

RICARDO CAMARA WERLANG

**ATIVIDADE DO SULFENTRAZONE EM SOLOS SOB PLANTIO DIRETO E
CONVENCIONAL**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

W489a
2005

Werlang, Ricardo Camara, 1977-

Atividade do sulfentrazone em solos sob plantio direto e convencional / Ricardo Camara Werlang. – Viçosa : UFV, 2005.

x, 100f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Solos - Movimento de herbicidas.
3. Solos - Lixiviação. 4. Solos - Absorção. 5. Solos -
Poluição. 6. Palha - Utilização na agricultura.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 632.954

RICARDO CAMARA WERLANG

**ATIVIDADE DO SULFENTRAZONE EM SOLOS SOB PLANTIO DIRETO E
CONVENCIONAL**

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: 26 de agosto de 2005.

Prof. Tocio Sedyama

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. Silvério de Paiva Freitas

Prof. Francisco Affonso Ferreira

Prof. Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTO

A DEUS, pela vida, saúde, força, seu amor e por ter me abençoado, ajudando a superar mais uma etapa da vida.

Aos meus pais Lauro Antônio Werlang e Marli Camara Werlang e aos meus irmãos Rodrigo Camara Werlang e Raquel Camara Werlang, pelo apoio, pela compreensão e pelo carinho.

À Andreia Barcelos Passos Lima, pelo amor, pela compreensão, pela paciência e pelo apoio constante.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Fitotecnia, pela oportunidade de realização do Curso de Pós-Graduação.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Ao professor Antônio Alberto da Silva, pela amizade, pela orientação, pelo exemplo de dedicação na atividade acadêmica, pela ética e pela compreensão. Ao professor Lino Roberto Ferreira, pela amizade, pela orientação, pelo exemplo e pela ética.

Aos professores Francisco Affonso Ferreira, Paulo Roberto Cecon e Tocio Sedyama, pela atenção e pelas sugestões sempre oportunas.

Ao professor Joaquim Antônio de Carvalho, pela formação e fonte de inspiração.

Aos professores Antônio Augusto Neves, Maria Eliana L. R. de Queiroz e Antônio Jacinto Demuner, pela orientação e pelas sugestões que me ajudaram a desenvolver este trabalho.

Aos funcionários dos Departamentos de Fitotecnia e Solos: Luís Henrique, Domingos, Cláudio e Gino; e aos estudantes: Marcelo, José Luis, Tadeu e Pedro, pelo companheirismo, pela amizade e pela disponibilidade.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Fitotecnia – Produção Vegetal.

Aos colegas da Pós-Graduação, em especial do Laboratório de Plantas Daninhas, pela convivência.

BIOGRAFIA

RICARDO CAMARA WERLANG, filho de Lauro Antônio Werlang e Marli Camara Werlang, nasceu em 6 de junho de 1977, em Alto Araguaia, MT.

Em 1995, iniciou o curso de graduação em Agronomia na Universidade Federal de Uberlândia, MG, concluindo-o em julho de 2000.

Em agosto de 2000, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, concluindo-o em julho de 2002. Em agosto de 2002, ingressou no nível de Doutorado do mesmo programa de Pós-Graduação na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de tese em agosto de 2005.

Em agosto de 2004 assumiu a coordenação de pesquisa e desenvolvimento da FMC Química do Brasil, nos Estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
LITERATURA CITADA	6
1. SORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM CONSTITUINTES DA FRAÇÃO ARGILA DO SOLO	11
RESUMO.....	11
ABSTRACT	12
INTRODUÇÃO.....	13
MATERIAL E MÉTODOS.....	14
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
CONCLUSÕES	25
LITERATURA CITADA	26
2. SORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS DO BRASIL.....	29
RESUMO.....	29
ABSTRACT	30
INTRODUÇÃO.....	30
MATERIAL E MÉTODOS.....	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
CONCLUSÕES	50
LITERATURA CITADA	51

3. EFEITOS DA COBERTURA MORTA DO SOLO NA LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM DIFERENTES SOLOS.....	54
RESUMO.....	54
ABSTRACT	55
INTRODUÇÃO.....	56
MATERIAL E MÉTODOS.....	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
CONCLUSÕES	72
LITERATURA CITADA	72
APÊNDICE A.....	75
4. PERSISTÊNCIA DO SULFENTRAZONE EM SOLO SUBMETIDO A DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO	82
RESUMO.....	82
ABSTRACT	83
INTRODUÇÃO.....	83
MATERIAL E MÉTODOS.....	86
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
CONCLUSÕES	95
LITERATURA CITADA	96
RESUMO E CONCLUSÕES	99

RESUMO

WERLANG, Ricardo Camara, D.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2005.

Atividade do sulfentrazone em solos sob plantio direto e convencional.

Orientador: Antônio Alberto da Silva. Conselheiros: Lino Roberto Ferreira e Paulo Roberto Cecon.

Foram avaliados neste trabalho, em quatro experimentos: a sorção do sulfentrazone em constituintes da fração argila de solo; a sorção e o potencial de lixiviação do sulfentrazone em solos brasileiros; o efeito da cobertura morta do solo na lixiviação de sulfentrazone em diferentes solos; e a persistência do sulfentrazone em solos com diferentes sistemas de manejo, visando entender o destino desse herbicida no ambiente. Concluiu-se que, dos principais constituintes da CTC de solos tropicais estudados neste trabalho, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) são os que menos contribuem na sorção do sulfentrazone, e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica), hematita (óxido de ferro cristalino) e bauxita (óxidos de alumínio) são os principais responsáveis pela sorção deste herbicida. Constatou-se também que o sulfentrazone pode ser considerado lixiviador, intermediário ou não-lixiviador, dependendo do solo considerado. Esse herbicida apresentou potencial de lixiviação diferenciado entre os solos estudados, sendo a escala de predisposição à lixiviação a seguinte: Argissolo - Viçosa (ARG) > Latossolo Roxo – Capinópolis (LR-CP) > Latossolo Vermelho-Amarelo – João Pinheiro (LVA) > LR – Sete Lagoas (LR-SL).

