA, A. F. Eficácia de herbicidas no controle *Spermacoce verticillata* e seletividade para as plantas de milho. **Weed Control Journal**, v. 21, p. e202200769., 2022.

ASSIS, E. C.; SILVA, A. A.; BARBOSA, L. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; D'ANTONINO, L.; CRUZ, L. S. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, v. 29, p. 893-899, 2011.

CALDEIRA, D., AMARAL, V., CASADEI, R. A., BARROS, L., FIGUEIREDO, Z. Controle de plantas daninhas em pastagem usando doses e misturas de herbicidas. **Enciclopédia Biosfera**, v.10, n. 18, p.1052–1060, 2014

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

CERQUEIRA, F. B.; ERASMO, E. A. L.; SILVA, J. I. C.; NUNES, T. V.; CARVALHO, G. P.; SILVA, A. A. Competition between drought-tolerant upland rice cultivars and weeds under water stress condition. **Planta Daninha**, v. 31, n. 2, p. 291-302, 2013.

GALLON, M.; TREZZI, M. M.; PAGNONCELLI JR, F. B.; PASINI, R.; VIECELLI, M.; CAVALHEIRO, B. M. Chemical management of broadleaf buttonweed and Brazilian pusley in different application methods. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019185625, 2019.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

KALSING, A.; ROSSI, C. V. S.; LUCIO, F. R.; MINOZZI, G. B.; GONCALVES, F. P.; VALERIANO, R. Efficacy of control of glyphosate-tolerant species of the Rubiaceae family through double-knockdown applications. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020190700, 2020.

LEITE, C. R. F.; ALMEIDA, J. C. V.; PRETE, C. E. C. Sensibilidade de cultivares de soja (*Glycine max*) aos herbicidas diclosulam e flumetsulam. **Planta Daninha**, v. 18, n. 1, p. 103-122, 2000.

MARTINS, B. A. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Herbicide efficacy on *Borreria densiflora* control in pre-and post-emergence conditions. **Planta Daninha**, v. 32, n. 4, p. 817-825, 2014.

MIGUEL, L. M.; SOUZA, E. B.; CABRAL, E.L. Two new species of Borreria (Spermacoaceae, Rubiaceae) from the states of Goiás and Minas Gerais, Brazil. **Phytotaxa**, v. 201, n. 2, p. 149-157, 2015.

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

NEPOMUCENO, F.A.A.; SOUZA, E.B. DE; NEPOMUCENO, I.V.; MIGUEL, L.M.; CABRAL, E.L.; LOIOLA, M.I.B. The genus Borreria (Spermacoaceae, Rubiaceae) in the state of Ceará, Brazil. **Rodriguesia**, v. 69, n. 2, p.715–731, 2018.

PACHECO, L. C. P. D. S., SOUSA, J. E. S. D., SOUZA JÚNIOR, V. S. D., DAMIN, V. Oxyfluorfen bioavailability in Brazilian Savanna soils. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 52, p. e73107, 2023.

PAULA, D. F.; SILVA, E. M. G.; SILVA, L. B. X.; LIMA, A. D. C.; BILLU, P. B.; REIS, M. R.; MENDES, K. F. Sustainable Control of Galinsoga parviflora with Oxyfluorfen, Flumioxazin, and Linuron Application in Two Soils Cultivated with Garlic. **Sustainability**, v. 14, n. 24, p. 16637, 2022.

PPDB – Pesticide Properties Database. **Footprint: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1154.htm>>. Acesso em: 10 de junho de 2024.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de Herbicidas**. 7ª ed. Londrina: Produção Independente, 2018. 764 p.

SANTOS, H. G., JACOMINE, P. K. T., ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ALMEIDA, J. A., ARAUJO FILHO, J. C., OLIVEIRA, J. B., & CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. revisada e ampliada, Embrapa Solos-Livro técnico, 531p. 2018.

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

SILVA, M. S.; FURTADO, J. A. L.; CASTRO, J. Q.; SANTOS, L.; ALMEIDA, E. I. B.; OLIVEIRA, L. B. T.; ARAÚJO, R. C. A. Weed control and selectivity of different pre-emergence active ingredients in a soybean crop. **Agronomía Colombiana**, v. 39, n. 3, p. 392-404, 2021.

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

SOUZA, A. S.; LEAL, J. F. L.; LANGARO, A. C.; SILVA, F. C.; SOUZA, C. D. C. B.; PEREIRA, M. G.; PINHO, C. F. Interference of soil compaction on diclosulam residual. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 18, n. 4, p.1-8, 2020.

STREIBIG, J. C. Herbicide bioassay. **Weed Research**, v. 28, n. 6, p. 479-484, 1988.

TAKAHASHI, C. N.; NEGRAO, B. W.; FIRMANI, J. F.; OLIVEIRA, G. M. P.; DALAZEN, G. Emergência e crescimento inicial de vassourinha-de-botão em diferentes profundidades de semeadura e texturas de solo. **Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 26, n. 3, p. 314-320, 2022.

VARGAS, L.A.; PASSOS, A.M.A.; KARAM, D. Allelopathic potential of cover crops in control of shrubby false buttonweed (*Spermacoce verticillata*). **Planta Daninha**, v. 36, p. e018173359, 2018.

VIDAL, R. A.; RAINERO, H. P.; KALSING, A.; TREZZI, M. M. Prospección de las combinaciones de herbicidas para prevenir malezas tolerantes y resistentes al glifosato. **Planta Daninha**, v. 28, p. 159-165, 2010.

CAPÍTULO 3

SORÇÃO-DESSORÇÃO DO DICLOSULAM EM SOLOS TROPICAIS: ANÁLISE POR HPLC E BIOENSAIO COM GIRASSOL

RESUMO

O processo de sorção-dessorção de herbicidas no solo determina a biodisponibilidade e eficiência de controle das plantas daninhas. No entanto, a avaliação destes processos pode ser realizada por técnicas distintas que podem não condizer entre si. Assim, o objetivo com este estudo foi analisar a sorção-dessorção do diclosulam por HPLC e por bioensaio com girassol (*Heliantus annuus* L.) em solos com características distintas e avaliar se há equivalência entre as respectivas técnicas analíticas. Para ambos os experimentos foram avaliados dez solos agricultáveis com características distintas, sendo o primeiro realizado em laboratório por HPLC, pelo método *batch equilibrium*, possibilitando o cálculo do coeficiente de sorção pelos modelos Linear (K_d) e Freundlich (K_f). O segundo experimento foi realizado em casa de vegetação, com dez doses de diclosulam (0,00; 0,27; 0,54; 1,09; 2,18; 4,37; 8,75; 13,12; 17,5 e 35 g i.a. ha⁻¹), além de um tratamento adicional com areia lavada (substrato inerte). As avaliações ocorreram aos 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA), possibilitando a estimativa dos parâmetros da dose necessária para controle de 50% da espécie bioindicadora (C_{50}), dose necessária para redução de 50% do acúmulo de massa seca (GR_{50}), bem como as respectivas razões de sorção (RS) da C_{50} e GR_{50} entre os solos e a areia lavada. Por fim, ocorreu a análise de componentes principais dos parâmetros calculados dos dois experimentos para compreender quais características foram determinantes para a sorção do diclosulam. Para as análises cromatográficas, o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste ($R^2 > 0,97$) para todos os solos avaliados. Para a sorção, os valores de K_f foram de 6,80 a 14,96 mg^(1-1/n) L^{1/n} kg⁻¹. A porcentagem sorvida de diclosulam, levando em consideração a maior concentração (2,0 mg L⁻¹), variou de 60,7% a 80,2% nos solos avaliados. A dessorção do diclosulam no presente estudo ficou abaixo do limite de quantificação, impossibilitando o cálculo de histerese, resultando em 0% de dessorção nos solos em todas as concentrações avaliadas. Em relação ao bioensaio com girassol, a C_{50} variou de 0,34 a 2,92 g i.a. ha⁻¹; enquanto a GR_{50} foi de 0,86 a 6,23 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam entre os solos avaliados. A partir da análise de componentes principais, a sorção por HPLC e por bioensaio não foram equivalentes, ressaltando que tanto as metodologias de avaliação quanto as

características dos solos avaliados devem ser consideradas em conjunto para compreensão da sorção do diclosulam em solos agrícolas.

Palavras chave: ácido fraco; retenção; herbicida; metodologias analíticas; PCA.

3.1 Introdução

O manejo de plantas daninhas com herbicidas é comum em sistemas de produção em escala mundial (CLAPP, 2021; MEROTTO JR *et al.*, 2022). Com a frequência no surgimento de biótipos de plantas daninhas resistentes ao glyphosate, principalmente em áreas de soja RR (Roundup Ready® - resistente ao glyphosate), a necessidade de estratégias para evitar a dispersão destes biótipos foi impulsionada. Dentre as práticas envolvidas no manejo de plantas daninhas resistentes, pode-se citar: rotação de culturas, integração de métodos de controle, mistura e/ou aplicação sequencial de herbicida com diferentes mecanismos de ação e a utilização de herbicidas em pré-emergência (PETERSON *et al.*, 2018; NUNES *et al.*, 2022).

Neste contexto, o diclosulam [*N*-(2,6-diclorofenil)-5-etoxi-7-fluor-(1,2,4)triazolo(1,5-*c*)pirimidina-2-sulfonamida] é um herbicida residual e seletivo, de ação sistêmica, com mecanismo de ação descrito a partir da inibição da enzima acetolactato sintase (ALS), responsável pela produção dos aminoácidos essenciais: valina, leucina e isoleucina (DAYAN e DUKE, 2020).

Nas plantas, o diclosulam é absorvido pelas raízes de plântulas por meio da radícula e caulículo, sendo translocado para os meristemas apicais. Muitas plantas são controladas antes mesmo de emergirem; algumas conseguem emergir, mas logo manifestam sintomas de injúria, como necrose nos pontos de crescimento, por conta do rápido acúmulo de herbicida no caule e nas folhas (SINGH e SHANER, 1995; SOUZA *et al.*, 2020).

A eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência está diretamente relacionada à sua biodisponibilidade na solução do solo (LIMA *et al.*, 2024). Por outro lado, o processo de sorção e dessorção desses herbicidas no solo, desempenha um papel crucial na regulação da sua biodisponibilidade no ambiente (GUL *et al.*, 2020). Dentre as metodologias mais utilizadas para este propósito, destacam a cromatografia e a utilização de bioensaio com espécies sensíveis ao herbicida a ser avaliado.

A avaliação da sorção-dessorção por HPLC é realizada em condições de laboratório, e possibilita a elaboração de isotermas de sorção, a partir de diversos modelos como o linear (K_d) e Freundlich (K_f). Além disso, é possível a normalização destes em parâmetros pelo teor de carbono orgânico dos solos (CO), gerando os coeficientes K_{oc} e K_{foc} (BONFLEUR *et al.*, 2022).

Por outro lado, a utilização do bioensaio para estimar a sorção de herbicidas no solo, é uma técnica rápida e de baixo custo, sendo normalmente utilizada em detrimento das técnicas analíticas, como a cromatografia e radiometria, as quais necessitam de condições controladas e equipamentos específicos para sua realização (INOUE *et al.*, 2022). A técnica de bioensaio com espécies sensíveis aos herbicidas, possibilita calcular a C_{50} (dose necessária para 50% de injúria), a GR_{50} (dose necessária para a redução de 50% de matéria seca) e a razão de sorção (RS), a partir da avaliação visual das injúrias observadas nas espécies bioindicadoras em solos e substrato inerte (areia), bem como a avaliação da massa seca das espécies avaliadas (SILVA *et al.*, 2022).

No entanto, os parâmetros obtidos por ambas as técnicas podem não condizer entre si, ocasionando interpretações errôneas, resultando em injúrias em uma cultura sensível e redução de controle de plantas daninhas (PINTAR *et al.*, 2020). A compreensão do processo de sorção-dessorção do diclosulam em diferentes solos, deve ser abordado para utilização sustentável, possibilitando assim a estimativa de retenção deste herbicida em diferentes solos, auxiliando no manejo de plantas daninhas em condições de campo. Porém, não há estudos que correlacionem as metodologias analíticas com a técnica de bioensaio, o que implica numa lacuna no entendimento e aplicabilidade destes parâmetros em condições práticas.

Assim, o objetivo com este estudo foi analisar a sorção-dessorção do diclosulam por HPLC e por bioensaio com girassol (*Heliantus annuus* L.) em solos com características distintas, além de avaliar se há equivalência entre as respectivas técnicas analíticas.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Coleta e caracterização físico-químicas dos solos utilizados

Os solos utilizados foram coletados da camada 0-20 cm de profundidade em diferentes localidades do Brasil e Bolívia, sem a utilização de herbicidas por cinco anos (Tabela 3.1). As análises de solo foram realizadas no laboratório de Análise de Solo Viçosa, a partir do método Mehlich 1 para P, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu; extrator KCl 1 mol/L para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L - pH 7,0 para H+Al; extrator água quente para B; extrator fosfato monocálcico em ácido acético para S; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila) (Tabela 3.1).

As amostras de solo foram secas ao ar por 10 dias e, em seguida, peneiradas em malha de 2,0 mm e armazenadas à temperatura ambiente até o início dos experimentos. A irrigação dos vasos ocorreu diariamente, de modo a garantir a capacidade de campo, durante o período de condução do experimento.

Tabela 3.1 - Caracterização química e física dos solos utilizados nos experimentos.

Solo	Local (cidade, estado, país e coordenadas geográficas)	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	CTC
		H ₂ O	-----mg dm ⁻³ -----		-----cmol _c dm ³ -----				
BOL1	La Herradura, Santa Cruz, Bolívia 19°30'20.5"S 63°30'51.4"W	6,9	140,7	73	6,0	2,0	0	0,5	8,7
BR1	Oratórios, Minas Gerais, Brasil 20°24'15"S 42°48'51.6"W	5,8	25,8	65	1,4	0,3	0	0,9	2,9
BR2	Curitibanos, Santa Catarina, Brasil 27° 16' 58" S, 50° 35' 4" O	6,2	9,3	203	6,7	2,9	0	3,9	14,1
BR3	Viçosa, MG, Brasil 20°47'33" S 42°50'24.3" W	4,7	1,9	39	0,4	0,1	0,3	3,9	4,6
BR4	Viçosa, MG, Brasil 20° 46' 08" S 42°52'09.8"W	5,8	23,3	89	2,8	1,1	0	2,4	6,6
BR5	Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil 19° 11' 39" S, 46° 14' 37" O	6,7	217,6	68	5,1	2,4	0	0,7	8,4
BR6	Viçosa, MG, Brasil 0° 46' 2" S, 42° 52' 13" O	6,2	99,2	350	4,86	1,28	0	2,97	10,0
BR7	São Geraldo, MG, Brasil 20° 53' 1" S, 42° 47' 16" O	6,2	138,4	23	5,6	1,5	0	1,3	8,6
BR8	Três Marias, Minas Gerais, Brasil 18° 12' 14" S, 45° 13' 57" O	4,3	0,5	9	0,2	0,03	0,2	3,0	3,3
BR9	Viçosa, MG, Brasil 20° 44' 48" S, 42° 50' 34" O	4,8	15,7	18	0,3	0,08	0,7	3,5	3,9

Solo	Classe textural*	MO	CO	Areia	Silte	Argila
		----- % -----				
BOL1	Franco-argilo-arenosa	1,7	0,9	60,8	11,4	27,8
BR1	Franco-arenosa	0,4	0,2	76,1	8,0	15,9
BR2	Muito Argilosa	4,6	2,6	3,4	17,3	79,3
BR3	Argilosa	1,6	0,9	31,1	7,3	61,6
BR4	Argilosa	2,4	1,3	41,6	10,6	47,8
BR5	Argilosa	4,6	2,6	21,4	22,8	55,8
BR6	Argilo-arenosa	4,4	2,5	50,0	11,0	39,0
BR7	Arenosa	0,3	0,1	85,0	11,0	4,0
BR8	Franco-argilo-arenosa	0,9	0,5	71,0	14,0	27,0
BR9	Argilosa	1,9	1,1	33,1	13,5	53,4

*Solos classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS *et al.*, 2018).

pH = potencial hidrogeniônico; P= fósforo; K⁺= potássio; Ca²⁺= cálcio; Mg²⁺= magnésio; Al³⁺= Alumínio; H+Al= hidrogênio + alumínio; CTC= Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; MO = matéria orgânica; CO = carbono orgânico. Fonte: Laboratório de Análise de Solos Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

3.2.2 Estudo da sorção e dessorção do diclosulam em solos tropicais por HPLC

3.2.2.1 Validação do método cromatográfico para detecção e quantificação do diclosulam

As análises cromatográficas foram realizadas via sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência marca Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo LC-20AT e detector UV-Vis, modelo SPD – M20A. As condições de operação de HPLC foram: coluna C₁₈, VP – ODS (Shimadzu (Kyoto, Japão)); temperatura do forno 35 °C, fase móvel de acetonitrila:água (47:53) com 0,01% v/v H₃PO₄ no modo isocrático; fluxo de 1,0 mL/min e quantificação a 200 nm, utilizando um detector de arranjo fotodiodo.

O método foi validado de acordo com o Guia de Validação do INMETRO (INMETRO, 2020), observando os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão do método, os quais constituem os parâmetros de confiabilidade do método a ser utilizado e estão descritos a seguir.

3.2.1.1 Seletividade

A seletividade do procedimento analítico foi avaliada a partir da comparação dos cromatogramas obtidos pela agitação dos solos com 10,0 mL de solução aquosa de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com o cromatograma da solução padrão de diclosulam (99% de pureza, Dr. Ehrenstorfer/LGC Group, Londres, Inglaterra) a 5,0 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

3.2.2.1.2 Linearidade

A curva de calibração foi elaborada com oito concentrações (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0,10,0 mg/L) do padrão analítico de diclosulam. A partir da curva foi avaliada a linearidade do método por meio do coeficiente de determinação (R²), devendo este valor estar acima de 0,90 (INMETRO, 2020).

3.2.2.1.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados com base nos resultados obtidos na curva analítica, a partir da utilização das respectivas equações 7 e 8:

$$LD = \frac{3,3 \cdot s}{a} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{a} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde “s” representa o desvio padrão de três amostra isenta de herbicida e “a” corresponde ao coeficiente angular da curva analítica.

3.2.2.1.4 Precisão

A precisão foi calculada a partir dos parâmetros de repetibilidade e precisão intermediária. A repetibilidade foi calculada, por meio do desvio padrão relativo (DPR), correspondendo a (0,1, 1,0 e 10,0 mg/L), respectivamente, devendo o valor de DPRj estar abaixo de 15, 11 e 7,3%, respectivamente entre as concentrações avaliadas (INMETRO, 2020).

A precisão intermediária foi calculada para três medições realizadas em dias diferentes e em três níveis de concentração (baixa, intermediária e alta), correspondendo a (0,1, 1,0 e 10,0 mg/L), respectivamente, avaliando se houve diferença significativa (teste F) do valor do desvio padrão entre os dias avaliados (INMETRO, 2020).

3.2.2.1.5 Exatidão

A exatidão foi avaliada com experimentos de recuperação, a partir da fortificação dos solos com diferentes de concentrações de padrão analítico diclosulam (0,1; 1,0 e 10,0 mg/L) em triplicata, sendo calculada pela equação 9.

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{C1 - C2}{C3} \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que C_1 representa a concentração do diclosulam na amostra fortificada; C_2 representa a concentração do diclosulam na amostra não fortificada; e C_3 representa a concentração do diclosulam na solução adicionada à amostra fortificada.

3.2.2.2 Tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio do diclosulam nos diferentes solos foi realizada pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000), o qual compreende duas etapas a serem realizadas em triplicata. A primeira etapa consistiu do preparo de uma solução contendo 5 mg L^{-1} de diclosulam proveniente de uma solução estoque de 1.000 mg L^{-1} do padrão analítico de diclosulam (em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, $10,0 \text{ mL}$ da referida solução e $2,0 \text{ g}$ de cada amostra de solo foram adicionadas, em triplicata, a tubos de polipropileno tipo Falcon, com capacidade de 50 mL .

Os tubos foram vedados e colocados sob agitação vertical por diferentes tempos (0 ; $0,25$; $0,5$; 1 , 2 , 4 , 8 , 16 e 24 h) em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) a 80 rpm . Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 7 min em centrífuga de bancada (KASVI, modelo K14-4000, Paraná, Brasil). Em seguida, o sobrenadante obtido foi filtrado em filtros de seringa tipo Milipore com membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, colocados em “*vials*” com capacidade de $1,5 \text{ mL}$, para análise por HPLC. Assim, o tempo de equilíbrio foi considerado quando a concentração da solução analisada permaneceu constante na solução.

3.2.2.3 Isotermas de sorção-dessorção

A obtenção das isotermas de sorção ocorreu a partir de soluções dos herbicidas preparadas em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações $0,5$; $1,0$; $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. As soluções (10 mL) foram homogeneizadas com em tubos Falcon com 2 g de solo, em triplicata, e agitadas no tempo de equilíbrio estimado para cada solo, conforme resultados obtidos na etapa anterior.

Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por sete minutos. O sobrenadante obtido foi filtrado em membrana PTFE (diâmetro de 25 mm e poros de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$), diretamente para “*vials*” de $1,5 \text{ mL}$, os quais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Dessa forma, foi possível a determinação das concentrações do herbicida sorvido no solo (C_s), sendo calculada

a partir da diferença entre a concentração da solução padrão inicialmente adicionada aos solos e a quantidade encontrada na solução em equilíbrio (Ce).

3.2.3 Estimativa da sorção em curva dose-resposta por bioensaio com girassol

O experimento foi realizado em casa de vegetação em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 11x10 com quatro repetições. O primeiro fator compreendeu onze diferentes substratos, sendo dez solos distintas e areia lavada (substrato inerte). A areia foi peneirada em malha de 4 mm e lavada em água corrente para retirar o excesso de impurezas. Posteriormente, foi adicionada solução de ácido clorídrico (10%) por 36 horas para eliminação da MO.

Os dez solos utilizados foram coletados da camada 0-20 cm de profundidade, com histórico de cinco anos sem a utilização de herbicidas, sendo 9 no Brasil e 1 na Bolívia. As características físico-químicas dos solos utilizados neste estudo estão descritas na Tabela 3.1.

O segundo fator representou as doses do diclosulam, na formulação comercial Spider® 840 WG (840 g i.a. kg⁻¹, Corteva Agriscience™), correspondendo a 0,27, 0,54, 1,09, 2,18, 4,37, 8,75, 13,12, 17,5 e 35 g i.a. ha⁻¹ e um tratamento controle sem a aplicação de herbicida para cada solo. A aplicação do herbicida foi realizada imediatamente após a semeadura de cinco sementes de girassol (*Helianthus annuus* L.), espécie indicadora de resíduos biodisponíveis de diclosulam no solo (DAN *et al.*, 2012). A aplicação foi realizada utilizando pulverizador costal pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas de leque plano modelo TeeJet® TT110.02, espaçados em 0,5 m mantidos à pressão de 200 kPa e com volume de calda de 170 L ha⁻¹, mantendo-se a 0,5 m de altura dos vasos.

3.2.3.1 Avaliações visuais e de massa seca de parte aérea

As avaliações de injúria das plantas de girassol foram realizadas aos 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA) do herbicida, a partir da observação do nível de injúria das espécies utilizando como base a escala visual recomendada pela Sociedade Brasileira da Ciência de Plantas Daninhas (SBCPD,1995), em que 0% representa ausência de injúria e 100% equivale a morte das plantas.

Aos 28 DAA, foram coletadas a parte aérea das plantas remanescentes para avaliação da massa seca de parte aérea (MSPA). As plantas foram armazenadas em estufa com circulação de ar forçado a 70°C (FANEM, modelo 320-SE, São Paulo, Brasil), durante um período de 72 h até a obtenção da massa constante e pesadas em balança de precisão analítica (0,001 g) (SHIMADZU ATY 224, São Paulo, Brasil) para se estabelecer uma relação da massa seca entre o tratamento controle sem aplicação e o com resíduo do herbicida.

3.2.4 Análise estatística dos dados

Os parâmetros de validação analítica de seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação foram analisados de forma descritiva, a partir da exposição dos dados obtidos. Os dados de sorção e dessorção foram ajustados ao modelo das isotermas linear e de Freundlich apresentadas nas equações 10 e 11.

$$K_d = C_s/C_e \quad (\text{Eq. 10})$$

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que a C_s é a quantidade de diclosulam sorvido no solo (mg kg^{-1}); K_f é a coeficiente de sorção de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$); C_e é a concentração de diclosulam na solução em equilíbrio (mg L^{-1}) e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma.

Para normalizar o K_d e K_f , os dados de carbono orgânico (CO) dos solos foram considerados no cálculo do K_{oc} e K_{foc} e utilizando as equações 12 e 13.

$$K_{oc} = K_d \times 100/CO(\%) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$K_{foc} = K_f \times 100/CO(\%) \quad (\text{Eq. 13})$$

Em que K_d é o coeficiente de sorção-dessorção (mL g^{-1}); C_s é a quantidade de herbicida sorvido (mg Kg^{-1}); C_e é a concentração do herbicida em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

O coeficiente de histerese (H) foi calculado pela fórmula (equação 14) utilizando os parâmetros derivados das isotermas de Freundlich para sorção e dessorção (BARRIUSO *et al.*, 1994).

$$H = 1/n_{dessorção} / 1/n_{sorção} \quad (\text{Eq. 14})$$

Além disso, foi calculada também a porcentagem sorvida ($S\%$) de cada solo, a partir da equação 15:

$$S\% = \left(\frac{Ce}{Cs} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

Os cálculos das quantidades do diclosulam dessorvido ($D\%$) foram determinados pela diferença entre a concentração sorvida do herbicida no solo antes da dessorção, obtida no estudo de sorção, e a concentração obtida ao final do estudo de dessorção.

Todos os modelos e demais parâmetros relacionados à sorção e dessorção foram expressos como média e desvio padrão ($n = 3$). As isotermas do modelo linear e de Freundlich foram plotadas no software estatístico R Core Team versão 4.1.0 (R CORE TEAM, 2024).

Os dados de nível de injúria e massa seca foram transformados para porcentagem de redução de MSPA em relação ao controle (sem aplicação do herbicida). Em seguida, foram analisados pelo teste F da ANOVA. A variável nível de injúria de controle foi ajustada a partir do modelo proposto por Streibig *et al.* (1988) conforme a equação 16.

$$y = \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{x}{b} \right)^c \right]} \quad (\text{Eq. 16})$$

Em que y é a porcentagem de controle; x a dose do herbicida e a , b e c são parâmetros da curva, em que a é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, b é a dose do herbicida que proporciona 50% de resposta da variável e c é a declividade da curva.

Por outro lado, para a variável massa seca foi utilizado modelo proposto por Seefeldt *et al.* (1995), conforme a equação 17.

$$y = a + \frac{b}{[1 + (\frac{x}{c})^d]} \quad (\text{Eq. 17})$$

Em que y é a porcentagem residual da massa seca; x é dose do herbicida e a , b , c e d são parâmetros da curva, de modo que a é o limite inferior da curva, b é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, c é a dose do herbicida que proporciona 50% de resposta da variável e d é a declividade da curva.

Pelo ajuste da equação de regressão, ocorreu estimativa da dose do herbicida que proporcionará 50% de injúria nas plantas de girassol (C_{50}), bem como a dose necessária para a redução de 50% da massa seca das plantas (GR_{50}). Em razão disso, foi adaptado pela inversão do modelo log-logístico, deixando-o em função de y (CARVALHO *et al.*, 2005).

A partir dos dados obtidos de C_{50} e GR_{50} nos solos e areia lavada em ácido, foi possível calcular as respectivas razões de sorção (RS) do solo para cada parâmetro estimado em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora, a partir das equações 18 e 19 (SILVA *et al.*, 2022):

$$RS (C_{50}) = \frac{C_{50} \text{ solo} - C_{50} \text{ areia}}{C_{50} \text{ areia}} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$RS (GR_{50}) = \frac{GR_{50} \text{ solo} - GR_{50} \text{ areia}}{GR_{50} \text{ areia}} \quad (\text{Eq. 19})$$

Assim, tratamentos significativamente diferentes, foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico usando o software SigmaPlot, (versão 15.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, Califórnia, EUA).

Por fim, a partir de técnicas de análise multivariada, especificamente a análise de componentes principais (PCA), foram estabelecidas as correlações entre as

características físico-químicas dos solos (Tabela 3.1) e os parâmetros obtidos por HPLC e bioensaio respectivamente, com o auxílio do software Origin Pro[®] versão 16 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Validação do método analítico para detecção e quantificação de diclosulam em solos distintos

O método desenvolvido atendeu aos pressupostos de validação analítica propostos pelo INMETRO (2020). O tempo de retenção nas condições previamente estabelecidas foi de 8,2 minutos. O método se mostrou seletivo em todos os solos avaliados, com boa resolução dos cromatogramas e ausência de interferentes que prejudicassem a identificação do pico cromatográfico do diclosulam (Figuras 3.1 e S1 – anexos).

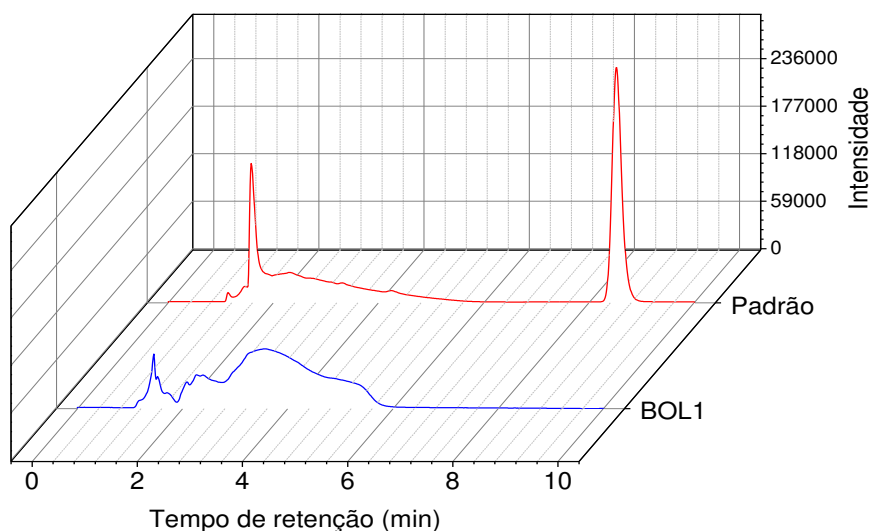


Figura 3.1 - Cromatograma de seletividade do solo BOL1 em solução de CaCl_2 (sem herbicida) e solução de padrão analítico de diclosulam. Os demais cromatogramas estão apresentados nos anexos ao final do documento (Figura S1 – anexos).

O método utilizado apresentou boa linearidade entre as concentrações avaliadas (0,1 a 10 mg/L de padrão analítico de diclosulam), com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,99$ (Figura 3.1). Os limites de detecção utilizados na determinação dos resultados variaram de 0,001 a 0,012 mg/L, enquanto os limites de quantificação variaram de 0,005 a 0,037 mg/L de herbicida (Tabela 3.2).

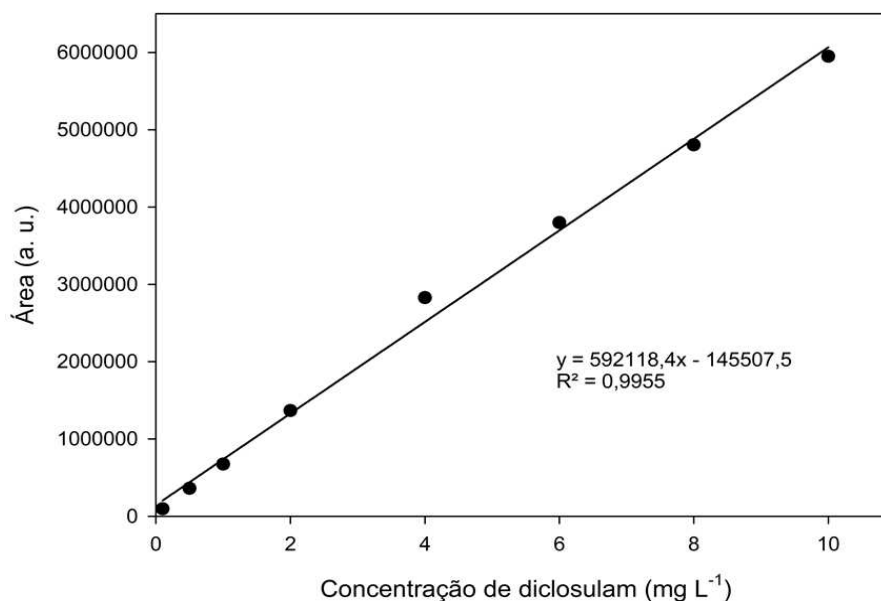


Figura 3.2 - Curva analítica de concentrações de diclosulam (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10 mg/L) em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, obtida via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Tabela 3.2 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do diclosulam em solos agricultáveis.

Solo	LD	LQ
	mg/L	
BOL1	0,007	0,022
BR1	0,008	0,025
BR2	0,003	0,009
BR3	0,001	0,004
BR4	0,012	0,037
BR5	0,003	0,009
BR6	0,008	0,024
BR7	0,007	0,022
BR8	0,009	0,027
BR9	0,002	0,005

Caracterização e descrição dos solos conforme disposto na Tabela 3.1. (BOL1: La Herradura, Bolívia; BR1: Oratórios, MG; BR2: Curitibaanos, SC; BR3: Viçosa, MG; BR4: Viçosa, MG; BR5: Rio Paranaíba, MG; BR6: Viçosa, MG; BR7: São Geraldo, MG; BR8: Três Marias, MG e BR9: Viçosa, MG).

Em relação a precisão do método avaliado, os valores aceitáveis para o desvio padrão relativo (DPR) entre as concentrações de amostra são 15%, 11% e 7,3%, respectivamente, para concentrações crescentes (INMETRO, 2020). No presente

estudo, observou-se que os valores de DPR para as concentrações analisadas ficaram dentro dos limites aceitáveis, sendo: 6,41% para 0,1 mg L⁻¹, 2,54% para 1 mg L⁻¹ e 3,05% para 10 mg L⁻¹, indicando alta precisão das análises.

Para a exatidão os resultados foram de 89% para 0,1 mg L⁻¹, 106% para 1 mg L⁻¹ e 98% para 10 mg L⁻¹, refletindo uma recuperação satisfatória e confirmando a robustez dos métodos analíticos empregados para as concentrações testadas.

3.3.2 Tempo de equilíbrio

As curvas de tempo de equilíbrio estão representadas na figura 3.3. A sorção do diclosulam ocorreu rapidamente nos intervalos iniciais de agitação (0,25; 0,5; 1, 2 horas), seguida por uma fase mais lenta, com um aumento gradual até a obtenção de um ponto de equilíbrio. Outros autores também relataram comportamento semelhante, com a ocorrência de sorção instantânea, seguida por um aumento lento subsequente até a estabilização (PASZKO, 2011; PIWOWARCZYK e HOLDEN, 2013).

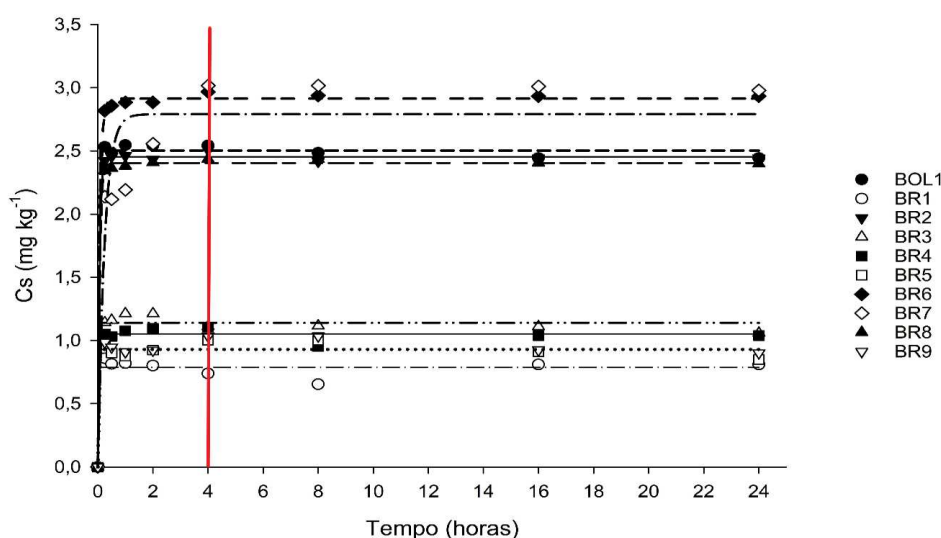


Figura 3.3 - Estimativas de tempo de equilíbrio de solução de diclosulam (5 mg kg⁻¹) em diferentes solos agrícolas (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9) em função de diferentes tempos de agitação (0; 0,25; 0,5; 1, 2, 4, 8, 16 e 24 h). A linha vermelha representa o tempo de equilíbrio (4 h) adotado para os procedimentos analíticos do presente estudo.

Esse comportamento se deve à alta disponibilidade dos locais de ligação presentes nos solos no início do experimento. Uma vez que os sítios de ligação superficiais vão sendo ocupados, a sorção se torna mais difícil, devido às forças de

repulsão entre as moléculas do diclosulam que já estão sorvidas com aquelas em solução (LIU *et al.*, 2010; MARINHO *et al.*, 2018).

Em estudo realizado por Munhoz-Garcia *et al.* (2023), os autores avaliaram a sorção-dessorção do diclosulam em diferentes palhadas para coberturas de solo, sendo nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), trigo-sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) e aveia-preta (*Avena strigosa*). Os resultados obtidos indicaram que o diclosulam apresentou rápida interação com as diferentes matrizes avaliadas, em que ~30–50% dos herbicidas foram sorvidos nas primeiras 4 h. Dessa forma, o tempo de equilíbrio adotado para os solos avaliados neste estudo foi de 4 h de agitação.

3.3.3 Sorção e dessorção de diclosulam em solos tropicais por HPLC

A forma da isoterma de sorção fornece informações sobre os mecanismos envolvidos neste processo. Neste estudo, as isotermas apresentaram comportamento do tipo C para o modelo de Freundlich (Figura 3.4) e linear (Figura 3.5).

As isotermas do tipo C possuem partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, apresentando curva de aspecto linear. Em estudo conduzido por Mendes *et al.* (2019), ao avaliar o efeito do biochar natural na sorção-dessorção e mobilidade de diclosulam no solo, os autores também relataram isoterma do tipo C, corroborando com os resultados obtidos neste estudo.

Os parâmetros das isotermas de sorção dos modelos de Freundlich (K_d , K_f , K_{oc} , K_{foc} e $1/n$) e linear (K_d e K_{oc}) do diclosulam nos diferentes solos avaliados (BOL1, BR1 BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9) foram ajustados pelos modelos Linear e de Freundlich, os quais estão descritos na tabela 3.3.

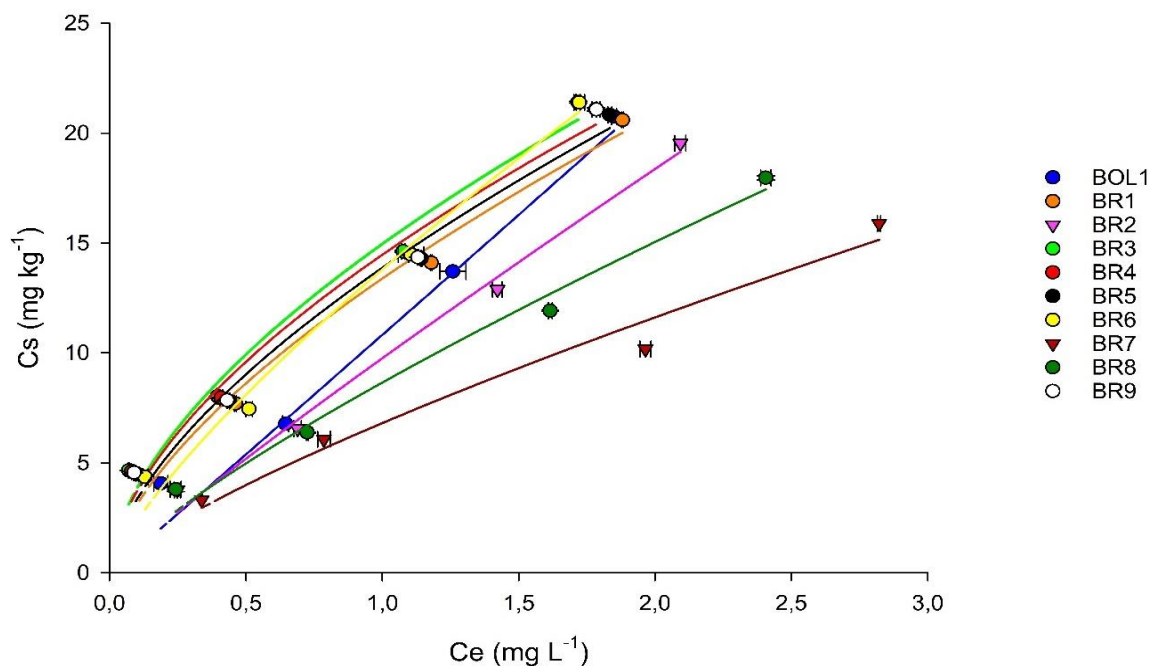


Figura 3.4 - Isotermas de sorção do modelo de Freundlich do diclosulam aplicado em dez solos agricultáveis (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9). As barras verticais e horizontais de cada símbolo representam o desvio padrão das médias (\pm DP) ($n = 3$) de C_e (concentração em equilíbrio) e C_s (concentração no solo), respectivamente.