Quanto à persistência no solo, verificou-se que ela é afetada pelo seu sistema de manejo, sendo maior naquele submetido ao sistema de plantio convencional, quando comparado com o sistema de plantio direto. Em análise globalizada dos quatro experimentos, concluiu-se que a eficiência do sulfentrazone no controle de plantas daninhas, bem como seu impacto ambiental, depende das características físico-químicas dos solos, do teor de matéria orgânica e do sistema de manejo adotado.

ABSTRACT

WERLANG, Ricardo Camara, D.S., Universidade Federal de Viçosa, August 2002.
Sulfetrazone activity in soils under direct and conventional cultivation systems.
Adviser: Antonio Alberto da Silva. Committee Members: Lino Roberto Ferreira and Paulo Roberto Cecon.

Four experiments have been evaluated in this work: 1- Sulfetrazone sorption in the constituents of the clay fraction of the soil; 2- Sorption and leaching potential of Sulfetrazone in Brazilian soils; 3- Effect of mulching on the process of Sulfetrazone leaching in different soils and; 4-Sulfetrazone persistence in soils, under different soil management systems, Sulfetrazone behaviour in the soil aiming to the understanding of its destine in the environment. It has been concluded that among the main constituents of CTC of tropical soils studied in this work, kaolinite (silicate clay of low density), ferridrite (amorph iron oxide) and goethite (crystalline iron oxide) are the ones which less contribute to the sorption of Sulfetrazone and the humic acids (organic matter constituent), hematite (crystalline iron oxide) and bauxite (aluminun oxides) are the mainly responsible for the sorption of this herbicide .It has also been concluded the Sulfetrazone may be considered leacheable, intermediary or non- leacheable, depending on the soil considered. This herbicide presented differentiated leaching potential among the studied soils, being the predisposing leaching scale as following: Loamy soil – Viçosa (ARG) > Purple oxisol- Capinópolis (LR-CP) > Oxisol-João Pinheiro (LVA) > Purple oxisol – Sete Lagoas (LR-SL). As to soil persistence, it has been verified that it

is affected by the soil management system, being greater in soils submitted to the conventional cultivation system than to the non-tillage system. The overall analysis of the four experiments has shown that the Sulfetrazone efficiency in controlling weeds as well as environment impact depend on the physical-chemical characteristics of the soils, organic matter contents and also on the adopted management system.

INTRODUÇÃO

Nos anos recentes, vem aumentando a preocupação com a contaminação do ambiente e a utilização racional da água e do solo. As práticas agrícolas são responsáveis por grande parte dessa degradação (GOELLNER, 1993; LAL, 1999); atividades como fertilizações e controle de pragas, plantas daninhas e doenças têm contribuído acentuadamente para a redução da qualidade dos mananciais hídricos. Os herbicidas são ainda o tipo de pesticida mais detectado fora dos sistemas para os quais são destinados (THURMAN et al., 1992; RICHARDS; BAKER 1993; KOLPING et al., 1996; GOOLSBY et al., 1997; POMES et al., 1998; BATTAGLIN et al., 2001; FILIZOLA et al., 2002).

Dentre os agroquímicos utilizados na agricultura no Brasil, os herbicidas são os responsáveis pelo maior volume de comercialização. Assim, o elevado aporte desses xenobióticos no ambiente reflete sua importância quanto ao potencial de contaminação do solo, subsolo e aquífero.

O destino dos herbicidas, tanto aplicados em pós-emergência como em pré-emergência, é o solo; o processo de redistribuição desses compostos no ambiente é dinâmico e depende das propriedades do herbicida, das condições climáticas, da vegetação e cobertura do solo, das condições físico-químicas do solo e do manejo da área (CLAY, 1993).

Como as moléculas dos herbicidas normalmente movem-se a partir da superfície do solo em solução, a compreensão dos fatores que regulam as complexas interações de retenção é essencial para entender o comportamento dessas substâncias no ambiente.

A sorção é o processo mais importante que influencia o destino de pesticidas em condições de campo, uma vez que afeta sua biodisponibilidade, persistência e retarda seu movimento no perfil do solo. A intensidade da sorção varia com diversas propriedades do solo, como a qualidade do material orgânico nele presente (ALBUQUERQUE et al., 1999; CHOROVER et al., 1999; PRATA et al., 2000; REGINATO et al., 2001), os minerais predominantes na constituição da fração argila do solo (BORGGAARD; STREIBIG, 1988; COX et al., 1998; PROCÓPIO et al., 2001; LEONE et al., 2002), os cátions saturando o complexo de troca (LOUX et al., 1989; PUSINO et al., 1992; GREY et al., 2000; LIU et al., 2002) e o pH do solo (RENNER et al., 1988; GREY et al., 1997; OLIVEIRA Jr., 1998; MORRICA et al., 2000).

O potencial de contaminação do lençol freático por um composto orgânico, tal como um herbicida, depende de sua mobilidade. Avaliações da mobilidade de um pesticida podem envolver aproximações diretas ou indiretas. A avaliação direta envolve a aplicação desses compostos no campo ou em colunas de solo, a coleta de amostras no perfil do solo e a análise destas para detecção e quantificação. As estimativas indiretas baseiam-se na medida de um parâmetro indicador, que é usado no cálculo de índices para o ranqueamento relativo da mobilidade. O coeficiente de partição (K_d) e o coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}), isoladamente ou em conjunto com a meia-vida do composto, têm sido os coeficientes mais usados para esse fim (INOUE et al., 2003). Segundo Oliveira (2001), para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros.