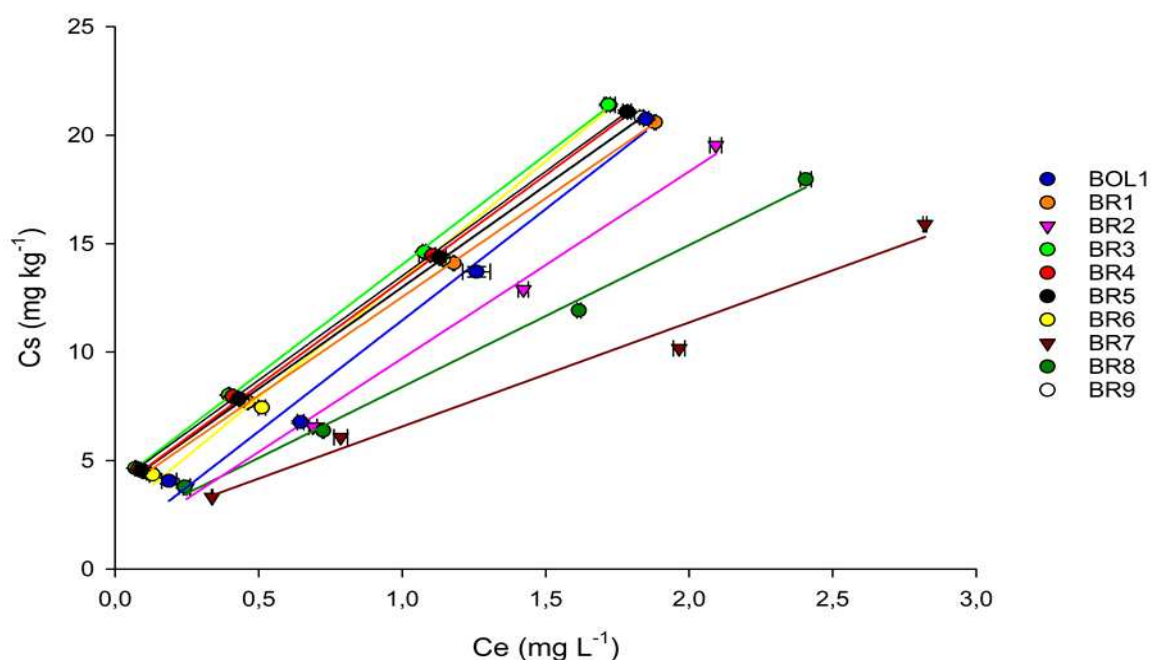


Figura 3.5 - Isotermas de sorção do modelo linear do diclosulam aplicado em dez solos agricultáveis (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9). As barras verticais e horizontais de cada símbolo representam o desvio padrão das médias (\pm DP) ($n = 3$) de C_e (concentração em equilíbrio) e C_s (concentração no solo), respectivamente.

Tabela 3.3 - Parâmetros das isotermas de sorção dos modelos de Freundlich e Linear para o diclosulam aplicado em dez solos agricultáveis de texturas contrastantes.

Solo	Freundlich					Linear				Total Sorvido* (%)
	K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)	K_{foc}	$1/n$	R^2	p -valor	K_d (L kg^{-1})	K_{oc}	R^2	p -valor	
BOL1	10,8 ± 0,8	1097,2	1,00	0,96	0,001	10,1 ± 1,0	1027,3	0,96	0,002	67,7 ± 0,5
BR1	13,3 ± 0,6	5766,7	1,58	0,98	0,002	9,0 ± 0,04	3913,4	0,99	<0,0001	76,9 ± 0,1
BR2	9,7 ± 0,6	365,4	1,09	0,98	0,003	8,6 ± 0,4	323,0	0,99	0,003	65,5 ± 0,6
BR3	14,9 ± 0,8	1611,9	1,69	0,97	0,003	10,1 ± 0,1	1089,3	0,99	0,0002	80,2 ± 0,1
BR4	14,4 ± 0,7	1038,7	1,68	0,97	0,002	9,6 ± 0,08	691,0	0,99	<0,0001	79,5 ± 0,2
BR5	13,8 ± 0,6	519,8	1,61	0,98	0,002	9,3 ± 0,03	350,7	0,99	<0,0001	77,9 ± 0,06
BR6	13,8 ± 0,7	540,7	1,31	0,98	0,002	10,8 ± 0,4	426,6	0,99	0,001	74,4 ± 0,6
BR7	6,8 ± 0,7	3907,7	1,29	0,97	0,012	4,8 ± 0,4	2758,4	0,98	0,009	60,7 ± 1,1
BR8	8,6 ± 0,6	1655,0	1,26	0,98	0,005	6,5 ± 0,3	1252,7	0,99	0,002	63,7 ± 0,1
BR9	14,1 ± 0,7	1285,7	1,60	0,97	0,003	9,6 ± 0,1	879,2	0,99	0,0002	78,4 ± 0,06

Média do valor de cada parâmetro ± desvio padrão da média ($n = 3$). * % sorvida da concentração intermediária (2,0 mg/L).

Os coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção dos modelos de Freundlich e Linear foram próximos de 1, variando de 0,96 a 0,99, representando que ambos modelos são adequados para descrever os resultados obtidos (Tabela 3.3). Os valores de $1/n$ variaram de 1,0 (BR1) a 1,69 (BR3) (Tabela 3.3), indicando que a sorção de diclosulam nesses solos é menos eficiente em altas concentrações, possivelmente devido à saturação dos sítios de sorção ou à diminuição da afinidade por sítios de sorção restantes. Isso pode ser influenciado por fatores como o pH, a matéria orgânica e a textura dos solos, que limitam a capacidade de sorção (LIU *et al.*, 2010).

Os valores de K_d e K_f foram variáveis entre os diferentes solos, indicando que as características do solo têm influência no processo de sorção (Tabela 3.3). Os maiores valores de K_f foram 14,96; 14,46 e 14,17 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ para os solos BR3, BR4 e BR9, respectivamente. Por outro lado, os menores K_f foram relatados nos solos BR7, BR8 e BR2, com valores de 6,80; 8,64 e 9,75 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ (Tabela 3.3).

Os valores de K_f variaram de 6,80 a 14,96 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ para os solos BR7 (textura arenosa) e BR3 (textura argilosa), respectivamente, correspondendo a uma diferença de 54,5% entre os solos avaliados. Para o modelo linear, os valores de K_d variaram de 4,80 (BR7) a 10,89 L Kg^{-1} (BR6), representando uma variação de 56% entre os solos avaliados (Tabela 3.3).

Os solos BR2, BR6 e BR7 apresentam pH de 6,2 (Tabela 3.1), considerando apenas este parâmetro, o esperado seria a predominância de diclosulam na forma ionizada, resultando em menor sorção. No entanto, os valores de K_f calculados foram de 9,72; 13,80 e 6,80 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ (Tabela 3.3) para os solos BR2, BR6 e BR7, respectivamente, o que ressalta que mesmo se tratando de um herbicida ácido fraco, a contribuição do pH do solo não foi determinante para a sorção do diclosulam nos solos avaliados.

Ao levar em consideração demais características físico-químicas, a MO e argila também estão relacionadas com as diferenças observadas. A argila é o atributo com maior atividade e capacidade de sorver pesticidas orgânicos, por conta de interações com cargas negativas ou com os óxidos metálicos deste componente (CARNEIRO *et al.*, 2020). O solo BR3 foi caracterizado com 1,6% de MO e 61,6% de argila, comparado com 0,3% de MO e 4,0% de argila do solo BR7 (Tabela 3.1). Em solos argilosos, a MO é responsável por 30 a 40% da capacidade de troca catiônica (CTC)

e por 50 a 60% da CTC em solos arenosos (TAKESHITA *et al.*, 2019), justificando os valores de K_f observados.

O K_{oc} do diclosulam variou de 323,06 a 3913,48 L Kg⁻¹, com valores de K_{foc} entre 365,41 a 5766,78 mg^(1-1/n) L^{1/n} kg⁻¹, para os solos BR2 e BR1, respectivamente (Tabela 3.3). O K_{oc} tem sido amplamente utilizado para prever a capacidade de sorção de vários herbicidas no solo em função do CO do solo (MENDES *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2024).

Em solos com baixo teor de MO (<5%), conforme os solos deste estudo (Tabela 3.1), a sorção de herbicidas ionizáveis, como o diclosulam, depende frequentemente de compostos da fração inorgânica, que é predominantemente a fração argila (COPAJA e GATICA-JERIA, 2021). Neste sentido, o solo BR1 apresenta argila 2:1, o que implica em alta áreas de superfície e capacidades de troca catiônica, bem como alta reatividades químicas de superfície da argila com o diclosulam, influenciando na sorção deste herbicida (LI *et al.*, 2003).

A porcentagem de sorção (S%) de diclosulam nos diferentes solos e concentrações avaliadas estão apresentadas na Tabela 3.3. A menor concentração de diclosulam avaliada (0,5 mg L⁻¹) não foi quantificada na maioria dos solos avaliados, levando em consideração a concentração intermediária (2,0 mg L⁻¹), variou de 60,7% no solo BR7 a 80,2% para o solo BR3 (Tabela 3.3). A menor porcentagem sorvida no solo BR7 pode estar relacionada ao menor pH, teor de MO e areia desse solo (Tabela 3.1).

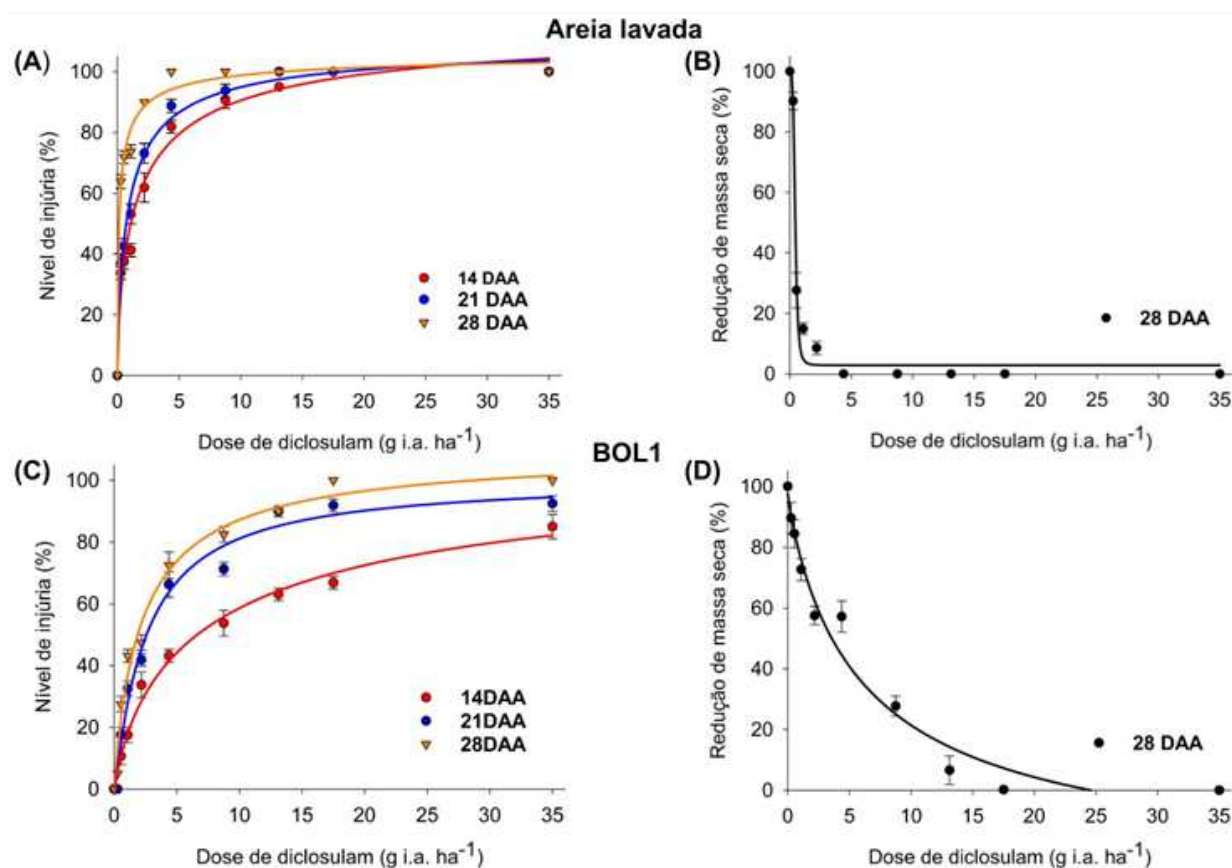
A quantificação da porcentagem dessorvida apresentou resultados abaixo do limite de quantificação (<LQ) (Tabela 3.2) nas concentrações avaliadas em todos os solos do presente estudo, logo, não foi possível realizar o ajuste de isothermas de dessorção e cálculo de histerese (H). A não quantificação de diclosulam dessorvido não implica na ausência de herbicida no solo; nesse caso, o LQ pode ter sido menor que o mínimo quantificável pelo método proposto neste estudo (Tabela 3.2).

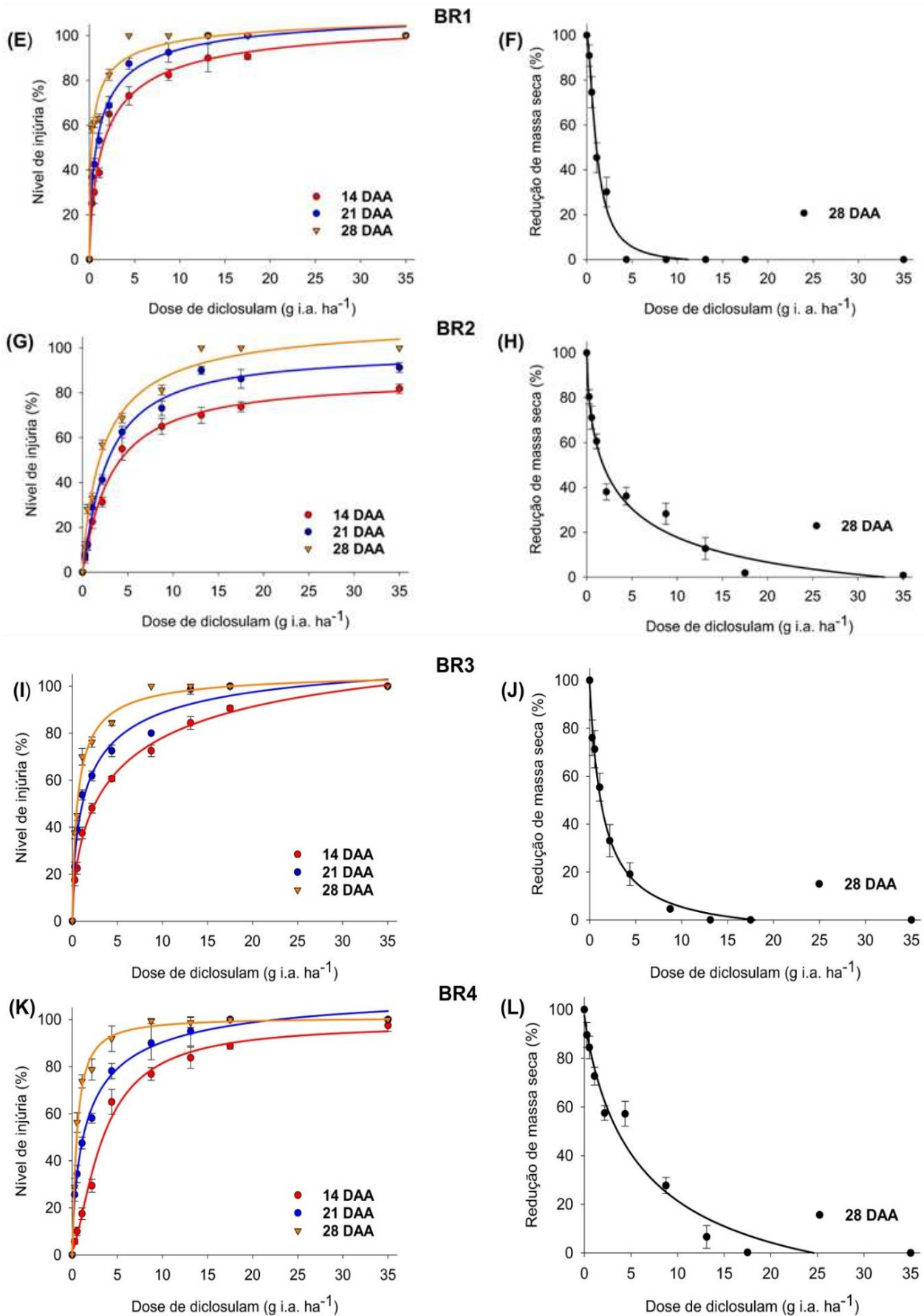
A ausência da quantificação da dessorção sugere que o diclosulam é fortemente sorvido no solo, o que pode reduzir seu transporte no ambiente, minimizando o impacto ambiental do herbicida, mas pode diminuir o controle de plantas daninhas.

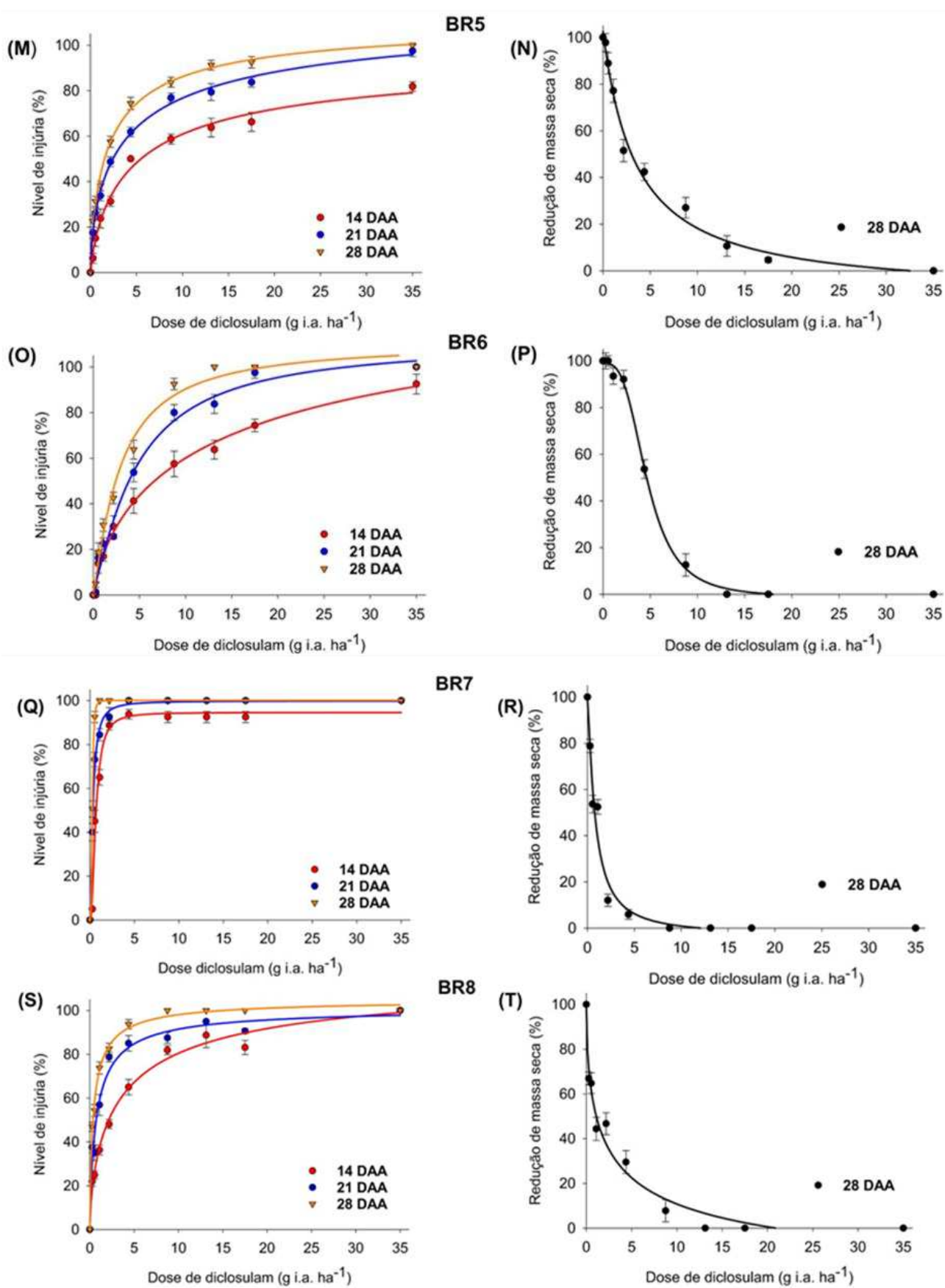
3.3.4 Estimativa de sorção do diclosulam em solos distintos por bioensaio com girassol

A germinação das plantas de girassol ocorreu 11 dias após a semeadura. O nível de injúria observado foi crescente em função das doses de diclosulam aplicadas em todas as avaliações (14, 21 e 28 DAA), sendo caracterizado pela redução no crescimento e desenvolvimento. Além disso, foi possível observar na areia, solos BR2, BR3, BR5, a presença de plantas com folhas e caules encarquilhados e distorcidos.

O modo de ação do diclosulam ocasiona amarelecimento, clorose e posterior necrose nos tecidos afetados (RODRIGUES e ALMEIDA, 2018). A partir das avaliações realizadas, foi observado um comportamento diferencial do herbicida em cada substrato, com o nível de injúria variando com a dose e o tipo de solo (Figura 3.6).







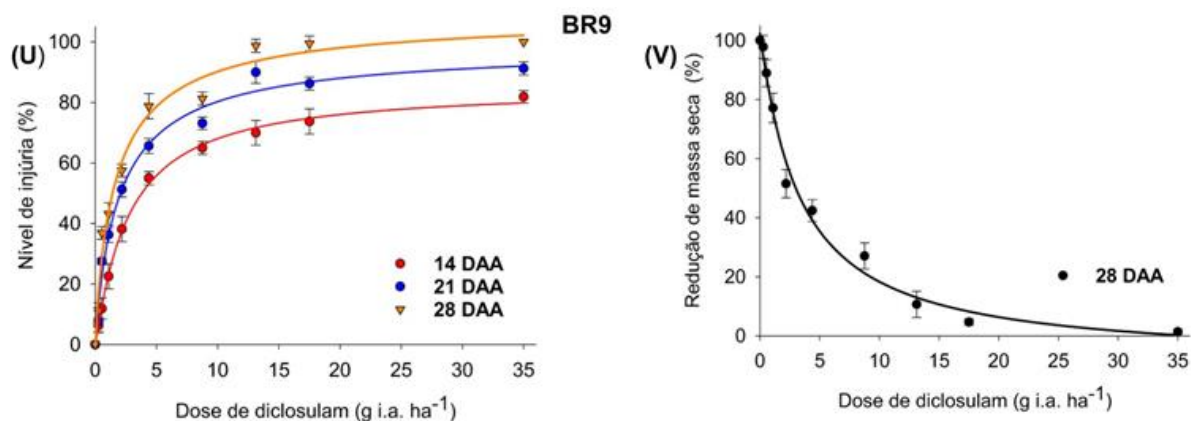


Figura 3.6 - Nível de injúria (%) de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA) e redução da massa seca (%) em relação ao controle (sem aplicação) em função de doses de diclosulam (0,27, 0,54, 1,08, 2,19, 4,37, 8,75, 13,12, 17 e 35 g i.a. ha⁻¹), cultivados em diferentes substratos. As barras verticais de cada símbolo correspondem ao desvio padrão da média (\pm DP) ($n = 4$). Os parâmetros das equações estão descritos nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 - Parâmetros das equações de nível de injúria (b , c e d), estimativa de dose necessária (g i.a. ha⁻¹) para redução de 50% de controle (e) e coeficiente de determinação (R^2) de plantas de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA) de doses de diclosulam em diferentes substratos (areia lavada e 10 solos).

Substrato	Parâmetros da equação					
	14 DAA					
	b	c	d	e (C ₅₀)	R^2	p -valor
Areia lavada	0,68	1,56	117,84	1,76	0,98	<0,0001
BOL1	0,74	-2,84	110,37	7,93	0,98	<0,0001
BR1	0,75	0,50	108,95	1,77	0,99	<0,0001
BR2	1,07	0,23	86,78	3,14	0,99	<0,0001
BR3	0,62	-0,18	133,13	5,67	0,99	<0,0001
BR4	1,14	1,90	98,15	3,42	0,99	<0,0001
BR5	1,06	-0,53	85,13	2,69	0,99	<0,0001
BR6	0,70	-2,03	143,77	15,30	0,99	<0,0001
BR7	2,05	-2,70	94,61	0,63	0,98	<0,0001
BR8	0,68	0,84	119,28	3,51	0,99	<0,0001
BR9	1,06	-0,53	85,13	2,69	0,99	<0,0001
	21 DAA					
	b	c	d	e (C ₅₀)	R^2	p -valor
Areia lavada	0,76	0,94	110,17	0,92	0,99	<0,0001
BOL1	1,05	-2,34	100,59	2,50	0,98	<0,0001
BR1	0,70	0,86	112,83	1,04	0,99	<0,0001
BR2	1,11	0,14	98,14	2,72	0,99	<0,0001
BR3	0,64	-0,41	118,02	1,78	0,98	<0,0001
BR4	0,75	0,78	114,28	1,72	0,99	<0,0001
BR5	0,90	-1,21	98,88	1,95	0,98	<0,0001
BR6	1,22	2,17	111,29	4,41	0,98	<0,0001
BR7	1,61	-0,30	99,83	0,32	0,99	<0,0001

BR8	0,85	0,82	101,42	0,75	0,99	<0,0001
BR9	0,90	-1,21	98,88	1,95	0,98	<0,0001
28 DAA						
	b	c	d	e (C₅₀)	R²	p-valor
Areia lavada	0,61	0,12	106,79	0,16	0,98	<0,0001
BOL1	0,89	-1,84	110,19	2,21	0,98	<0,0001
BR1	0,55	0,37	112,60	0,34	0,97	<0,0001
BR2	0,91	0,06	112,95	2,40	0,98	<0,0001
BR3	0,82	0,17	106,38	0,63	0,99	<0,0001
BR4	1,14	-0,67	100,90	0,50	0,99	<0,0001
BR5	-0,87	-0,92	109,48	1,68	0,98	<0,0001
BR6	1,19	1,54	110,63	2,92	0,98	<0,0001
BR7	3,59	0,00	100,08	0,26	0,99	<0,0001
BR8	0,81	0,27	105,23	0,41	0,99	<0,0001
BR9	0,87	-0,92	109,48	1,68	0,98	<0,0001

Tabela 3.5 - Parâmetros das equações para dose necessária para redução de 50% de massa seca (*e*) (g i.a. ha⁻¹) e coeficiente de determinação (R²) de plantas de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA) de doses de diclosulam em diferentes substratos (areia lavada e 10 solos).

Substrato	Parâmetros da equação					
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> (GR ₅₀)	R ²	p-valor
Areia lavada	-4,13	2,83	101,26	0,42	0,98	<0,0001
BOL1	-28,56	-28,56	97,65	6,23	0,97	<0,0001
BR1	-1,60	-2,34	100,16	1,07	0,99	<0,0001
BR2	-0,62	-24,27	100,51	3,36	0,98	<0,0001
BR3	-1,00	-7,73	98,19	1,42	0,99	<0,0001
BR4	-1,98	-3,46	87,59	2,55	0,97	<0,0001
BR5	-1,01	-10,61	102,50	3,47	0,99	<0,0001
BR6	-3,13	-1,45	98,95	4,68	0,99	<0,0001
BR7	-1,25	-3,40	99,00	0,82	0,97	<0,0001
BR8	-0,56	-30,18	99,09	2,59	0,97	<0,0001
BR9	-1,03	-8,71	102,39	3,33	0,99	<0,0001

O maior nível de injúria da espécie bioindicadora observado mesmo em doses mais baixas de diclosulam em areia lavada, ocorre em função da alta sensibilidade do girassol ao herbicida (DAN *et al.*, 2012), bem como pela natureza inerte deste substrato, uma vez que todo o herbicida aplicado é considerado biodisponível na solução do solo para a absorção via raiz, principalmente devido à ausência de componentes orgânicos, como argila e MO (GONÇALVES *et al.*, 2021). A Figura 3.7 representa as unidades experimentais deste estudo bem como o nível de injúria observado nas plantas de girassol em função das doses de diclosulam avaliadas.



Figura 3.7 - Curva dose-resposta de plantas de girassol (*Helianthus annuus*) em função de doses de diclosulam (C: controle sem herbicida, 0,27, 0,54, 1,09, 2,18, 4,37, 8,75, 13,12, 17,5 e 35,00 g de i.a. ha⁻¹) em areia lavada e dez solos agrícolas (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9) aos 28 dias após a aplicação (DAA).

A contribuição dos componentes inorgânicos do solo, como a fração argilosa, também é significativa, principalmente em solos com baixo teor de MO (LIMA *et al.*, 2010). Não somente a quantidade, mas o tipo de argila é relacionado com a sorção de herbicidas no solo (EASON *et al.*, 2022). Por exemplo, o solo BOL1 apresenta 27,8% de argila (Tabela 3.1), o que se presumia menor C_{50} ; no entanto, a argila deste solo é considerada 2:1, possuindo maior superfície específica e maior CTC em relação as argilas 1:1, resultando na predominância da forma ionizada do diclosulam e, conseqüentemente, em maior sorção do herbicida, o que justifica a C_{50} de 2,21 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam (Figura 3.6C), sendo uma das maiores estimadas neste estudo.

O solo BOL1 teve o maior pH em relação aos demais (6,9) (Tabela 3.1), neste caso, espera-se que a sorção do diclosulam diminua com o aumento do pH, pois esse herbicida permanece predominantemente em sua forma aniônica no solo, causando repulsão dos ânions nas superfícies orgânicas e pelas argilas carregadas negativamente do solo (LAVORENTI *et al.*, 2003; OLOLADE *et al.*, 2015).

Os solos avaliados neste estudo possuem valores comuns de pH em áreas agricultáveis, variando de 4,2 a 6,9 (Tabela 3.1). Esta diferença nos valores de pH entre os solos é importante para o entendimento da retenção do diclosulam no solo, uma vez que este herbicida apresenta comportamento de ácido fraco ($pK_a = 4,09$) (PPDB, 2024).

Os menores valores de pH dos solos foram de 4,2 (BR8) e 4,7 (BR3), os quais resultaram em C_{50} de 0,41 e 0,34 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam e RS de 1,56 e 2,94, respectivamente (Figuras 3.6S e 3.6I). No entanto, como a maioria dos solos deste estudo apresenta $pH > pK_a$ do herbicida, a sorção do diclosulam é reduzida devido ao predomínio da forma aniônica do diclosulam na solução do solo. Neste caso, o pH do solo pode não ser o único fator determinante para a sorção do diclosulam nos solos avaliados. Em estudo realizado por Wang *et al.* (1999), foi relatado uma correlação positiva entre o decréscimo no pH e a maior matéria do solo com a sorção de imazapyr, também ácido fraco e inibidor da ALS. Assim, os autores afirmaram que, não somente o pH, mas também a MO do solo foi relacionada com a maior sorção de imazapyr.

A importância da MO tem sido amplamente enfatizada em relação a outros componentes do solo na retenção ou dissipação de herbicidas no solo (TAKESHITA *et al.*, 2019). O saflufenacil, também um ácido fraco, teve sua sorção influenciada pelo

teor de MO, em que demonstraram que essa propriedade aumentou a C_{50} de saflufenacil, em solos tropicais de 1,79 g i.a. ha⁻¹ em solo com 0,65% de MO para 35,63 g i.a. ha⁻¹ em solo com 8,87% de MO (BARCELLOS JÚNIOR *et al.*, 2021). Fato que corrobora com os resultados observados no presente estudo, uma vez que, com exceção do solo BOL1, que possui 1,7% de MO, os solos BR2, BR5 e BR6 apresentam 4,6% (BR2 e BR5) e 4,4% de MO, o que também justifica as maiores doses estimadas em relação ao demais solos avaliados (Tabela 3.4).

Os solos com alto teor de MO tendem a diminuir a biodisponibilidade dos herbicidas na solução do solo por conta do aumento da sorção. Nesse estudo, as maiores C_{50} estimadas aos 28 DAA foram de 2,92 (BR6 – Figura 3.6O), 2,40 (BR2 – Figura 3.6G), 2,21 (BOL1 – Figura 3.6C), 2,08 g i.a. ha⁻¹ (BR5 – Figura 3.6M). O teor de MO sugere que, solos com teores mais elevados de MO podem ocasionar maior sorção de herbicida, com variação conforme as características físico-químicas do herbicida.

As menores C_{50} foram estimadas nos solos BR7, BR8 e BR3, correspondendo a 0,26, 0,41 e 0,63 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam (Tabela 3.4). Em relação a GR_{50} , os solos BR7, BR1 e BR3 apresentaram 0,82 (Figura 3.6R), 1,07 (Figura 3.6F) e 1,42 g i. a. ha⁻¹ (Figura 3.6J) de diclosulam (Tabela 3.5). As menores estimativas obtidas podem ser relacionadas com a textura do solo, principalmente ao teor de argila dos solos (Tabela 3.1).

Em relação aos valores de GR_{50} de plantas de girassol em areia lavada, foi de 0,42 g i.a. ha⁻¹ aos 28 DAA (Figura 3.6B). O solo BOL1 apresentou a maior GR_{50} entre os solos avaliados sendo 6,23 g i.a. ha⁻¹ de diclosulam aos 28 DAA (Figura 3.6D), correspondendo a aproximadamente 15 vezes ao valor estimado em areia lavada (0,42 g i.a. ha⁻¹) (Figura 3.6B) (Tabela 3.6). Com exceção ao solo BOL1, as maiores GR_{50} foram estimadas nos solos de textura argilosa e muito argilosa, correspondendo a 4,68 no solo BR6 (Figura 3.6P), 3,33, BR9 (Figura 3.6V), 3,36 BR2 (Figura 3.6H) e 3,47 g i.a. ha⁻¹ (Figura 3.6G) e BR5 (Figura 3.6N) (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Dose de diclosulam (g i. a. ha⁻¹) responsável por 50% de injúria em plantas de girassol (C₅₀), 50% de redução de massa seca e suas respectivas razão de sorção (RS) em diferentes substratos (areia lavada e dez solos) aos 28 dias após a aplicação.

Substrato	C ₅₀ (g i.a. ha ⁻¹)	GR ₅₀ (g i.a. ha ⁻¹)	RS (C ₅₀)	RS (GR ₅₀)
Areia lavada	0,16	0,42	-	-
BOL1	2,21	6,23	12,81	13,83
BR1	0,34	1,07	1,13	1,55
BR2	2,40	3,36	14,00	7,00
BR3	0,63	1,42	2,94	2,38
BR4	0,50	2,55	2,13	5,07
BR5	2,08	3,47	12,00	7,26
BR6	2,92	4,68	17,25	10,14
BR7	0,26	0,82	0,63	0,95
BR8	0,41	2,52	1,56	5,17
BR9	1,68	3,33	9,50	6,93

Caracterização e descrição dos solos conforme disposto na Tabela 3.1. (BOL1: La Herradura, Bolívia; BR1: Oratórios, MG; BR2: Curitibaanos, SC; BR3: Viçosa, MG; BR4: Viçosa, MG; BR5: Rio Paranaíba, MG; BR6: Viçosa, MG; BR7: São Geraldo, MG; BR8: Três Marias, MG e BR9: Viçosa, MG).

O BR2 teve o maior teor de argila entre os solos avaliados neste estudo (79,3%) e ainda assim apresentou menor C₅₀ com teor de MO similar (BR6). Dessa forma, não apenas a argila é relacionada com a retenção de diclosulam nos solos. Por exemplo, o diclosulam pode ser sorvido por forças eletrostáticas exercidas pelas partículas do solo, que envolvem mecanismos específicos de ligação covalente, como a troca de ligantes e por pontes de ligação com cátions monovalentes, como K⁺, ou bivalentes como Ca²⁺ e Mg²⁺ (PASZKO, 2014).

As maiores C₅₀ estimadas foram para os solos BR6 (Figura 3.6O) e BR2 (Figura 3.6G) os quais apresentaram os maiores valores de K⁺ dentre os solos avaliados sendo 350 e 203 mg dm⁻³, respectivamente (Tabela 3.1). Em estudo realizado por Barcellos Júnior *et al.* (2021), os autores relataram que o teor de cátions trocáveis, como o K⁺, resultou em maior razão de sorção de saflufenacil, também um herbicida ácido fraco, em solos contrastantes com adição de matéria orgânica, o que ressalta a importância de se considerar os valores de K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ como parâmetros determinantes para a sorção de herbicidas nos solos.

O solo BR7 apresentou os menores valores de RS deste estudo (Tabela 3.6). Levando em consideração as características físico-químicas deste solo, o alto teor de

areia juntamente com baixo teor de MO e argila (Tabela 3.1), podem explicar a menor razão de sorção estimada. A razão de sorção da C50 (RS) variou de 0,63 a 17,25 entre os solos BR7 e BR6, respectivamente, indicando uma diferença de 96% entre os solos avaliados (Tabela 3.6). Já a razão de sorção da GR₅₀ (RSGR₅₀) do diclosulam variou de 0,95 (BR7) a 13,83 (BOL1), representando uma diferença de 93% entre os solos avaliados (Tabela 3.6).

Não há na literatura estudos de razão de sorção com o diclosulam, no entanto, ao avaliar a razão de sorção do imazapyr, também inibidor da ALS e com caráter ácido fraco, Firmino *et al.* (2008) corroboram que a RS foi maior em solos em função da textura do solo, sendo de 9,77; 2,73 e 1,68, para solos de textura muito argilosa, franco-argilo-arenoso e areia, respectivamente, corroborando com os resultados observados neste estudo.

Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo sugerem que as características físico-químicas dos solos e sua interação com o diclosulam, devem ser consideradas em conjunto, uma vez que, para estimativa da sorção por bioensaio com girassol, os fatores como, pH, matéria orgânica, teor e argila e cátions trocáveis, influenciaram os diversos solos avaliados neste estudo, não sendo possível a determinação de um componente isolado que justifique o comportamento do diclosulam observado.

3.3.5 Análises multivariadas dos parâmetros de sorção por HPLC e bioensaio de diclosulam em dez solos

Os solos BOL 1 e BR7 foram agrupados de forma mais isolada no dendograma, representando a maiores diferenças observadas (Figura 3.8). Os valores de K_f para estes solos foram de 10,82 e 6,80 $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ para os solos BOL1 e BR7 (tabela 3.3). A C_{50} destes solos foi de 2,21 e 0,26 g i.a. ha^{-1} de diclosulam, representando uma diferença de 88% entre doses, o que justifica o agrupamento (Figura 3.8).

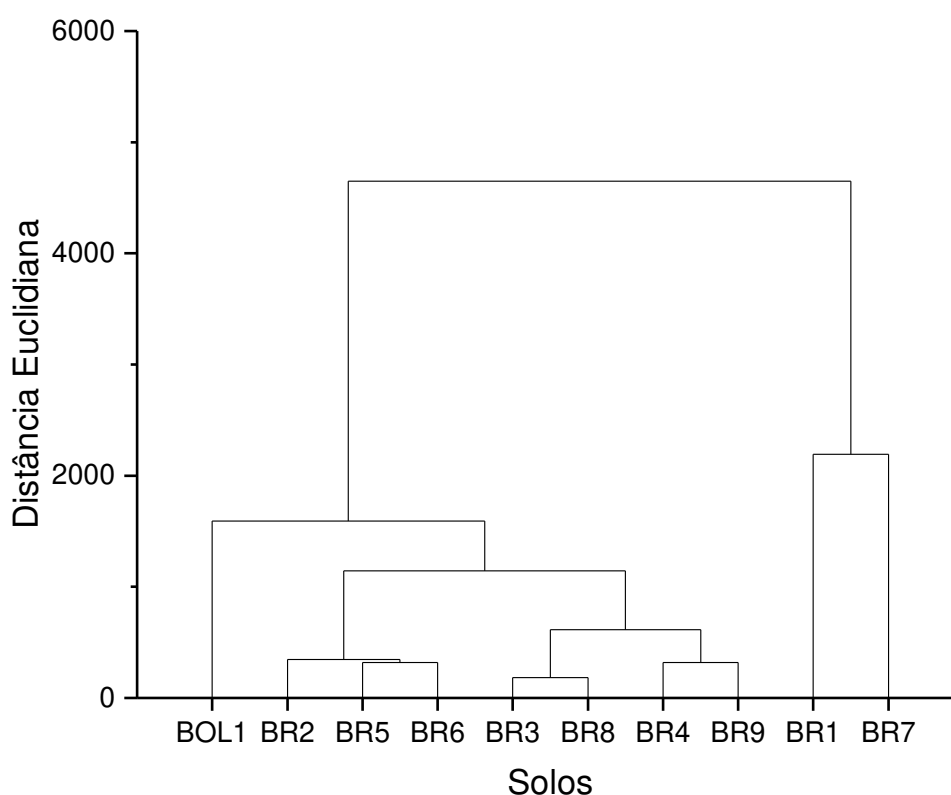


Figura 3.8 - Dendograma de agrupamento dos coeficientes de sorção por HPLC (K_f , K_d , K_{foc} e K_{oc}) e estimativa via bioensaio (C_{50} , GR_{50} , RS) do diclosulam em dez solos agrícolas (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9).

Por outro lado, os solos BR1 e BR7 foram agrupados pelo teor de areia, bem como os parâmetros de K_{oc} e K_{foc} (Figura 3.8). O agrupamento destes solos pode ser explicado em função do alto teor de areia, sendo de 76,1% (BR1) e 85% (BR7), além do baixo teor de MO, 0,4% e 0,3%, respectivamente (Tabela 3.1).

Os parâmetros K_{oc} e K_{foc} são diretamente relacionados com o teor de matéria orgânica do solo, no entanto, não há consenso entre os pesquisadores sobre a padronização do coeficiente de sorção (K_d ou K_f) em função do teor de CO, uma vez que a sorção dos herbicidas na matéria orgânica ocorre de maneira heterogênea, sendo variada em função da fração orgânica envolvida no processo de sorção (MENDES *et al.*, 2016). Levando em consideração apenas a textura do solo e parâmetros de K_{oc} e K_{foc} , o esperado seria baixo coeficiente de sorção. No entanto, os valores de K_f uma diferença de aproximadamente 51% entre os solos, bem como aproximadamente 30% para K_{oc} e 32,2% para K_{foc} .