A lixiviação excessiva contribui, em muitos casos, para que o herbicida atinja e contamine o lençol freático. Nos Estados Unidos, atrazine e alachlor estão entre os agroquímicos mais freqüentemente detectados em amostras de água do subsolo (KOLPING et al., 1996; GOOLSBY et al., 1997; BATTAGLIN et al., 2001). Quanto aos herbicidas do grupo das sulfoniluréias, sulfonamidas e imidazolinonas desenvolvidos recentemente e utilizados normalmente em doses muito baixas (cerca de cinquenta vezes menores do que a dose normalmente utilizada com os herbicidas “mais antigos”), seu potencial de contaminação do ambiente é relativamente menor; contudo, outras características desses agroquímicos, como solubilidade, K_d , K_{oc} e pK_a , são fundamentais na interação destes com o ambiente. Battaglin et al. (2001), estudando a presença de pesticidas em amostras de água superficial e subsuperficial, observaram

que, dos herbicidas do grupo das sulfoniluréias, sulfonamidas e imidazolinonas, o imazethapyr foi detectado com maior frequência (69% das amostras), seguido por flumetsulam (65%) e nicosulfuron (53%).

Na soja, a introdução de culturas com tolerância ao glyphosate (DELANNAY et al., 1995) possibilitou novas opções de controle de plantas daninhas em pós-emergência. O glyphosate, por exercer controle de grande número de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, perenes e anuais, sendo ambientalmente pouco agressivo, é o herbicida mais conhecido no mundo (MALIK et al., 1989). Ele pertence ao grupo dos inibidores da síntese de aminoácidos, contém o N-(phosphonomethyl) glycina como ingrediente ativo, é sistêmico, não-seletivo e seu mecanismo de ação baseia-se na interrupção da rota do ácido chiquímico (HESS, 1994).

O uso repetitivo de um mesmo herbicida ou de diferentes herbicidas com o mesmo mecanismo de ação em uma área favorece a seleção de espécies de plantas daninhas resistentes a esses produtos (CHRISTOFFOLETI et al., 1994). Mesmo sendo classificado como um herbicida de ação total, diversas plantas daninhas são relatadas como tolerantes a glyphosate (KAPUSTA et al., 1994; JORDAN et al., 1997).

Uma das estratégias de controle das espécies tolerantes ao glyphosate é o seu uso em mistura com outros herbicidas seletivos (para culturas tolerantes ao glyphosate), aumentando o espectro de ação. A mistura de glyphosate com outros herbicidas tem demonstrado resultados de antagonismo ou sinergismo. O chlorimuron foi compatível com glyphosate, porém o acifluorfen demonstrou atividade antagônica no controle de *Echinichloa crus-galli* (JORDAN et al., 1997). A mistura de pequenas doses de lactofen com glyphosate age sinergisticamente no controle de *Malva parviflora*. Já misturas de lactofen em doses maiores provocam efeito antagônico, aparentemente pela destruição da membrana plasmática, ocasionando menor absorção de glyphosate (WELLS; APPLEBY, 1992). No entanto, a mistura de oxyfluorfen com glyphosate melhorou o controle de *Cyperus esculentus*, pois promoveu maior absorção de ¹⁴C-glyphosate por esta espécie (PEREIRA; CRABTREE, 1986).

A introdução de culturas com tolerância ao glyphosate tornou possível uma nova alternativa no manejo de plantas daninhas resistentes a herbicidas, devido ao amplo espectro de controle deste, sendo uma opção importante na rotação de mecanismos de ação de herbicidas. No Brasil foram relatados casos de resistência aos herbicidas inibidores da ALS em *Euphorbia heterophylla*, *Bidens pilosa* e *Sagitaria montevidensis* (RIZZARDI et al., 2002) e aos inibidores da ACCase em *Brachiaria plantaginea*

(VIDAL; FLECK, 1997). A alternativa de controle dessas plantas é o emprego de herbicidas com outros mecanismos de ação, objetivando, assim, o controle eficiente delas e a relação da pressão de seleção em plantas suscetíveis. Outras opções para rotação de mecanismos de ação são os herbicidas do grupo químico das ariltriazolinonas (carfentrazone-ethyl e sulfentrazone); seu mecanismo de ação consiste na inibição da formação da enzima protoporfirinogênio oxidase (PPO), que participa na síntese da clorofila. O carfentrazone-ethyl tem demonstrado resultados positivos quanto à sua interação com glyphosate no controle de plantas daninhas em pós-emergência (WERLANG; SILVA, 2002). Já o sulfentrazone é mais uma opção no manejo integrado de plantas daninhas, controlando de forma eficiente, em pré-emergência, *E. heterophylla* e, principalmente, *B. plantaginea*, devido à falta de opções de controle desta espécie na cultura da soja.

O sulfentrazone, [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida], é um herbicida do grupo químico dos ariltriazolinonas, registrado para o controle de plantas daninhas nas culturas de eucalipto, cana-de-açúcar, café, citros e soja. Sua atividade foi demonstrada quando aplicado na pré-semeadura ou pré-emergência (WALKER et al., 1992; BARROS et al., 2000), ou em pós-emergência (HANCOCK, 1994; WALKER, 1994), controlando numerosas espécies dicotiledôneas e certas monocotiledôneas (HANCOCK, 1992). A degradação microbiana é considerada o principal processo de degradação no solo; sua meia-vida varia de 110 a 280 dias, dependendo das condições climáticas e do solo (FMC corp., 1999).

A adsorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo e do pH do solo; a sorção decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima do pKa (GREY et al., 1997). A eficácia de sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, pH e umidade no solo. O controle de plantas daninhas decresce, sobretudo, na presença de teores maiores de matéria orgânica, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (WEHTJE et al., 1997). Segundo Ohmes et al. (2000), a dissipação do sulfentrazone está diretamente relacionada com a disponibilidade de água (precipitação). Esta pode proporcionar melhores condições de biodisponibilidade e, assim, a degradação da molécula, ou mesmo lixiviá-la em profundidade no solo.

Com a crescente demanda de tecnologia e produtos “ecologicamente corretos”, várias estratégias de aferição da qualidade ambiental destes têm sido desenvolvidas

(SPELLERBERG, 1991). Nesse contexto, a descrição detalhada acerca da presença de herbicidas nas fases sólida e líquida é um componente essencial de qualquer modelo matemático de simulação do comportamento dessas moléculas no solo, além de ser um instrumento eficaz no ranqueamento e conhecimento do seu potencial de contaminação do ambiente.

LITERATURA CITADA

ALBUQUERQUE, M. A.; FOLONI, J. M.; SCHAEFER, C. E.; FONTS, L. E.; KER, J. C. Adsorção e dessorção de atrazine em latossolo roxo. **Rev. Ci. Funel.**, v. 2, p. 51-58, 1999.

BARROS, A. C.; ALBERTON, M. L.; LIMA, A. A. B. Eficácia e seletividade de misturas em tanque de herbicidas de pré-emergência, em plantio direto na cultura da soja. **R. Bras. Herb.**, v. 1, n. 3, p. 249-254. 2000.

BATTAGLIN, W. A.; FURLONG, E. T.; BURKHARDT, M. R. **Concentration of selected sulfonylurea, sulfonamide, and imidazolinone herbicides, other pesticides, and nutrients in 71 streams, 5 reservoir outflows, and 25 wells in the Midwestern United States, 1998.** U. S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 00-4225. 2001. 123 p.

BORGGAARD, O. K.; STREIBIG, J. C. Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. **Weed Sci.**, v. 36, p. 530-534, 1988.

CHOROVER, J.; AMISTADI, M. K.; BURGOS, W. D.; HATCHER, P. G. Quinoline sorption on kaolinite – humic acid complexes. **Soil Sci. Society Am. J.**, v. 63, p. 850-857, 1999.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; VICTORIA FILHO, R.; SILVA, C. B. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas. **Planta Daninha**, v. 12, n. 1, p. 13-20, 1994.

CLAY, D. V. Herbicide residues in soils and plants and their bioassay. In: STREIBIG, J. C.; KUDSK, P. **Herbicide bioassays.** Florida: CRC Press, Inc, 1993. p. 153-172.

COHEN, S. Z. et al. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. In: KRUGER, R. F.; SEIBER, J. N. **Treatment and disposal of pesticide wastes.** Washington: American Chemistry Society, 1984. p. 297-325.

COX, L. et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 911-915, 1998.

DELANNAY, X. et al. Yield evaluation of a glyphosate-tolerant soybean line after treatment with glyphosate. **Crop Sci.**, v. 35, p. 1461-1467, 1995.

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FMC Corp. **Technical bulletin of sulfentrazone**. Philadelphia: FMC corporation. 1995. 6 p.

FRANS, R. E. Measuring plant responses. In: WILKINSON, R. E. (Ed.). **Research methods in weed Science**. [S.l.]: Southern Weed Science Society, 1972. p. 28-41.

GOELLNER, C. I. **Utilização dos defensivos agrícolas no Brasil: análise do seu impacto sobre o ambiente e a saúde humana**. São Paulo: ArtGraph Editora Ltda, 1993. 102 p.

GOOLSBY, D. A. et al. Herbicides and their metabolites in rainfall-origin, transport, and deposition patterns across the Midwestern and Northeastern United States. **Envir. Sci. and Technology**, v. 31, n. 5, p. 1325-1333. 1997.

GREY, T. L. et al. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Sci.**, v. 48, p. 239-247. 2000.

GREY, T. L. et al. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Sci.**, v. 45, p. 733-738. 1997.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HANCOCK, S. S. Post-emergent activity of F6285 in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 63, 1994.

HANCOCK, S. S. Weed spectrum of F6285 in soybeans. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 49, 1992.

HESS, F. D. Mechanism of action of inhibitors of amino acid biosynthesis. In: **Herbicide action: an intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soil**. West Lafayette, Indiana: Purdue university, 1994. p. 344-365.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

JORDAN, D. L. et al. Influence of application variables on efficacy of glyphosate. **Weed Technol.**, v. 11, p. 354-362, 1997.

KAPUSTA, G. R.; KRAUSZ, R. F.; MATTHEWS, J. L. Soybean tolerance and summer annual weed control with glufosinate and glyphosate in resistant soybean. **Proc. N. Cent. Weed Control Conf.**, v. 49, p. 120, 1994.

KOLPING, D. W.; THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A. Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern U. S. **Envir. Sci. and Technology**, v. 30, n. 1, p. 335-340, 1996.

LAL, R. **Métodos para a avaliação do uso sustentável dos recursos solo e água nos trópicos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 97 p. (Embrapa Meio Ambiente – Documentos, 03).

LEONE, P. et al. Adsorption of imidazolinone herbicides on smectite-humic acid and smectite-ferrihydrite associations. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 291-298, 2002.

LIU, W.; GAN, J.; YATES, S. R. Influence of herbicide structure, clay acidity, and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4003-4008, 2002.

LOUX, M. M.; LIEBL, R. A.; SLIFE, F. W. Adsorption of clomazone on soils, sediments, and clays. **Weed Sci.**, v. 37, p. 440-444, 1989.

MALIK, J.; BARRY, G.; KISHORE, G. The herbicide glyphosate. **Biofactores**, v. 2, p. 17-25, 1989.

MINERADORA CAOLINITA Caulin. **Informe técnico**. Ubá, 1989. 34 p.

MORRICA, P. et al. Adsorption and desorption of imazosulfuron by soil. **J. Agric. Food Chem.**, v. 48, p. 6132-6137, 2000

OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Technology**, v. 14, p. 100-105, 2000.

OHMES, G. A.; MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **Journal of AOAC International**, v. 82, n. 5, p. 1214-1216, 1999.

OLIVEIRA JR., R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1988. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 315-362.

PEREIRA, W.; CRABTREE, G. Absorption, translocation, and toxicity of glyphosate and oxyfluorfen in yellow nutsedge (*Cyperus esculentus*). **Weed Sci.**, v. 34, p. 923-929, 1986.