Os solos BR2, BR5 e BR6 foram agrupados (Figura 3.9), possivelmente em função da similaridade entre o pH destes solos, na faixa de 6,2 a 6,7 e com similaridade entre as C_{50} , variando de 2,08 a 2,92 g i.a. de diclosulam por hectare. No entanto, apresentaram K_f distintas variando de 9,75; 13,87 e 13,80 $mg^{(1-1/n)} L^{1/n} kg^{-1}$. Estes solos foram agrupados principalmente com os parâmetros de bioensaio como C_{50} , GR_{50} e razão de sorção (RSC_{50} e $RSGR_{50}$), os quais apresentaram alta relação entre si (Figura 3.9).

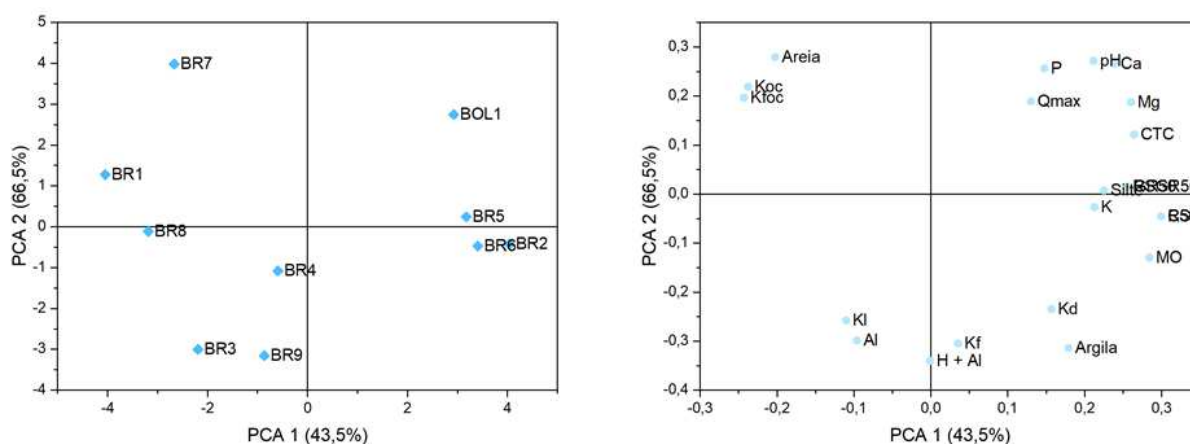


Figura 3.9 - Análise de componentes principais obtido pela combinação das variáveis da análise de solo: pH (potencial hidrogeniônico), H+Al (hidrogênio + alumínio), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), areia, silte, argila; com os parâmetros das isotermas de sorção (K_d , K_f , K_{oc} e K_{foc}) e variáveis da estimativa de sorção por bioensaio com girassol (C_{50} , GR_{50} , RS (C_{50}) e RS (GR_{50})) relacionadas em dez solos agrícolas (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9). As combinações entre componentes podem sobrepor os parâmetros avaliados.

O parâmetro Al foi relacionado principalmente com os solos BR3, BR4, BR8 e BR9 (Figura 3.9). O solo BOL1 teve influência principalmente da CTC, possivelmente em função da alta reatividade destas argilas (2:1) em comparação com os demais solos avaliados, resultando numa influência maior dos parâmetros de pH, P, Ca²⁺ e Mg²⁺.

Assim, neste estudo não foi observada uma equivalência entre os parâmetros calculados por HPLC e via bioensaio para estudo da sorção-dessorção do diclosulam em solos agricultáveis, mas sim, uma complementação entre as metodologias descritas, indicando que a sorção do diclosulam é variável em função de várias características dos solos avaliados.

Definir a biodisponibilidade de um herbicida requer uma compreensão da força de sua interação com o solo e da concentração do herbicida na solução do solo, os quais são explicados pela avaliação por HPLC. No entanto, a agricultura moderna muitas vezes não considera a ampla variabilidade espacial das características do solo, se baseando apenas em fatores isolados, como pH ou matéria orgânica do solo, bem como, o desenvolvimento da espécie bioindicadora, o que também influencia nas estimativas de doses para controle e redução de massa seca.

Dessa forma, esta pesquisa propõe que os coeficientes de sorção calculados por HPLC e estimados bioensaio se complementam ao descrever a sorção do diclosulam no solo. Enquanto os parâmetros de HPLC fornecem um viés quantitativo da retenção do herbicida no solo, a avaliação por bioensaio demonstraram a biodisponibilidade real do diclosulam, considerando as injúrias observadas na espécie bioindicadora.

3.4 Conclusões

A avaliação da sorção do diclosulam em solos agricultáveis foi eficiente tanto por HPLC quanto por bioensaio com girassol. Na avaliação por HPLC, o método proposto foi capaz de detectar e quantificar a sorção do diclosulam em solos distintos. Os modelos Linear e de Freundlich apresentaram boa adequação dos coeficientes de sorção (K_d , K_{oc} , K_f e K_{foc}) do diclosulam nos diferentes solos avaliados.

No estudo de sorção por bioensaio, a biodisponibilidade do diclosulam foi relacionada com as características físico-químicas dos solos avaliados, sendo variável em função do solo avaliado e suas respectivas características como pH, argila e areia e cátions trocáveis, como K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Logo, essas relações indicaram que ambos os métodos são eficientes e úteis, sendo que a condução em conjunto dessas práticas analíticas fornece um entendimento mais preciso da sorção do diclosulam em solos.

3.5 Referências bibliográficas

- BARCELLOS JÚNIOR, L. H.; PEREIRA, G. A. M.; MATOS, C. C., SOUZA, P. S. R.; AGAZZI, L. R.; SILVA, E. M. G.; SILVA, A. A. Influence of organic matter in sorption of the saflufenacil in Ferralsols. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 107, p. 263-268, 2021.
- BARRIUSO, E.; LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C.; DOWDY, R. H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 6, p. 1632-1638, 1994.
- BONFLEUR, E.J.; BARIZON, R.R.M.; MENDES, K.F. Processo de Retenção, Isotermas e Cinéticas de Sorção-Dessorção dos Herbicidas no Solo. In: MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; TORNISIELO, V. L. (Org.). **Herbicidas no Ambiente: Comportamento e Destino**. 1ed. Viçosa: Editora UFV v. 1, p. 98-114, 2022.
- CARNEIRO, G. D. O. P.; SOUZA, M. F.; LINS, H. A.; CHAGAS, P. S. F., SILVA, T. S.; SILVA TEÓFILO, T. M.; SILVA, D. V. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379, p. 114626, 2020.
- CARVALHO, S. J. P.; LOMBARDI, B. P.; NICOLAI, M.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; MEDEIROS, D. Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de fluxos de emergência de plantas daninhas pelo herbicida imazapic. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 535-542, 2005.
- CLAPP, J. Explaining growing glyphosate use: The political economy of herbicide-dependent agriculture. **Global Environmental Change**, v. 67, p. 102239, 2021.
- COPAJA, S. V.; GATICA-JERIA, P. Effects of clay content in soil on pesticides sorption process. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 66, n. 1, p. 5086-5092, 2021.
- DAN, H. D. A.; DAN, L. G. D. M.; BARROSO, A. L. D. L.; PROCÓPIO, S. D. O.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; BRAZ, G. B. P.; ALONSO, D. G. Atividade residual de herbicidas usados na soja sobre o girassol cultivado em sucessão. **Ciência Rural**, v. 42, p. 1929-1935, 2012.
- DAYAN, F.E.; DUKE, S.O. Discovery for new herbicide sites of action by quantification of plant primary metabolite and enzyme Pools. **Engineering**, v.6, p.509–514, 2020.
- EASON, K.; GREY, T.; CABRERA, M.; BASINGER, N.; HURDLE, N. Assessment of flumioxazin soil behavior and thermal stability in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 288, p. 132477, 2022.
- FIRMINO, L. E.; TUFFI, L. D. S.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; TIBURCIO, R. A. S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, v. 26, p. 395-402, 2008.

GONÇALVES, V. A.; FERREIRA, L. R.; TEIXEIRA, M. F.; FREITAS, F. C. L.; D'ANTONINO, L. Sorption of indaziflam in brazilian soils with different pH values. **Revista Caatinga**, v. 34, p. 494-504, 2021.

GUL, P.; AHMAD, K.S., GUL, M.M. Herbicide thien carbazone-methyl pedospheric disposition through sorption and degradation mechanisms in heterogenous soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, p. 1-19, 2020.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008: revisão 09-dez/2020. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <<http://https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view>>. Acesso em 21 de set 2024.

INOUE, M. H.; FERNANDES, T.; MENDES, K. F.; OLIVEIRA JR., R. S.; GUIMARAES, A. C. D.; MACIEL, C. D. G. Métodos de Detecção de Herbicidas no Solo Utilizando Bioensaios. In: MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; TORNISIELO, V. L. (Org.). **Herbicidas no Ambiente: Comportamento e Destino**. 1ed. Viçosa: Editora UFV v. 1, p. 163-186. 2022.

LAVORENTI, A.; ROCHA, A.A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L.; PINTO, O.B. Comportamento do diclosulam em amostras de um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 183-190, 2003.

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

LIMA, A. C., WEI, M. C. F., LAUBE, A. F. S., ALCÁNTARA-DE LA CRUZ, R., FREITAS, F. C. L. D., DA SILVA, A. A.; MENDES, K. F. Spatial variability mapping of indaziflam and metribuzin sorption-desorption for precision weed control. **Precision Agriculture**, v. 25, n. 1, p. 30-50, 2024.

LIMA, D.L.D.; SCHNEIDER, R.J.; SCHERER, H.W.; DUARTE, A.C.; SANTOS, E.B.H.; ESTEVES, V.I. Sorption desorption behavior of atrazine on soils subjected to different organic long-term amendments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 3101-3106, 2010.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

MARINHO, M. I. C.; SOUZA, W. M.; CABRAL, M. F.; CASTRO, M. D.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A. Sorption-desorption behavior of imazethapyr and imazapic on six Brazilian soils. **Planta Daninha**, v. 36, p. e018177486, 2018.

MENDES, K. F.; OLIVATTO, G. P.; SOUSA, R. N.; JUNQUEIRA, L. V.; TORNISIELO, V. L. Natural biochar effect on sorption–desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. **Geoderma**, v. 347, p. 118-125, 2019.

MENDES, K. F.; REIS, M. R.; INOUE, M. H.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

MEROTTO JR, A.; GAZZIERO, D. L.; OLIVEIRA, M. C.; SCURSONI, J.; GARCIA, M. A.; FIGUEROA, R.; TURRA, G. M. Herbicide use history and perspective in South America. **Advances in Weed Science**, v. 40, p. e020220050, 2022.

MUNHOZ-GARCIA, G. V.; TAKESHITA, V.; PIMPINATO, R. F.; MORAES, N. G.; NALIN, D.; TORNISIELO, V. L. Cover crop straw interferes in the retention and availability of diclosulam and diuron in the environment. **Agronomy**, v. 13, n. 7, p. 1725, 2023.

NUNES, A.L.; LORENSET, J.; GUBIANI, J.E.; SANTOS, F.M. A multy-year study reveals the importance of residual herbicides on weed control in glyphosate-resistant soybean. **Planta Daninha**, v.40, p. e018176135, 2022.

OECD - Organization for economic co-operation and development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method**. 1 ed. Paris: OECD, 2000.

OLIVEIRA JR, 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.

LOLADE, I. A.; ALOMAJA, F.; OLADOJA, N. A.; LOLADE, O. O.; OLOYE, F. F. Kinetics and isotherm analysis of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid adsorption onto soil components under oxic and anoxic conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 7, p. 492-503, 2015.

PASZKO, T. Adsorption and desorption processes of MCPA in Polish mineral soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 46, n. 7, p. 569-580, 2011.

PASZKO, T. Modeling of pH-dependent adsorption and leaching of MCPA in profiles of Polish mineral soils. **Science of the Total Environment**, v. 494, p. 229-240, 2014.

PETERSON, M.A.; COLLAVO, A.; OVEJERO, R.; SHIVRAIN, V.; WALSH, M.J. The challenge of herbicide resistance around the world: a current summary. **Pest Management Science**, v.74, p.2246–2259, 2018.

PINTAR, A.; STIPICEVIC, S.; SVECNJAK, Z.; BARIC, K.; LAKIC, J.; SRAKA, M. Crop sensitivity to mesotrione residues in two soils: Field and laboratory bioassays. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 80, n. 4, p. 496-504, 2020.

PIWOWARCZYK, A. A.; HOLDEN, N. M. Phenoxyalkanoic acid herbicide sorption and the effect of co-application in a Haplic Cambisol with contrasting management. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 535-541, 2013.

PPDB – Pesticide Properties Database. **Footprint: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1154.htm>>. Acesso em: 10 de junho de 2024.

R CORE TEAM. R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em 16 de agosto de 2024.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de Herbicidas**. 7ª ed. Londrina: Produção Independente, 2018. 764 p.

SANTOS, H. G., JACOMINE, P. K. T., ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ALMEIDA, J. A., ARAUJO FILHO, J. C., OLIVEIRA, J. B., & CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. revisada e ampliada, Embrapa Solos-Livro técnico, 531p. 2018.

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

SILVA, A. A.; MENDES, K. F.; DANTONINO, L.; PEREIRA, G. A. M.; MIELKE, K. C.; OLIVEIRA JR., R. S. Dinâmica e destino de herbicidas no solo. In: MENDES, K. F. SILVA, A. A. (Orgs.). **Plantas Daninhas: Herbicidas**. Vol. 2, 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, p. 100-128, 2022.

SINGH, G. K.; SHANER, D. L. Biosynthesis of branched chain amino acids: From test tube to field. **Plant Cell**, v. 7, p. 935-944, 1995.

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

SOUZA, C. C. B.; BORELLA, J.; LEAL, J. F. L.; TORNISIELO, V. L.; PIMPINATO, R. F.; MONQUERO, P. A.; PINHO, C. F. Limited diclosulam herbicide uptake and translocation-induced tolerance in *Crotalaria juncea*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, p. 114-120, 2020.

STREIBIG, J. C. Herbicide bioassay. **Weed Research**, v. 28, n. 6, p. 479-484, 1988.

TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; ALONSO, F. G.; TORNISIELO, V. L. Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of herbicides in soil. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019214401, 2019.

WANG, Q.; LIU, W. Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties. **Soil Science**, v. 164, n. 6, p. 411-416, 1999.

CAPÍTULO 4

EFEITO RESIDUAL DO DICLOSULAM EM SOLOS POR BIOENSAIO COM GIRASSOL: UMA ANÁLISE DO TEMPO DE MEIA-VIDA RESIDUAL

RESUMO

A utilização de herbicidas com efeito residual, como o diclosulam, é uma estratégia de manejo do banco de sementes de plantas daninhas no solo. A duração do efeito residual é dependente, principalmente, das características físico-químicas dos solos, podendo ampliar o período de controle de plantas daninhas ou ocasionar o *carryover*, impactando cultivos em sucessão ou rotação. Assim, o objetivo com esse estudo foi avaliar o efeito residual do diclosulam em dez solos distintos a partir de bioensaio com girassol (*Helianthus annuus*). Para isso, um experimento foi conduzido em casa de vegetação, com delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 10 x 10, correspondendo a dez solos avaliados e dez épocas de aplicação de diclosulam (0, 7, 15, 30, 45, 60, 80, 120, 180 e 240 dias), além de controles sem herbicida para cada solo e quatro repetições. Após a última pulverização do herbicida (dia 0), foram semeadas três sementes de girassol, sendo realizadas avaliações de injúria aos 14, 21 e 28 dias após a emergência (DAE). O efeito residual do diclosulam no girassol apresentou RL₅₀ entre 64,4 e 203,4 dias. A maior RL₅₀ foi estimada no solo de textura franco-argilo-arenosa, maior pH em relação aos demais e com argilas do tipo 2:1. Nos solos com alto teor de areia e baixo teor de matéria orgânica, não foi possível a estimativa em dias do efeito residual do diclosulam, em função da morte da espécie bioindicadora em todas as épocas avaliadas. Em relação a GR₅₀, os valores estimados foram de 66,6 a 214,2 dias, sendo o maior valor estimado corroborando com a RL₅₀, no entanto, com o menor GR₅₀ sendo relacionado a solo de textura arenosa e com baixo teor de matéria orgânica. Dessa forma, as características físico-químicas dos solos são relacionadas com a dinâmica do efeito residual de diclosulam nos solos avaliados, devendo ser levada em consideração para estimar do efeito residual do diclosulam para evitar o *carryover* ou mitigar seus efeitos, a partir da escolha de espécies tolerantes a resíduos de diclosulam nos solos.

Palavras-chave: biodisponibilidade; *carryover*; herbicida; *Helianthus annuus*.

4.1 Introdução

A interferência de plantas daninhas é um dos fatores condicionantes para obtenção de altas produtividades no cultivo de soja, principalmente em áreas com a presença de biótipos de difícil controle em pós emergência e/ou com características tolerantes ou resistentes ao principal herbicida utilizado no sistema de produção: o glyphosate (ADEGAS *et al.*, 2022).

No sistema de produção da soja, o diclosulam é uma das principais alternativas para o controle de buva (*Conyza ssp.*) e capim-amargoso (*Digitaria insularis*) resistentes ao glyphosate, principalmente pelo efeito residual deste herbicida resultando no controle de plantas daninhas no manejo outonal e, conseqüentemente, na pré-emergência da soja (MATTE *et al.*, 2019; ALBRECHT *et al.* 2021). Mesmo com a importância do diclosulam no manejo de plantas daninhas na cultura da soja e das plantas daninhas, entretanto, informações disponíveis na literatura ainda apresentam inconsistências quanto à duração do efeito residual e do período de carência afim de evitar danos pelo *carryover*.

O uso de herbicidas na pré-emergência das plantas daninhas é dificultado em função da seletividade do herbicida à cultura de interesse, além da persistência destas moléculas em cultivos subsequentes (GAZOLA *et al.*, 2021). Por exemplo, o diclosulam é seletivo para a cultura da soja, entretanto, pode causar *carryover* para culturas sucessoras, como girassol (DAN *et al.*, 2012). Mesmo com foco para o manejo de plantas daninhas eudicotiledôneas, há relatos de *carryover* em monocotiledôneas como aveia preta (*Avena strigosa*) (BUSTOS-PAINII *et al.*, 2021) e sorgo-doce aos 70 dias após a sua aplicação (35 g i.a. ha⁻¹) (CONCENÇO *et al.*, 2018).

Dentre as técnicas para analisar o efeito residual de herbicidas no solo, a utilização do bioensaio com espécie sensível é uma prática consolidada, de baixo custo, fácil repetibilidade e eficiente. Com a realização do bioensaio é possível determinar o efeito residual (do inglês *Residual Lifetime* - RL₅₀) do herbicida, a partir do nível de injúria observado em espécies sensíveis (MENDES *et al.*, 2024).

Neste contexto, a utilização de herbicidas na pré-emergência das plantas daninhas representa uma estratégia para o manejo das espécies infestantes, porém em função das suas características, como a persistência no solo, estes podem interferir negativamente nas culturas sucessoras. A utilização de bioensaio se constitui como uma forma rápida, de baixo custo e eficiente para a detecção de resíduos de

herbicidas nos solos. Dessa forma, o objetivo com esse estudo foi determinar a RL_{50} do diclosulam por bioensaio com espécie bioindicadora (girassol) sensível ao herbicida.

4.2 Material e métodos

O experimento foi realizado em casa de vegetação, com delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 10x10 com 4 repetições. O primeiro fator compreendeu os dez solos utilizados (Tabela 4.1), os quais foram dispostos em vasos plásticos (10 x 8 x 10 cm) com capacidade de 0,35 dm³. O segundo fator correspondeu dez épocas de aplicação de diclosulam (0, 7, 15, 30, 45, 60, 80, 120, 180 e 240 dias), além de tratamentos controle sem aplicação de herbicida (um para cada solo). A espécie bioindicadora utilizada foi o girassol (*Helianthus annuus*), em função da alta sensibilidade desta espécie a resíduos de diclosulam no solo (DAN *et al.*, 2012).

4.2.1 Coleta e caracterização físico-químicas dos solos utilizados

Os solos utilizados foram coletados da camada 0-20 cm de profundidade em diferentes localidades do Brasil e Bolívia, sem a utilização de herbicidas por cinco anos (Tabela 4.1). As análises de solo foram realizadas no laboratório de Análise de Solo Viçosa, a partir do método Mehlich 1 para P, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu; extrator KCl 1 mol/L para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0 para H+Al; extrator água quente para B; extrator fosfato monocálcico em ácido acético para S; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila) (Tabela 4.1).

As amostras de solo foram secas ao ar por 10 dias e, em seguida, peneiradas em malha de 2,0 mm e armazenadas à temperatura ambiente até o início dos experimentos. A irrigação dos vasos ocorreu diariamente, de modo a garantir a capacidade de campo, durante o período de condução do experimento.

Tabela 4.1 - Caracterização química e física dos solos utilizados no experimento.