- POMES, M. L. et al. Evaluation of microtiter-plate enzyme-linked immunosorbent assay for the analysis of triazine and chloroacetanilide herbicides in rainfall. **Envir. Sci. and Technology**, v. 32, n. 1, p. 163-168. 1998.
- PRATA, F. et al. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção de glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **R. Brasileira Ci. Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000.
- PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em constituintes organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.
- PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. **Pestic. Sci.**, v. 36, p. 283-286, 1992.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Sci.**, v. 46, p. 494-500. 1998.
- REGINATO, J.B.; ALLEONI, L. R. F.; TORNISIELO, V. L. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scient. Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.
- RENNER, K. A.; MEGGIT, W. F.; PENNER, D. Effect of soil pH on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). **Weed Sci.**, v. 36, p. 78-83, 1988.
- RICHARDS, R. P.; BAKER, D. B. Pesticide concentration patterns in agricultural drainage networks in the Lake Erie basin. **Environ. Tox. Chem.**, v. 12, p. 13-26. 1993.
- RIZZARDI, M. A. Resistência de plantas aos herbicidas inibidores da acetolactato sintase. **Planta Daninha**, v. 20, n. 1, p. 149-158, 2002.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory – Preparation and characterization**. Weinheim: Verlagsgesells chat, 1991. 137 p.
- SEEFELDT, S. S.; JENSEN, J. E.; FUERST, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationships. **Weed Tech.**, v. 9, p. 218-227, 1995.
- SPELLERBERG, I. F. **Monitoring ecological change**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 334 p.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Am. Madison, WI, 1996. p. 1018-1020.
- THURMAN, E. M. et al. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. **Envir. Sci. Tech.**, v. 26, n. 12, p. 2440-2447, 1992.

VIDAL, R. A.; FLECK, N. G. Three weed species with confirmed resistance to herbicides in Brazil. In: MEETING OF SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 27., 1997. **Abstracts...** Chicago: WSSA, 1997. p. 100.

WALKER, R. H. F6285 applied postemergence in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 64, 1994.

WALKER, R. H.; RICHBURG, J. S.; JONES, R. E. F6285 efficacy as affected by rate and method of application. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 51, 1992.

WEHTJE, G.; WALKER, R. H.; GREY, T. L.; SPRATLIN, C. E. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 48, p. 224, 1997.

WELLS, B. H.; APPLEBY, A. P. Lactofen increases glyphosate-simulated shikimate production in little mallow (*Malva parviflora*). **Weed Sci.**, v. 40, p. 171-173, 1992.

WIDERSON, M. R.; KIM, K. D. **The pesticide contamination prevention act:** setting specific numerical values. Sacramento: California Dep. Food and Agric., Environmental Monitoring and Pest Manage, 1986. 287 p.

1. SORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM CONSTITUINTES DA FRAÇÃO ARGILA DO SOLO

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a sorção do sulfentrazone nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita) e em substrato orgânico (ácidos húmicos). Aliquotas de 10,0 mL das soluções (0,01 M CaCl₂) contendo 0,0; 5,5; 15,0; 30,0; 45,0; e 75,0 µg mL⁻¹ do sulfentrazone foram adicionadas aos substratos. O pH da solução foi ajustado para 5,2 ± 0,1. As concentrações do sulfentrazone sorvido foram determinadas por cromatografia líquida (HPLC). A sorção não foi claramente explicada pelo uso de coeficiente de partição (K_d), uma vez que este variou nas diferentes concentrações do herbicida. Foi observada a tendência de diminuição das concentrações crescentes do herbicida. As isotermas de sorção foram do tipo-L, com exceção da bauxita, que se enquadrou no tipo-C. A sorção do sulfentrazone pelo ácidos húmicos foi de 35,7 a 232 vezes maior do que a sorção encontrada nos demais substratos. Em média, os ácidos húmicos adsorveram 87,39% do sulfentrazone adicionado à solução inicial, e a média de adsorção para caulinita, ferridrita, goethita, bauxita e hematita foi, respectivamente, de 7,73; 9,59; 11,79; 15,27; e 17,69%. Dentre os principais constituintes da CTC de solos tropicais estudados, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) foram as que possuíram menor contribuição na sorção do sulfentrazone; bauxita (óxido de alumínio), hematita (óxido de ferro cristalino) e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica) foram os principais responsáveis pela sorção deste herbicida.

Palavras-chave: herbicida, isotermas de Freundlich, minerais de argila, caulinita, goethita, ferridrita, hematita, bauxita e ácidos húmicos.

SULFENTRAZONE SORPTION IN CONSTITUENTS OF THE SOIL CLAY FRACTION

ABSTRACT

This study aimed at evaluating the sulfentrazone sorption in the main constituents of the clay fraction in tropical soils (kaolinite, goethite, ferrihydrite, hematite and bauxite) as well as in organic substratum (humic acids). The used sulfentrazone was 91.03% pure. Solutions of CaCl₂ 0.01M (10 mL) containing 0.0; 5.5; 15.0; 30.0; 45.0 and 75.0 µg mL⁻¹ sulfentrazone were added to substrata. The pH of the solution was adjusted to 5.2 ± 0.1. The concentrations of the sorbed sulfentrazone were determined by liquid chromatography (HPLC). The partition coefficient (K_d) does not clearly explain the sorption, since it varies according to the different herbicide concentrations, and tends to decrease at the increasing concentrations of the herbicide. The sorption classification was L-type, except for bauxite that was classified as C-type. The sulfentrazone sorption by the humic acids varied from 35.7 to 232 times higher than that found in other substrata. On the average, the humic acids adsorbed as high as 87.39% sulfentrazone in relation to that added into initial solution, whereas the average adsorption for kaolinite, goethite, ferrihydrite, hematite and bauxite were 7.73; 9.59; 11.79; 15.27 and 17.69%. Among the main CTC constituents in the tropical soils, the kaolinite (low activity silicated clay), the ferrihydrite (amorphous iron oxide) and goethite (crystalline iron oxide) are the ones giving less contribution for sulfentrazone sorption, while bauxite (aluminum oxide), hematite (crystalline iron oxide) and the humic acids (organic matter constituents) are the main responsible for this herbicide sorption in Brazilian soils.

Keywords: herbicide, Freundlich isotherms, clay minerals, kaolinite, goethite, ferrihydrite, hematite, bauxite, humic acids

INTRODUÇÃO

Como boa parte das aplicações de herbicidas é feita diretamente no solo, tanto a eficiência no controle de plantas daninhas quanto o destino final no ambiente são controlados pela forma com que essas moléculas se comportam no solo. A sorção é um dos principais processos que regulam a lixiviação de herbicidas e vem sendo extensamente caracterizada em solos provenientes de clima temperado. No entanto, solos tropicais, química e fisicamente distintos, têm recebido muito pouca atenção na literatura.

A argila e a matéria orgânica são os componentes do solo com maior influência na sorção de herbicidas quando as moléculas são cátions ou contêm componentes catiônicos. A sorção de moléculas aniônicas pelo solo é grandemente influenciada por componentes do solo que possuem sua carga dependente do pH, i.e., a argila caulinita e minerais como gibsitita, goethita e hematita. Esses minerais contêm hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio, que não possuem carga permanente (Albro et al., 1984; McBride, 1989; Schulze, 1989).

Sulfentrazone, [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida], é um herbicida do grupo químico dos ariltiazolinonas, registrado para o controle de plantas daninhas na cultura de eucalipto, cana-de-açúcar, café, citros e soja. Sua atividade foi demonstrada quando aplicado na pré-semeadura ou pré-emergência (Walker et al., 1992; Barros et al., 2000), ou em pós-emergência (Hancock, 1994; Walker, 1994), controlando numerosas espécies dicotiledôneas e certas monocotiledôneas (Hancock, 1992). A degradação microbiana é considerada o principal processo de dissipação no solo; sua meia-vida é de 110 a 280 dias, dependendo das condições climáticas e do solo (FMC corp., 1999).

A sorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo, do pH e do manejo do solo (Reddy & Locke, 1998); a sorção decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima do pKa 6,56 (Grey et al., 1997). A eficácia do sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, do pH e da umidade no solo; o controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores de matéria orgânica, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (Wehtje et al., 1997). Segundo Ohmes et al. (2000), a dissipação do sulfentrazone está diretamente relacionada com a disponibilidade de água

(precipitação). Esta pode aumentar a velocidade do processo de degradação da molécula ou mesmo lixiviá-la em profundidade no solo.

Reddy & Locke (1998) observaram maior sorção de sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, comparado ao sistema convencional de cultivo, devido ao maior teor de carbono orgânico no plantio direto, o que poderia aumentar a permanência do herbicida no solo. Grey et al. (1997) observaram maior sorção do sulfentrazone em solo com maior teor de hematita e gibsitita. Os óxidos de ferro são importantes na sorção de chlorsulfuron, um herbicida ácido fraco (Borggaard & Streibig, 1988), sendo diretamente relacionado com a superfície específica do óxido. A alta habilidade de solos com maior teor de hematita e gibsitita em adsorver herbicidas aniônicos, como o chlorimuron e imazaquin, foi previamente relatada (Goetz et al., 1986, 1989).

Em condições tropicais, em que os solos são altamente intemperizados, predominam óxidos e hidróxidos de Fe e Al e argilas silicatadas 1:1, de baixa reatividade (caulinita); desse modo, a matéria orgânica é o principal contribuinte para a CTC desses solos. Segundo Pusino et al. (1992) e Celis et al. (1997), as substâncias húmicas são relatadas como as principais responsáveis pela sorção de herbicidas entre os compartimentos da matéria orgânica do solo.

Objetivou-se avaliar a sorção do sulfentrazone nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais e em substrato orgânico, visando conhecer os processos de retenção desse herbicida por algumas das principais partículas coloidais constituintes dos solos brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

As matrizes utilizadas nos estudos de sorção do sulfentrazone estão descritas na Tabela 1. A caulinita de granulometria fina foi fornecida pela Mineradora Caolinita LTDA, a qual foi branqueada com ditionito, para retirada de óxidos (MINERADORA CAOLINITA CAULIN, 1989). Goethita, hematita e ferridrita foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita por Schwertmann & Cornell (1991). O ácido húmico foi extraído de um Organossolo Sápico, de Arraial do Cabo-RJ, seguindo a metodologia descrita por Swift (1996). A bauxita foi fornecida pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal de Viçosa. O sulfentrazone utilizado neste trabalho possuía 91,02% de pureza e foi fornecido pela FMC do Brasil. Na Tabela 2 estão apresentadas suas características físico-químicas.

Tabela 1 - Descrição dos tratamentos utilizados como matrizes para o estudo de sorção do sulfentrazone nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais e em substrato orgânico

Substrato	Quantidade (mg)
Caulinita (argila silicatada 1:1)	200
Goethita (óxido de Fe cristalino)	200
Ferridrita (óxido de Fe amorfo)	200
Hematita (óxido de Fe cristalino)	200
Bauxita (predominância de óxido de Al “gibbsite”)	200
Ácidos Húmicos	50

Tabela 2 - Características físico-químicas da molécula de sulfentrazone

Peso Molecular	Solubilidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)			Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	pKa	Densidade (g cm^{-3} a 20 °C)
	pH 6,0	pH 7,0	pH 7,5			
387,2	110	780	1600	$1,0 \times 10^{-9}$	6,56	1,66
Grupo químico	Ponto de fusão		Coeficiente de partição (Kow)		pH produto técnico	
Arlitriazolinonas	120-122 °C		9,8 (pH 7,0)		4,78	

Fonte: Grey et al. (1997, 2000), FMC Corp. (1999).