Solo	Local (cidade, estado, país e coordenadas geográficas)	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	CTC
		H ₂ O	-----mg/dm ⁻³ -----	-----cmol _c /dm ³ -----					
BOL1	La Herradura, Santa Cruz, Bolívia 19°30'20,5"S; 63°30'51.4"O	6,9	140,7	73	6,0	2,0	0	0,5	8,7
BR1	Curitibanos, Santa Catarina, Brasil 27° 16' 58" S; 50° 35' 4" O	6,2	9,3	203	6,7	2,9	0	3,9	14,1
BR2	Oratórios, Minas Gerais, Brasil 20°24'15"S; 42°48'51,6"O	5,8	25,8	65	1,4	0,3	0	0,9	2,9
BR3	Viçosa, MG, Brasil 20°47'33" S; 42°50'24,3"O	4,7	1,9	39	0,4	0,1	0,3	3,9	4,6
BR4	Viçosa, MG, Brasil 20° 46' 08" S; 42°52'9,8"O	5,8	23,3	89	2,8	1,1	0	2,4	6,6
BR5	Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil 19° 11' 39" S; 46° 14' 37" O	6,7	217,6	68	5,1	2,4	0	0,7	8,4
BR6	Viçosa, MG, Brasil 0° 46' 2" S; 42° 52' 13" O	6,2	99,2	350	4,86	1,28	0	2,97	10,0
BR7	São Geraldo, MG, Brasil 20° 53' 1" S; 42° 47' 16" O	6,2	138,4	23	5,6	1,5	0	1,3	8,6
BR8	Três Marias, Minas Gerais, Brasil 18° 12' 14" S; 45° 13' 57" O	4,3	0,5	9	0,2	0,03	0,2	3,0	3,3
BR9	Viçosa, MG, Brasil 20° 44' 48" S; 42° 50' 34" O	4,8	15,7	18	0,3	0,08	0,7	3,5	3,9

Solo	Classe textural*	MO	Areia	Silte	Argila
		----- % -----			
BOL1	Franco-argilo-arenosa	1,7	60,8	11,4	27,8
BR1	Muito Argilosa	4,6	3,4	17,3	79,3
BR2	Franco-arenosa	0,4	76,1	8,0	15,9
BR3	Argilosa	1,6	31,1	7,3	61,6
BR4	Argilosa	2,4	41,6	10,6	47,8
BR5	Argilosa	4,6	21,4	22,8	55,8
BR6	Argilo-arenosa	4,4	50,0	11,0	39,0
BR7	Arenosa	0,3	85,0	11,0	4,0
BR8	Franco-argilo-arenosa	0,9	71,0	14,0	27,0
BR9	Argilosa	1,9	33,1	13,5	53,4

*Solos classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS *et al.*, 2018).

pH = potencial hidrogeniônico; P= fósforo; K⁺= potássio; Ca²⁺= cálcio; Mg²⁺= magnésio; Al³⁺= Alumínio; H+Al= hidrogênio + alumínio; CTC= Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; MO = matéria orgânica; CO = carbono orgânico. Fonte: Laboratório de Análise de Solos Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

4.2.2 Tratamentos e avaliações

A pulverização de diclosulam ocorreu aos 0, 7, 15, 30, 45, 60, 80, 120, 180 e 240 dias previamente a semeadura da espécie bioindicadora, com a aplicação de diclosulam na dose máxima recomendada em bula (35 g i.a. ha⁻¹) para a cultura da soja. A aplicação foi realizada utilizando pulverizador costal pressurizado a CO₂, equipado com duas pontas de leque plano modelo TeeJet® TT110.02, espaçados em 0,5 m com pressão de 200 kPa e com volume de calda de 170 L ha⁻¹, mantendo-se a 0,5 m de altura dos vasos.

Após a última pulverização do herbicida (dia 0), foram semeadas três sementes de girassol, sendo realizadas avaliações de injúria aos 14, 21 e 28 dias após a emergência (DAE). O nível de injúria foi avaliado por meio da atribuição de notas visuais, atribuindo notas em relação ao tratamento controle, sem aplicação do herbicida, sendo considerada 0% a ausência de sintomas e 100% a morte total da planta (SBCPD, 1995).

A coleta das plantas ocorreu aos 28 DAE, sendo determinado a massa seca da parte aérea das plantas. Para isso, as plantas foram seccionadas rentes ao solo, acondicionadas em sacos de papel e alocadas em estufa de circulação forçada (70 ± 2°C) (FANEM, modelo 320-SE, São Paulo, Brasil) até obtenção de massa constante. Posteriormente, as amostras foram pesadas em balança de precisão analítica (SHIMADZU, modelo AY220), para determinação da massa seca de parte aérea (MSPA).

4.2.3 Análise estatística

Para avaliar o estudar o efeito residual do diclosulam por bioensaio com girassol, a RL₅₀ foi calculada a partir das equações 20 e 21:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$RL_{50} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Eq. 21})$$

Em que C_t representa a concentração do herbicida no momento t , em função do nível de injúria da espécie bioindicadora, C_0 representa a concentração inicial baseada no nível de injúria e k é a constante da taxa de dissipação do herbicida em

dias. Assim, a RL_{50} , o tempo (t) correspondente a 50% do nível de injúria do herbicida no bioindicador foi determinada a partir do valor de k (LEWIS e TZILIVAKIS, 2017; PAULA *et al.*, 2023).

Os dados de porcentagem de injúria e de massa seca de parte aérea foram ajustados às equações de regressão ($p < 0,05$) pelo teste de F, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt *et al.* (1995), conforme a equação 22.

$$y = a + \frac{b}{\left[1 + \left(\frac{x}{c}\right)^d\right]} \quad (\text{Eq. 22})$$

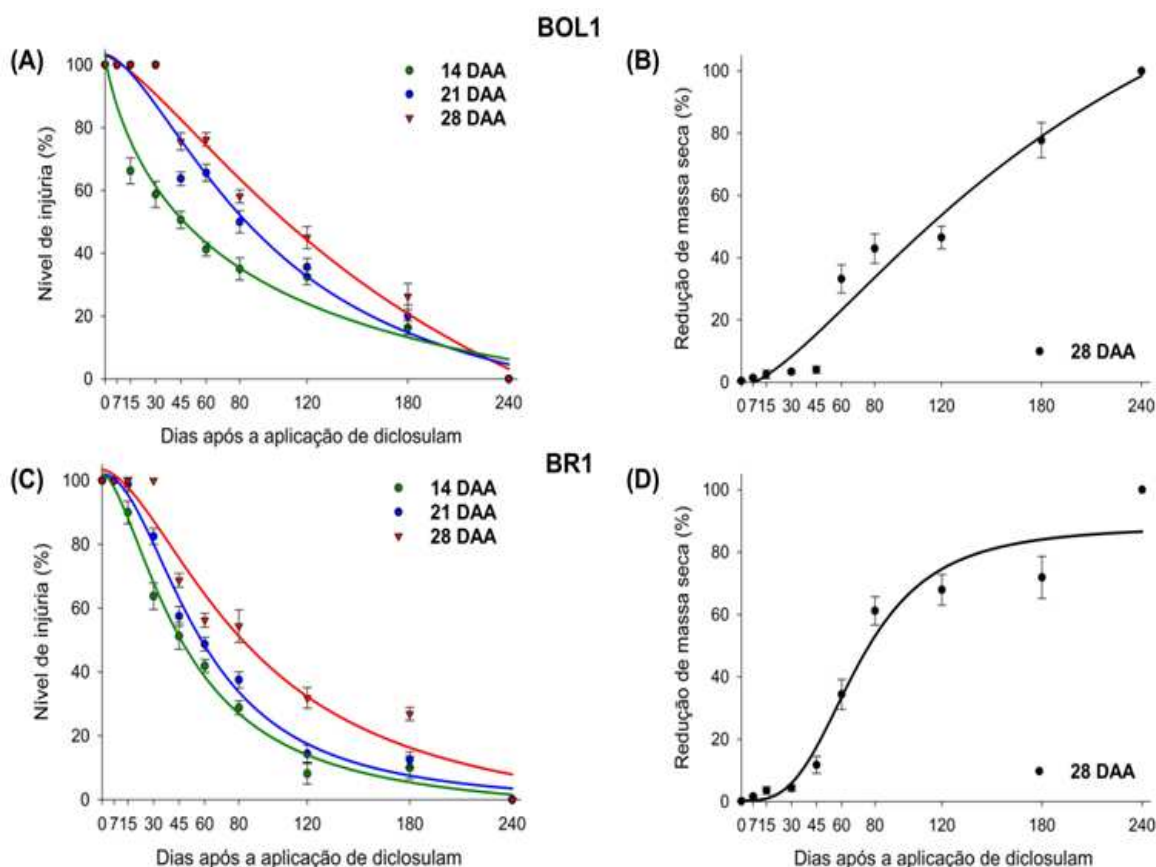
Em que y é a porcentagem residual da massa seca; x é dose do herbicida e a , b , c e d são parâmetros da curva, de modo que a é o limite inferior da curva, b é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, c é a dose do herbicida que proporciona 50% de resposta da variável e d é a declividade da curva.

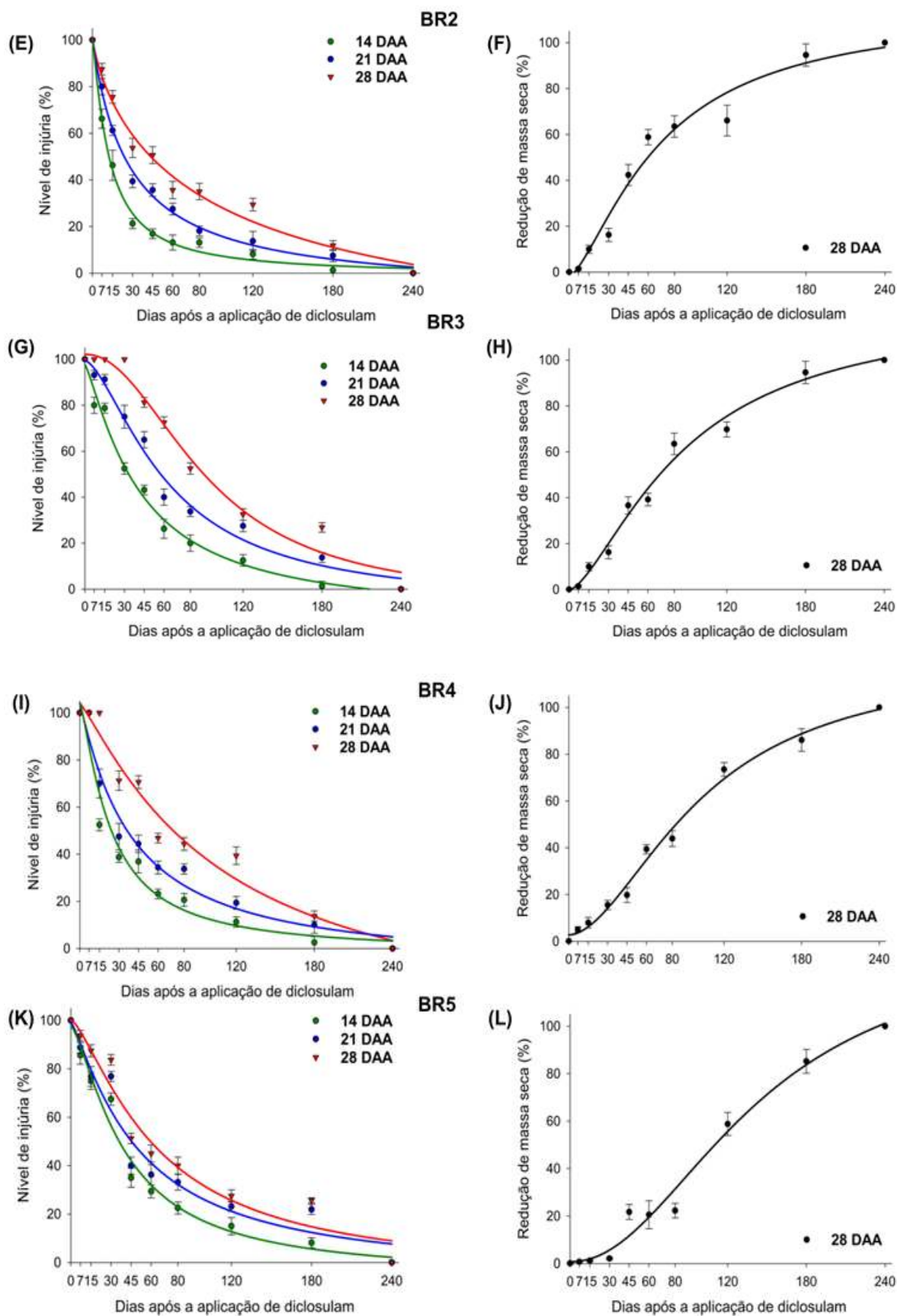
Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando significativas, as médias foram comparadas usando o teste de Tukey ($p < 0,05$) para verificar a diferença entre os tipos de solos. Assim, tratamentos significativamente diferentes, foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico usando o software SigmaPlot, (versão 15.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, Califórnia, EUA).

4.3 Resultados e discussão

A partir das análises realizadas, foi observada interação significativa entre os solos e as diferentes épocas de aplicação de diclosulam tendo girassol como espécie bioindicadora (Figura 4.1). A emergência do girassol ocorreu aos 10 dias após a semeadura, o que pode justificar as menores injúrias observadas aos 14 dias em comparação aos resultados observados aos 21 e 28 DAE (Tabela 4.2).

O modelo log-logístico não linear apresentou boa adequação a maioria dos solos avaliados, com coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,95, com exceção dos solos BR7 (Figura 4.1O) e BR8 (Figura 4.1Q) nas avaliações de RL_{50} e solos BR6 (Figura 4.1N) e BR8 (Figura 4.1R) para avaliação de GR_{50} .





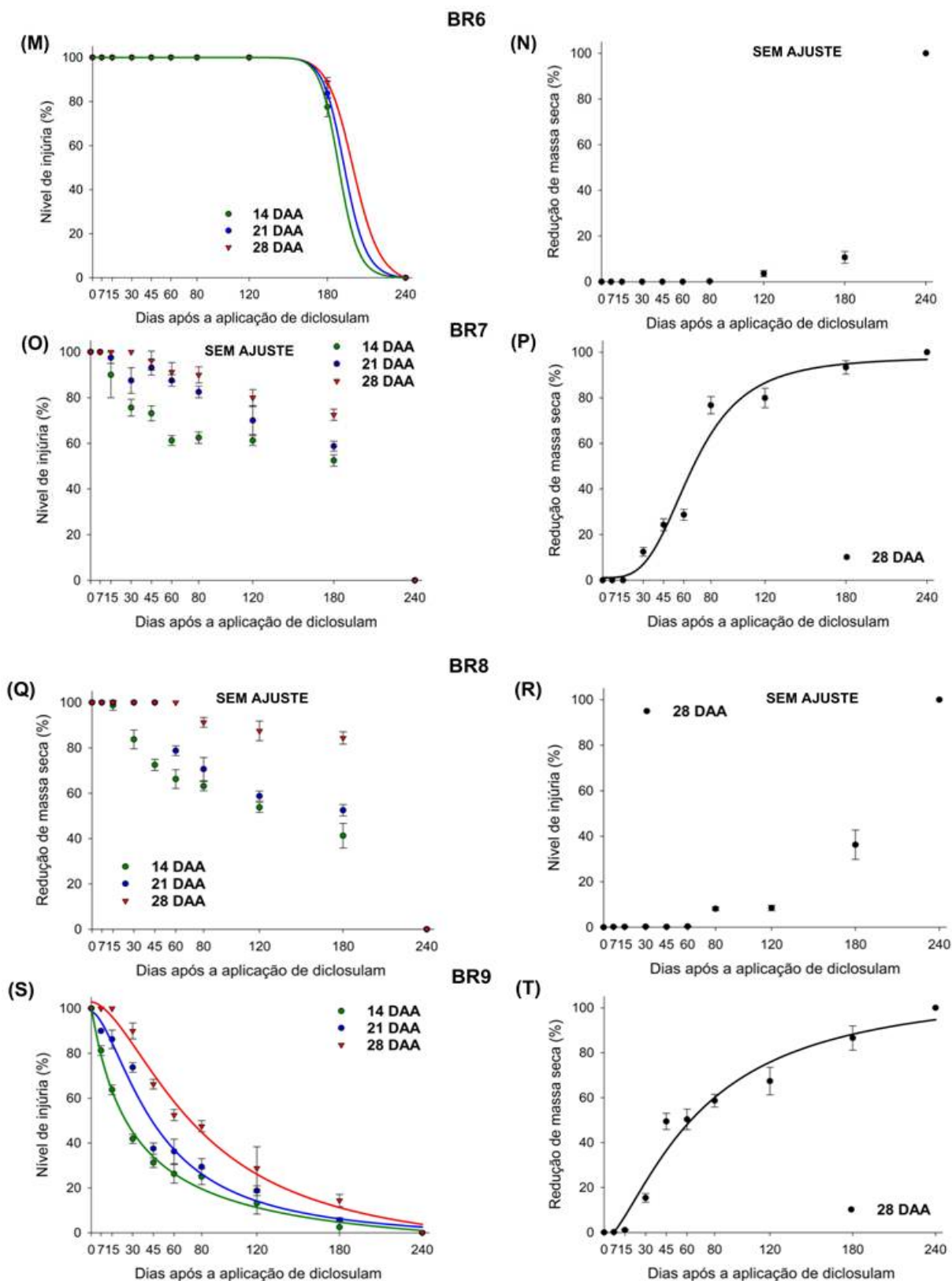


Figura 3 Nível de injúria (%) de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após semeadura (DAS) e redução da massa seca (%) em relação ao controle (sem aplicação) de diclosulam em função de diversas épocas de aplicação (240, 180, 120, 80, 60, 45, 30, 15, 7 e 0 dias) em diferentes solos agrícolas. As barras verticais de

cada símbolo correspondem ao desvio padrão da média (\pm DP) ($n = 4$). Os parâmetros das equações estão descritos nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Parâmetros das equações de nível de injúria (b, c e d), estimativa de dose necessária (g i.a. ha⁻¹) para redução de 50% de controle (e) e coeficiente de determinação (R²) de plantas de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após a semeadura, em função de diferentes épocas de aplicação de diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹) em diferentes solos agricultáveis.

Substrato	Parâmetros da equação					
	14 DAA					
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> (RL ₅₀)	R ²	<i>p</i> -valor
BOL1	-0,8	-34,3	103,1	82,7	0,95	<0,0001
BR1	-1,6	-5,5	102,0	48,0	0,99	<0,0001
BR2	-1,1	-0,9	100,0	12,5	0,99	<0,0001
BR3	-1,2	-12,7	97,6	41,5	0,98	<0,0001
BR4	-1,2	-1,8	104,3	23,3	0,95	<0,0001
BR5	-1,4	-5,7	97,63	40,3	0,98	<0,0001
BR6	-25,7	-0,2	100,0	188,8	0,99	<0,0001
BR7	-----Sem ajuste-----					
BR8	-----Sem ajuste-----					
BR9	-0,9	-12,3	100,7	30,8	0,99	<0,0001
	21 DAA					
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> (RL ₅₀)	R ²	<i>p</i> -valor
BOL1	-1,5	-19,5	103,2	99,2	0,96	<0,0001
BR1	-2,0	-2,1	102,0	58,1	0,99	<0,0001
BR2	-0,9	-9,4	100,55	28,0	0,99	<0,0001
BR3	-1,5	-7,1	99,4	63,1	0,98	<0,0001
BR4	-1,0	-8,8	103,8	39,3	0,97	<0,0001
BR5	-1,2	-6,1	99,2	50,5	0,95	<0,0001
BR6	-23,2	-0,6	100,0	193,1	0,99	<0,0001
BR7	-----Sem ajuste-----					
BR8	-----Sem ajuste-----					
BR9	-1,6	-4,2	98,5	46,9	0,97	<0,0001
	28 DAA					
	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> (RL ₅₀)	R ²	<i>p</i> -valor
BOL1	-1,3	-76,3	102,8	203,4	0,97	<0,0001
BR1	-1,6	-9,5	103,3	87,7	0,96	<0,0001
BR2	-0,7	-42,3	101,2	92,3	0,98	<0,0001
BR3	-2,1	-5,5	102,1	93,0	0,97	<0,0001
BR4	-1,1	-36,5	104,0	107,7	0,96	<0,0001
BR5	-1,3	-6,0	100,2	64,4	0,95	<0,0001
BR6	-19,69	-2,8	100,0	200,2	0,99	<0,0001
BR7	-----Sem ajuste-----					
BR8	-----Sem ajuste-----					
BR9	-1,6	-11,1	102,8	78,2	0,98	<0,0001

Tabela 4.3 - Parâmetros das equações para dose necessária para redução de 50% de massa seca (e) (g i.a. ha⁻¹) e coeficiente de determinação (R^2) de plantas de girassol (*Helianthus annuus*) aos 14, 21 e 28 dias após a emergência, em função de diferentes épocas de aplicação de diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹) em diferentes solos agricultáveis.