Nos estudos de sorção utilizou-se uma solução-estoque de sulfentrazone ($1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$), preparada a partir do padrão dissolvido em metanol. Esta solução-padrão foi diluída com solução de 0,01 M CaCl_2 , para obtenção de soluções contendo 0,0; 5,5; 15,0; 30,0; 45,0; e $75,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de sulfentrazone (Reddy & Locke, 1998). A seguir, uma alíquota de 10,0 mL de cada uma dessas soluções foi adicionada às matrizes, previamente preparadas. O pH da solução foi ajustado para $5,2 \pm 0,1$, utilizando-se HCl ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

O sulfentrazone é um ácido fraco, apresentando características de compostos aniônicos, sofrendo ionização em solução aquosa, em função do seu pK e pH do meio. Seu $\text{pK}_{(21^\circ\text{C})}$ é de 6,56. Assim, optou-se por padronizar o pH da solução das matrizes para 5,2; e a porcentagem de ionização da molécula de ácidos fracos em solução aquosa, em função do seu pH e seu pK, foi de 4,2%, determinada pela fórmula:

$$\% \text{ de ionização} = 100 / (1 + \text{antilog}_{10}(\text{pK}_a - \text{pH}))$$

Para extração de sulfentrazone não sorvido pelos colóides, cada solução mais as matrizes foram acondicionadas em frascos de vidro e colocadas sob agitação horizontal à temperatura de 24 ± 2 °C, por 48 h, até atingir sorção completa do herbicida, sendo após centrifugadas a 605xg por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana de 0,45 μm de poro e posteriormente analisado por método analítico, para determinação das concentrações de sulfentrazone nas amostras. A quantificação do sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência com coluna C_{18} e a detecção por espectrofotometria em ultravioleta foram feitas segundo técnica descrita por Ohmes & Mueller (1999), com algumas modificações. A fase móvel foi constituída por acetonitrila:água (60:40), com razão de fluxo de $1,0 \text{ mL min.}^{-1}$ e comprimento de onda de 214 nm. O cromatograma do extrato do herbicida em metanol pode ser observado na Figura 1. A resposta do detector em função da concentração mostrou linearidade entre $0,1$ e $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 2).

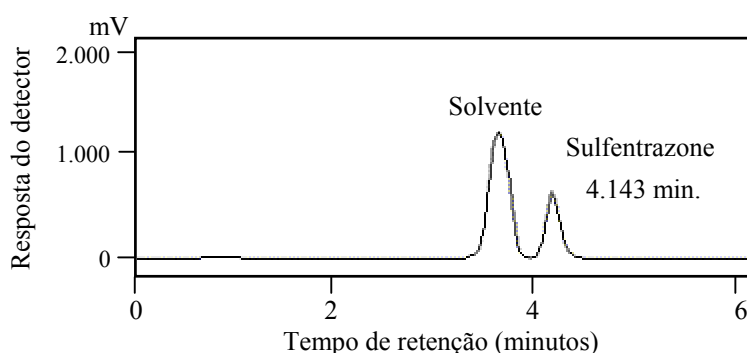


Figura 1 - Cromatograma do extrato do herbicida sulfentrazone em metanol.

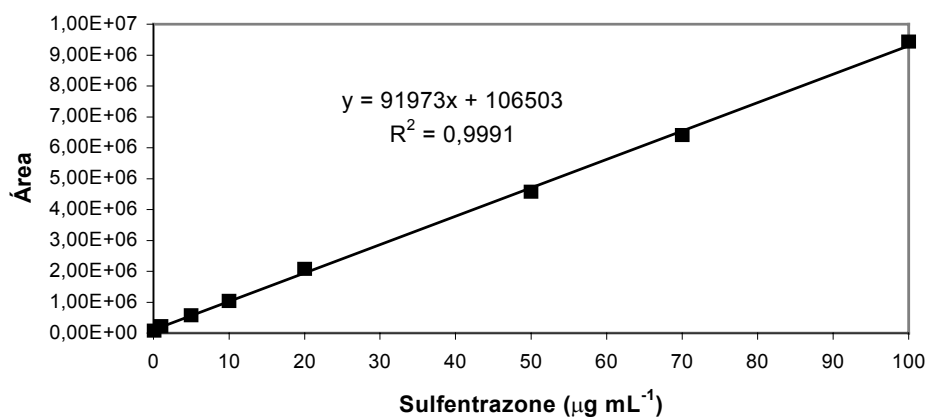


Figura 2 - Curva das concentrações de sulfentrazone, utilizadas na determinação da curva-padrão por cromatografia líquida (HPLC).

O sulfentrazone foi quantificado comparando-se as áreas dos picos das amostras dos cromatogramas com a curva analítica na determinação da concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o substrato ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (Figura 2). Após a quantificação do sulfentrazone que ficou na solução em equilíbrio com o substrato, utilizando-se a equação $x/m = v/m (C_p - C_e)$, em que: x/m = quantidade de sulfentrazone sorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); v = volume da solução de sulfentrazone adicionado (mL); m = massa de substrato (g); C_p = concentração de sulfentrazone na solução-padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$); e C_e = concentração de sulfentrazone na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$), determinou-se a quantidade que ficou sorvida no solo pela diferença entre a quantidade que foi adicionada e a quantidade de sulfentrazone remanescente em equilíbrio na solução.

O coeficiente de partição, K_d , foi determinado para cada combinação substrato *versus* concentração do sulfentrazone adicionado, sendo definido pela relação: $K_d = C_s / C_w$, em que K_d é o coeficiente de partição solo-água (L kg^{-1}) e C_s e C_w representam, respectivamente, as concentrações de herbicida sorvido ao substrato ($\mu\text{g g}^{-1}$) e que permanecem em solução ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) após o período de equilíbrio.

No entanto, o K_d , às vezes, não é suficientemente exato para descrever a sorção de um herbicida em uma faixa de concentração. As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas. Para a determinação de uma isoterma, é necessário estabelecer o K_d em diferentes concentrações iniciais do herbicida em solução.