Substrato	Parâmetros da equação					
	b	c	d	e (GR ₅₀)	R^2	p -valor
BOL1	1,4	-1,4	182,87	214,2	0,96	<0,0001
BR1	3,1	0,2	88,4	70,4	0,96	<0,0001
BR2	1,4	-1,8	114,4	69,4	0,97	<0,0001
BR3	1,5	-0,2	122,8	87,9	0,98	<0,0001
BR4	1,8	2,7	119,9	102,8	0,99	<0,0001
BR5	2,0	0,7	135,5	143,5	0,98	<0,0001
BR6	-----Sem ajuste-----					
BR7	3,4	1,0	98,0	66,6	0,97	<0,0001
BR8	-----Sem ajuste-----					
BR9	1,4	-3,8	109,7	67,4	0,96	<0,0001

Aos 14 DAE, as menores RL₅₀ foram de 12,5; 23,3 e 30,8 dias para os solos BR2 (Figura 4.1E), BR4 (Figura 4.1I) e BR9 (Figura 4.1S), respectivamente. Ainda, os solos BR5, BR3 e BR1 apresentaram RL₅₀ semelhante, sendo de 40,3; 41,5 e 48 dias. O solo BR6 apresentou RL₅₀ de 188,8 dias, sendo a maior RL₅₀ dentre os solos avaliados aos 14DAE, cerca de 93% de incremento na persistência em comparação com o solo de menor RL₅₀ (BR2).

Aos 28 DAE, houve uma inversão da resposta observada na avaliação anterior, sendo que maiores valores de RL₅₀ foram de 203,4 (BOL1) e 200,2 (BR6) dias (Tabela 4.2). Quando comparados com o menor RL₅₀ (BR5), corresponderam a um incremento de 3 vezes no efeito residual em comparação com o solo BR5, o qual apresentou RL₅₀ de 64,4 dias (Tabela 4.2).

Os solos com textura argilosa (acima de 60%) neste trabalho foram, os solos BR1 (79,3% de argila), com RL₅₀ de 87,7 dias e solo BR3 (61,6% de argila) com RL₅₀ de 93 dias. Neste estudo, com exceção do solo BR6, os solos com elevado teor de MO (4,6%) resultaram em RL₅₀ de 64,4 dias (BR5) e 87,7 dias (Tabela 4.2). Em solos com alto teor de MO, a atividade microbiana é maior (TIRONI *et al.*, 2009), portanto, estima-se que a degradação do herbicida seja mais rápida e a persistência mais curta à medida que a MO do solo aumenta, sendo a degradação microbiana, a principal via de degradação de diclosulam no solo (LAVORENTI *et al.*, 2003), o que pode explicar as menores RL₅₀ estimadas.

Em estudo conduzido por Zabik *et al.* (2001), os autores relataram que os parâmetros que influenciaram na disponibilidade do diclosulam em solos com diferentes texturas (arenosa, argilosa, franco-arenosa e argilo-siltosa), foram a atividade microbiana e a degradação química, via formação de metabólitos secundários, hidrólise e fotólise, o que influencia na persistência deste herbicida, por exemplo.

Levando em consideração que o diclosulam é caracterizado como a ácido fraco ($pK_a = 4,09$) (PPDB, 2024) a diferença entre os valores de pH pode influenciar no seu efeito residual. No entanto, o pH dos solos neste estudo varia de 6,9 a 4,7, ou seja, acima do pK_a do diclosulam. Todavia, em condições diversas de manejo, o pH pode influenciar na persistência do diclosulam. Por exemplo, Lavorenti *et al.* (2003) avaliaram como o manejo do solo influencia a degradação do herbicida diclosulam. Neste estudo, os autores observaram tempo de meia-vida do diclosulam de 67 dias para áreas de sistema de plantio direto (SPD) e 87 dias para áreas manejadas de forma convencional (SC). Ainda, atribuiu-se ao maior pH do solo no SPD (pH 5) a maior degradação do diclosulam, provavelmente por aumentar a atividade microbiana.

Aos 28 DAE, as injúrias resultantes do efeito residual do diclosulam no girassol foram mais evidentes (Figura 4.2). Tal fato se justifica principalmente pelo modo de ação do diclosulam, uma vez que, se tratando de um herbicida inibidor da acetolactato sintase (ALS) requer, em média, 7 a 14 dias para visualização dos sintomas (Figura 4.2).

Neste período, os resíduos de diclosulam no solo resultaram em plantas com folhas encarquilhadas e com redução no crescimento e desenvolvimento, corroborando com o relatado por Dan *et al.* (2012), em trabalho conduzido para avaliar o efeito residual de diclosulam no cultivo de girassol.

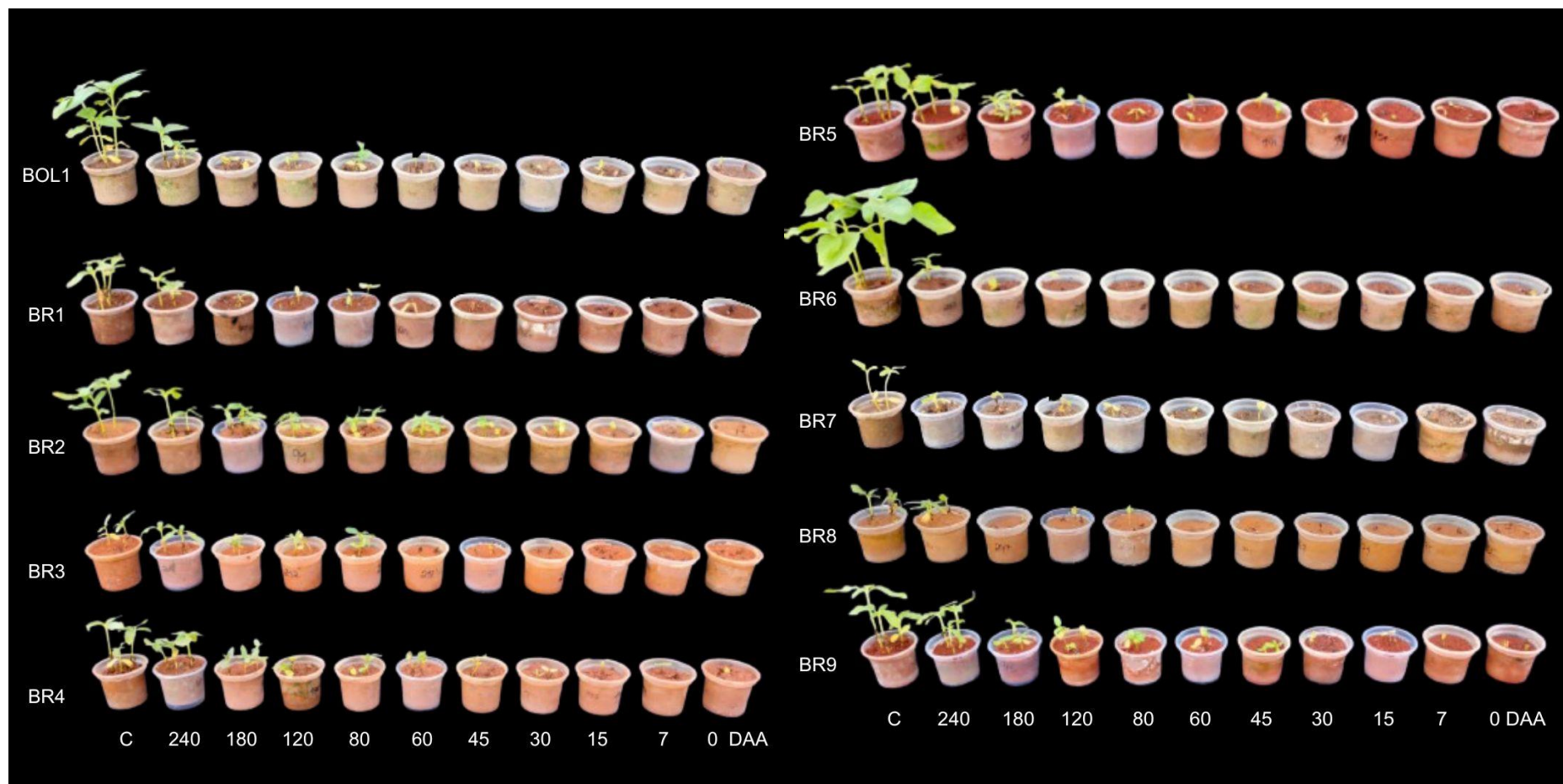


Figura 4.2 - Nível de injúria decorrente do efeito residual de diclosulam (35g i.a. ha^{-1}) em plantas de girassol aos 240, 180, 120, 80, 60, 45, 30, 15, 7 e 0 dias após a aplicação (DAA) do herbicida em comparação com o tratamento de controle (C) em dez solos agricultáveis (BOL1, BR1, BR2, BR3, BR4, BR5, BR6, BR7, BR8 e BR9) aos 28 dias após a aplicação (DAA).

Em relação a GR₅₀, os valores estimados foram de 66,6 a 214,2 dias, para os solos BR7e e BOL1, respectivamente. O maior valor de GR₅₀ estimado apresentou comportamento semelhante a RL₅₀; no entanto, o menor GR₅₀ foi estimado no solo BR6, o qual textura arenosa e com baixo teor de matéria orgânica (Tabela 4.3).

Tão importante quanto o conhecimento do tempo da RL₅₀, é a escolha de culturas em sucessão ou em rotação no sistema de produção, uma vez que as culturas apresentam tolerância diferencial a resíduos de diclosulam no solo. Por exemplo, Matte *et al.* (2019) avaliaram os níveis de injúria em plantas de algodão semeadas aos 112 dias após a aplicação do diclosulam na safra de soja antecessora. A partir dos resultados obtidos, observou-se intoxicação de aproximadamente 5% aos 14, 20 e 27 dias após a semeadura do algodão, não sendo refletido em redução na produtividade e na qualidade da fibra.

No entanto, a dose de 33,6 g ha⁻¹ de diclosulam reduziu estande da cultura de girassol semeada 90 dias após sua aplicação na soja (BRIGHENTI *et al.*, 2002). Em outro estudo, Dan *et al.* (2010) encontraram *carryover* de diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹) em plantas de sorgo cultivadas em sucessão à soja no cerrado brasileiro 200 dias após a aplicação do herbicida, corroborando com os resultados observados neste estudo.

Dessa forma, além do entendimento entre as características dos herbicidas e dos solos, a escolha de espécies também é relacionada com o potencial de *carryover*, sendo uma alternativa para possibilitar a inserção de herbicidas que apresentam efeito residual no solo, evitando assim, injúrias em culturas sensível ou de menor tolerância. O conhecimento da interação entre características físico-químicas dos solos e do diclosulam são essenciais para a determinação do efeito residual deste herbicida no solo. O uso do girassol foi uma ótima alternativa para a avaliação de resíduos de diclosulam biodisponíveis no solo.

4.4 Conclusões

O efeito residual do diclosulam em girassol resultou em RL_{50} de 64,4 a 203,4 dias; e GR_{50} variando de 66,6 a 214,2 dias, sendo influenciadas principalmente pelo teor e tipo de argila dos solos.

Assim, além de compreender as características dos herbicidas e dos solos, a seleção de espécies também está ligada ao potencial de *carryover*, sendo uma estratégia para viabilizar o uso de herbicidas com efeito residual no solo, como o diclosulam, prevenindo danos em culturas sensíveis ou com menor tolerância.

4.5 Referências bibliográficas

- ADEGAS, F. S.; CORREIA, N. M.; SILVA, A. F.; CONCENÇO, G.; GAZZIERO, D. L.; DALAZEN, G. Glyphosate-resistant (GR) soybean and corn in Brazil: past, present, and future. **Advances in Weed Science**, v. 40, n. spe1, p. e0202200102, 2022.
- ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P.; RODRIGUES ALVES, S. N.; SILVA, A. F. M.; SILVA, W. D. O.; LORENZETTI, J. B.; BARROSO, A. A. M. Pre-sowing application of combinations of burndown and pre-emergent herbicides for *Conyza* spp. control in soybean. **Agronomía Colombiana**, v. 39, n. 1, p. 121-128, 2021.
- BRIGHENTI, A. M.; MORAES, V. J.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., GAZZIERO, D. L. P.; BARROSO, A. L. L.; GOMES, J. A. Persistência e fitotoxicidade de herbicidas aplicados na soja sobre o girassol em sucessão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.4, p.559-565, 2002.
- BUSTOS-PAINII, D. Sensibilidad diferencial de cultivares de avena a residuos de herbicidas inhibidores de la ALS/AHAS. La Pampa: **Notas Agrícolas Pampeñas**, n. 3, p. 16-20, 2021.
- CONCENÇO, G., ANDRES, A., SCHREIBER, F., PALHARINI, W. G., MARTINS, M. B., MOISINHO, I. S., MELO, T. S.; SILVA, L. B. X. Sweet Sorghum Establishment after Application of Residual Herbicides. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, v. 5, p. 296-304, 2018.
- DAN, H. A., DAN, L. G. M., BARROSO, A. L. L., PROCÓPIO, S. O., OLIVEIRA JR, R. S., SILVA, A. G.; FELDKIRCHER, C. Residual activity of herbicides used in soybean agriculture on grain sorghum crop succession. **Planta Daninha**, v. 28, número especial, p. 1087-1095, 2010.
- DAN, H. D. A.; DAN, L. G. D. M.; BARROSO, A. L. D. L.; PROCÓPIO, S. D. O.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; BRAZ, G. B. P.; ALONSO, D. G. Atividade residual de herbicidas usados na soja sobre o girassol cultivado em sucessão. **Ciência Rural**, v. 42, p. 1929-1935, 2012.
- GAZOLA, T.; GOMES, D. M.; BELAPART, D.; DIAS, M. F.; CARBONARI, C. A.; VELINI, E. D. Selectivity and residual weed control of pre-emergent herbicides in soybean crop. **Revista Ceres**, v. 68, n. 3, p. 219-229, 2021.
- LAVORENTI, A.; ROCHA, A.A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L.; PINTO, O.B. Comportamento do diclosulam em amostras de um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 183-190, 2003.
- LEWIS, K.; TZILIVAKIS, J. Development of a data set of pesticide dissipation rates in/on various plant matrices for the pesticide properties database (PPDB). **Data**, v. 2, n. 3, p. 28, 2017.

MATTE, W.D.; CAVALIERI, S.D.; PEREIRA, C.S.; IKEDA, F.S.; COSTA, W.B. Residual activity of diclosulam applied to soybean on cotton crop in succession. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019181370, 2019.

MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; LIMA, A. C. L.; GODOI JUNIOR, M. A. **Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights**. In.: MENDES, K. F. Pesticides - Agronomic Application and Environmental Impact. London, UK: IntechOpen, p. 1-27, 2024.

PAULA, D. F.; FERREIRA, G. A. P.; GUIMARÃES, T.; BROCHADO, M. G. S.; HAHN, L.; MENDES, K. F. Oxyfluorfen and linuron: Residual effect of pre-emergence herbicides in three tropical soils. **Agrochemicals**, v. 2, n. 1, p. 18-33, 2023.

PPDB – Pesticide Properties Database. **Footprint: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1154.htm>>. Acesso em: 10 de junho de 2024.

SANTOS, H. G., JACOMINE, P. K. T., ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ALMEIDA, J. A., ARAUJO FILHO, J. C., OLIVEIRA, J. B., & CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. revisada e ampliada, Embrapa Solos-Livro técnico, 531p. 2018.

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

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

TIRONI, S. P.; BELO, A. F.; FIALHO, C. M. T.; GALON, L.; FERREIRA, E. A.; SILVA, A. A.; BARBOSA, M. H. P. Efeito de herbicidas na atividade microbiana do solo. **Planta Daninha**, v. 27, n. 4, p. 995-1004, 2009.

ZABIK, J.M.; VAN WESENBEECK, I.J.; PEACOCK, A.L.; KENNARD, L.M.; ROBERTS, D.W. Terrestrial field dissipation of diclosulam at four sites in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 7, p. 3284-3290, 2001.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biologia das sementes de vassourinha-de-botão foi influenciada pelas condições ambientais avaliadas. Nos experimentos realizados, a germinação de *B. spinosa* e *B. verticillata*, foi prejudicada por temperaturas superiores a 25°C e apresentaram comportamento fotoblástico positivo. Ainda, a emergência das espécies foi negativamente afetada pelo aumento da profundidade de semeadura. Concluiu-se que a semeadura na superfície do solo resulta em maiores taxas de germinação e emergência, indicando que o enterrio das sementes e a presença de cobertura na superfície do solo, são estratégias eficazes de manejo para vassourinha-de-botão.

Na avaliação da eficácia de controle de duas espécies de vassourinha-de-botão, o diclosulam apresentou controle satisfatório dentro das doses avaliadas nos experimentos de curva-dose resposta, com doses reduzidas em comparação a máxima dosagem recomendada em bula, demonstrando que o diclosulam pode ser uma opção para o controle em pré emergência de *Borreria spinosa* e *Borreria verticillata*.

A sorção-dessorção do diclosulam foi dependente dos diferentes atributos físicos e químicos dos solos e das interações entre eles, que muitas vezes são complexas, apresentando uma resposta diferencial nos diversos solos agrícolas avaliados. Os resultados dessa pesquisa, comprovaram que a sorção do diclosulam, foi influenciada não somente de um fator isolado, como o pH por exemplo, mas de diversos fatores como o teor de argila, MO, CTC e, principalmente pela forma de avaliação, não sendo observada uma equivalência, mas sim uma associação entre os estudos por HPLC e bioensaio.

O efeito residual do diclosulam nos solos avaliados foi influenciado pelas características dos solos avaliados, com o tipo de argila e pH relacionados com a maior RL₅₀ e GR₅₀ estimadas nos solos avaliados. Dessa forma, a compreensão do efeito residual de herbicidas nos solos é relevante para prever como diferentes práticas de manejo podem afetar a distribuição final do mesmo herbicida no ambiente para o mesmo tipo de solo.

O conhecimento do comportamento do herbicida nos solos, bem como da biologia das plantas daninhas, é fundamental para a definição de estratégias de manejo, como a diversificação de métodos de controle e a aplicação precisa de herbicidas em pré-emergência. Os resultados deste estudo destacaram a importância

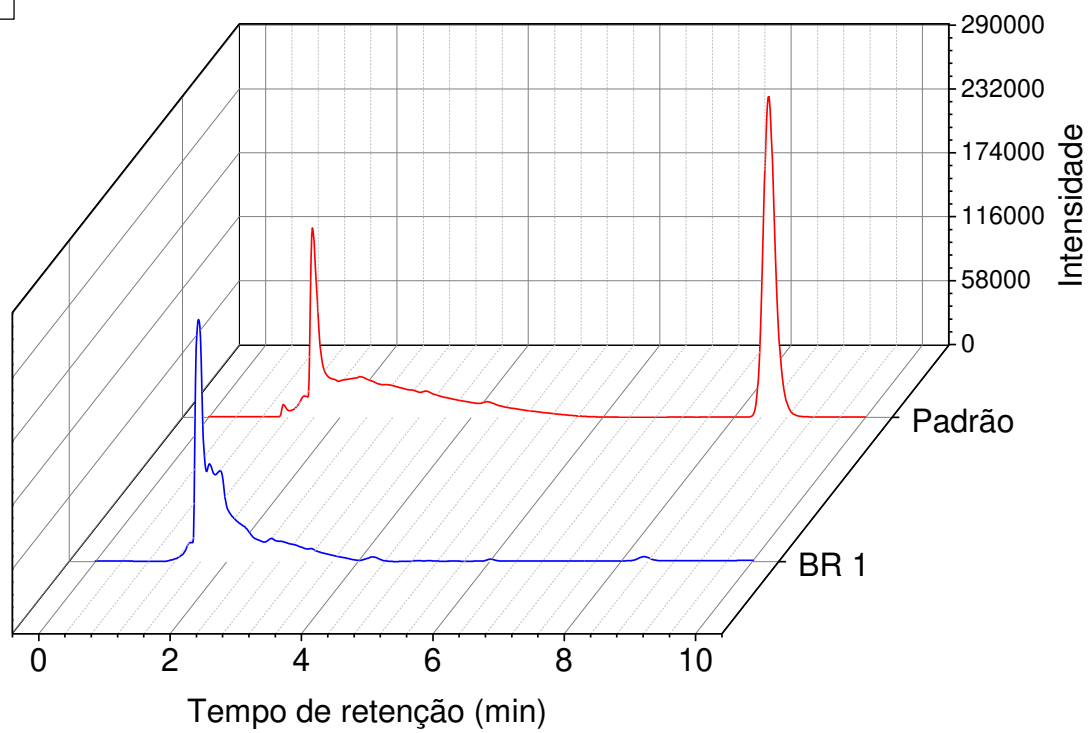
do mapeamento das características físico-químicas do solo, permitindo a elaboração de mapas de sorção e biodisponibilidade, por exemplo.

Tais abordagens podem otimizar a recomendação de doses, promovendo maior eficácia no controle, redução de perdas econômicas e minimização de impactos ambientais. Além disso, o controle químico pode ser complementado com práticas de enterrio de sementes ou cobertura sob o solo, maximizando assim, o manejo de espécies da vassourinha-de-botão.

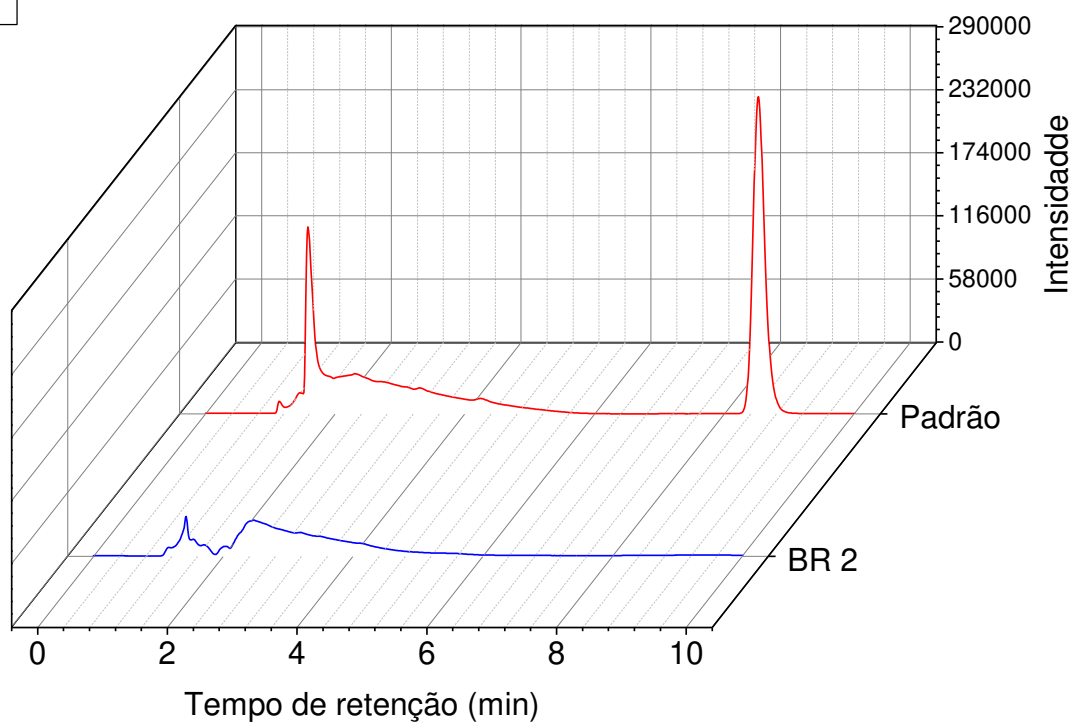
ANEXOS

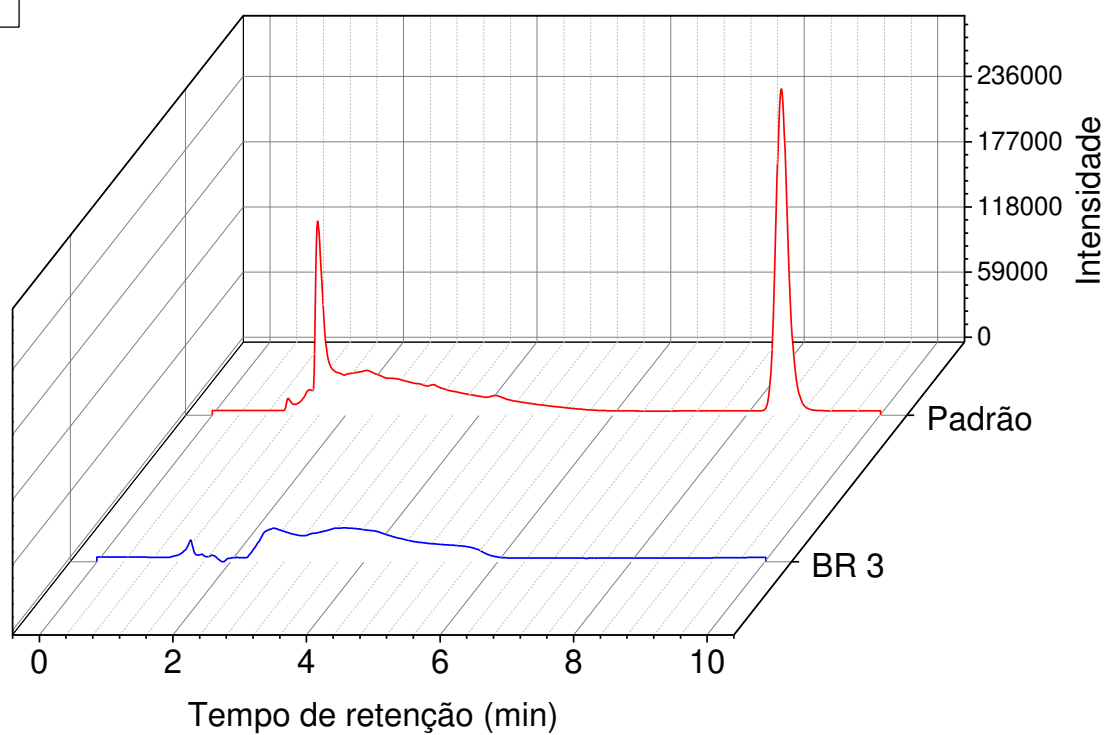
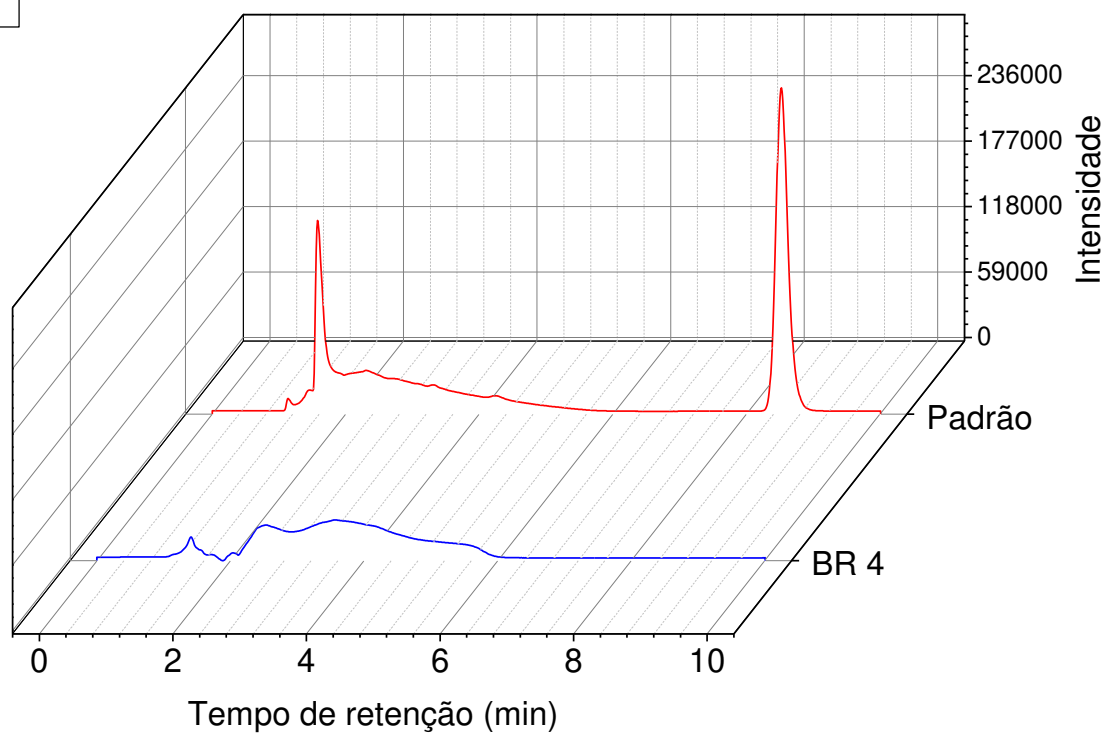
CAPÍTULO 1

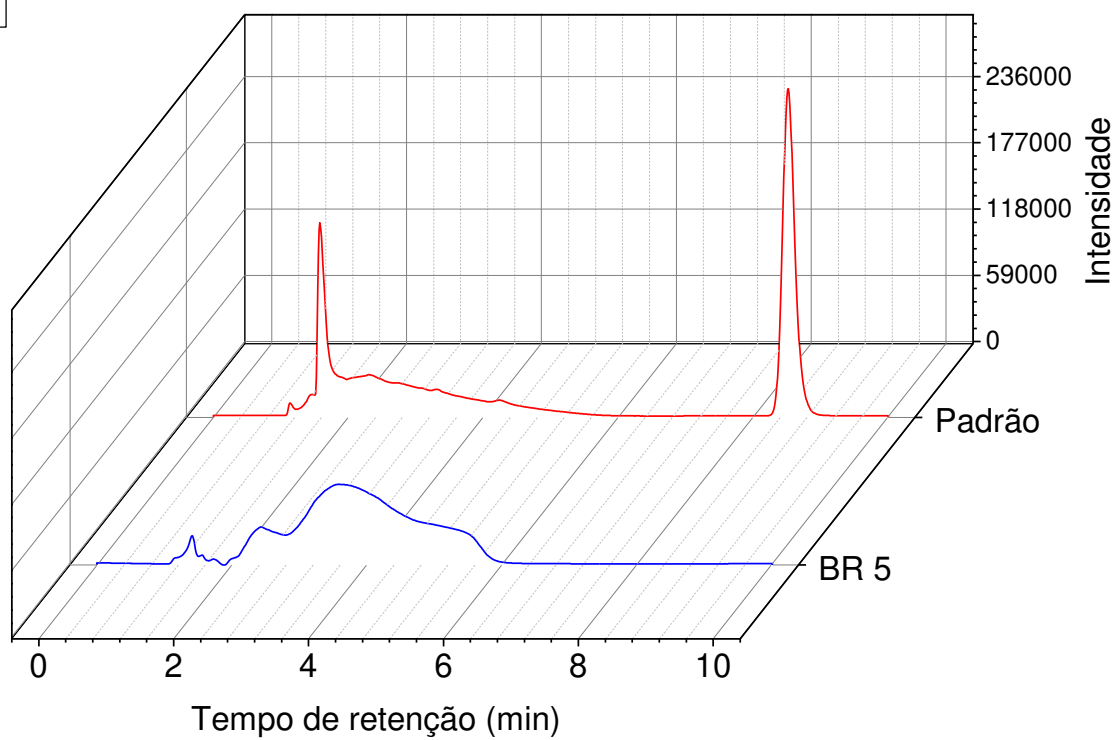
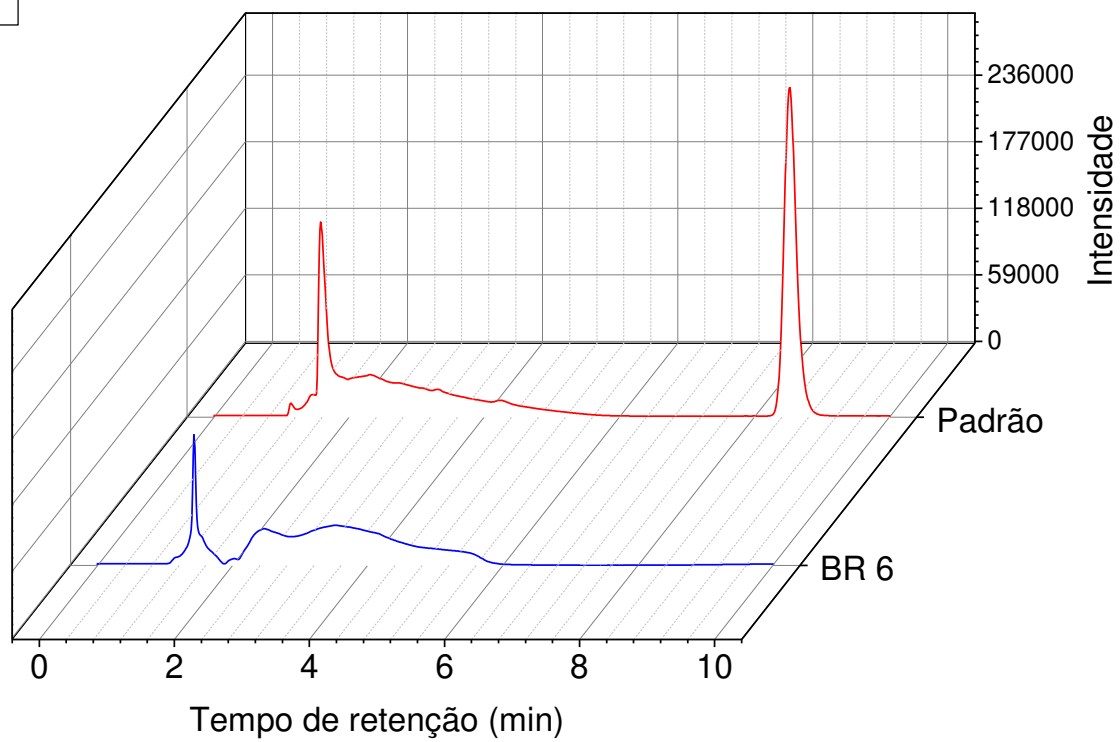
A

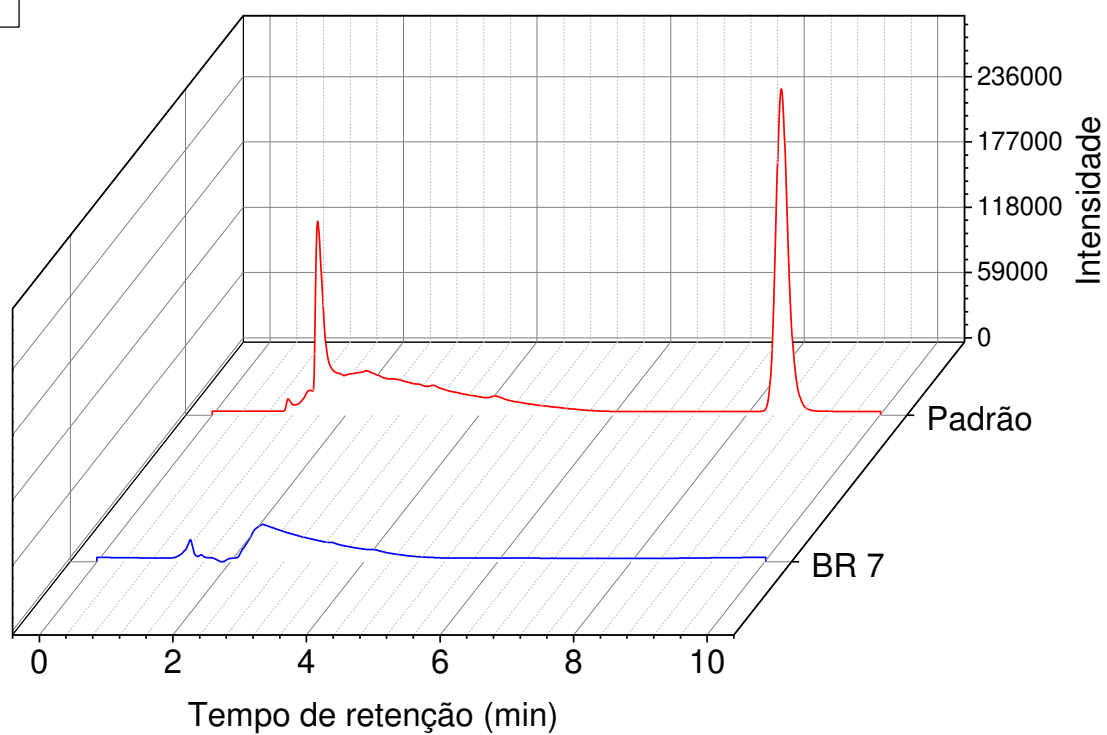
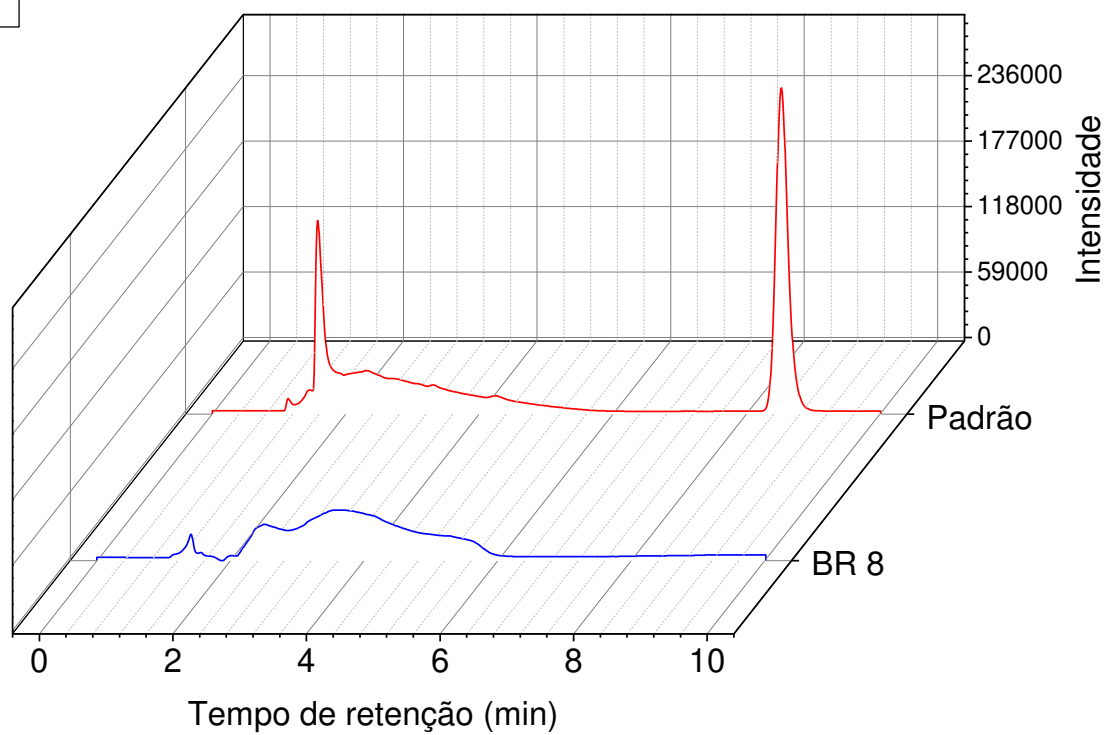


B



C**D**

E**F**

G**H**

I

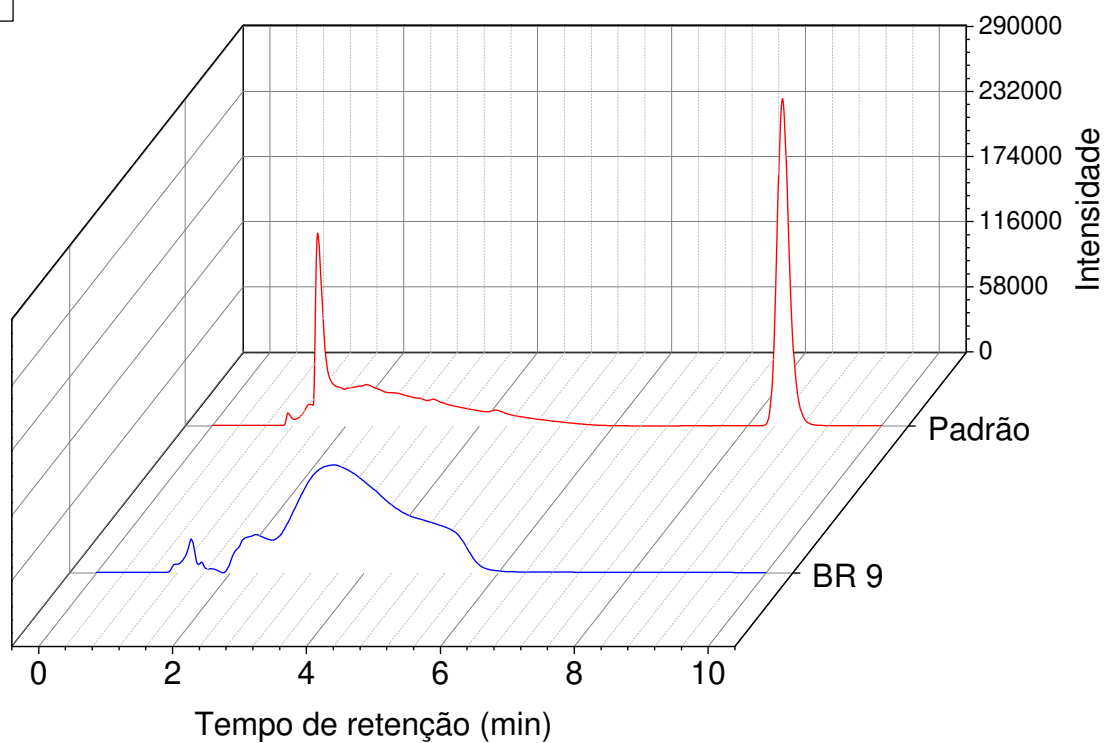


Figura S1: Cromatogramas de seletividade diferentes solos agrícolas sendo BR1 (A), BR2 (B), BR3 (C), BR4 (D), BR5 (E), BR6 (F), BR7 (G), BR8 (H) e BR9 (I) em solução de CaCl_2 (sem herbicida) e solução de padrão analítico de diclosulam.