Portanto, para interpretação do estudo da sorção de sulfentrazone em diferentes concentrações utilizou-se a equação de Freundlich, que estabelece a correlação entre a quantidade de herbicida adsorvido e a quantidade em solução. A partir da concentração de equilíbrio (C_e) e da quantidade sorvida (x/m), determinadas experimentalmente, ajustaram-se as isotermas de sorção de Freundlich, utilizando-se a equação $x/m = K_f.C_e^{1/n}$, em que: K_f = coeficiente de sorção; e $1/n$ = índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma. Quando $n = 1$, a sorção seria linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio; conseqüentemente, K_d e K_f se equivalem. Entretanto, quando n se desvia da unidade, o K_d torna-se específico para a concentração na qual ele foi determinado, e K_f torna-se o coeficiente mais adequado para descrever a sorção do herbicida.

Para melhor visualização prática da sorção do sulfentrazone nos substratos, calculou-se a proporção do herbicida sorvido em relação ao adicionado (S_S). Utilizou-se a relação $S_S = (100 \cdot x/m \cdot m) / (C_p \cdot v)$, em que: S_S = proporção do herbicida sorvido em relação ao adicionado (%); x/m = quantidade de sulfentrazone sorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); m = massa de substrato (g); C_p = concentração de sulfentrazone na solução-padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$); e v = volume da solução de sulfentrazone adicionado (mL).

Quanto à análise estatística dos dados, os seis substratos e as cinco concentrações do sulfentrazone foram combinados num esquema fatorial, com três repetições, em um delineamento inteiramente casualizado. Os valores de K_d e os da proporção da sorção (S_S) foram submetidos à análise de variância, para determinar se havia diferenças significativas entre as concentrações, dentro de cada substrato, e entre substratos, dentro de cada concentração; independentemente da interação, os fatores foram desdobrados. Comparações entre médias dos coeficientes para os substratos foram feitas pelo critério de Scott-Knott; já as concentrações foram avaliadas por análise de regressão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sorção do sulfentrazone nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita) e em substrato orgânico (ácidos húmicos) não é claramente explicada pelo uso de coeficiente de partição (K_d), observado pela variação dos valores nas diferentes concentrações do herbicida (Tabela 3); mesmo não ocorrendo diferença significativa entre as concentrações do sulfentrazone, o comportamento sortivo desta molécula é mais bem visualizado pelo estudo em isotermas de adsorção. A ordem decrescente de sorção do sulfentrazone nos substratos estudados foi de ácidos húmicos > hematita > bauxita > goethita > ferridrita > caulinita (Tabela 3).

O valor do K_d tem a tendência de diminuir nas concentrações crescentes do herbicida, semelhantemente ao observado por Grey et al. (1997), à exceção da bauxita (predomínio de gibsitita), que possui K_d maiores nas concentrações crescentes.

A isoterma de sorção do sulfentrazone nos substratos estudados foi ajustada adequadamente à equação de Freundlich (Figura 3), como observado por Procópio et al. (2001) na sorção do atrazine na caulinita, goethita, ferridrita e ácidos húmicos, ou Grey et al. (1997) e Reddy & Locke (1998), na sorção do sulfentrazone em diferentes solos.

Tabela 3 - Médias estimadas dos coeficientes de partição (K_d) do sulfentrazone nas diferentes concentrações a pH 5,2, em diferentes constituintes da fração argila do solo e ácidos húmicos

Substrato	Concentrações de sulfentrazone ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					Equação de Regressão	R^2
	5,5	15	30	45	75		
Bauxita	8,89 b	8,79 b	5,41 b	10,66 B	12,30 b	$Y = 9,21$	-
Hematita	23,71 b	12,15 b	8,79 b	7,01 B	5,59 b	$Y = 11,45$	-
Goethita	12,73 b	5,66 b	4,74 b	4,67 B	6,40 b	$Y = 6,84$	-
Caulinita	7,79 b	5,22 b	2,38 b	3,16 B	3,07 b	$Y = 4,32$	-
Ferridrita	8,11 b	3,61 b	5,03 b	4,11 B	5,92 b	$Y = 5,36$	-
Ác. húmicos	2.000,75 a	638,89 a	1.101,03 a	1.609,16 A	6.140,74 a	$Y = 2.298,11$	-

Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo critério de Scott-Knott a 5% de significância.

As isotermas de sorção foram do tipo-L, com exceção da bauxita, que se enquadrou no tipo-C (Figura 3), de acordo com a classificação proposta por Giles et al. (1960). Estudos têm registrado isotermas do tipo-C para sorção de *s*-triazinas em solos e substratos puros (Mcglamery & Slife, 1966; Huang et al., 1984). Procópio et al. (2001), estudando a sorção do atrazine, observaram isotermas de sorção do tipo-C na caulinita, ferridrita e ácidos húmicos, e do tipo-L apenas na goethita. Grey et al. (1997) observaram isotermas de sorção do tipo-L para o sulfentrazone em diferentes solos. A curva de tipo-C denota a ocorrência de novos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida. Por sua vez, o tipo-L, também encontrado por Goetz et al. (1986, 1989), Grey et al. (1996, 1997), Celis et al. (1997) e Albuquerque et al. (1999), indica diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida.

Os coeficientes de Freundlich determinados, K_f e $1/n$, bem como os coeficientes de determinação (R^2), estão apresentados na Tabela 4. Verifica-se que a equação de Freundlich ajusta-se adequadamente para descrever a sorção do sulfentrazone para todos os substratos, cujos coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,784 a 0,997. Observa-se nesta tabela que a sorção do sulfentrazone pelo ácidos húmicos foi de 35,7 a 232 vezes maior do que a encontrada para os substratos (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita). Isso indica a alta afinidade entre o herbicida e os ácidos húmicos (Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 1994; Procópio et al., 2001).

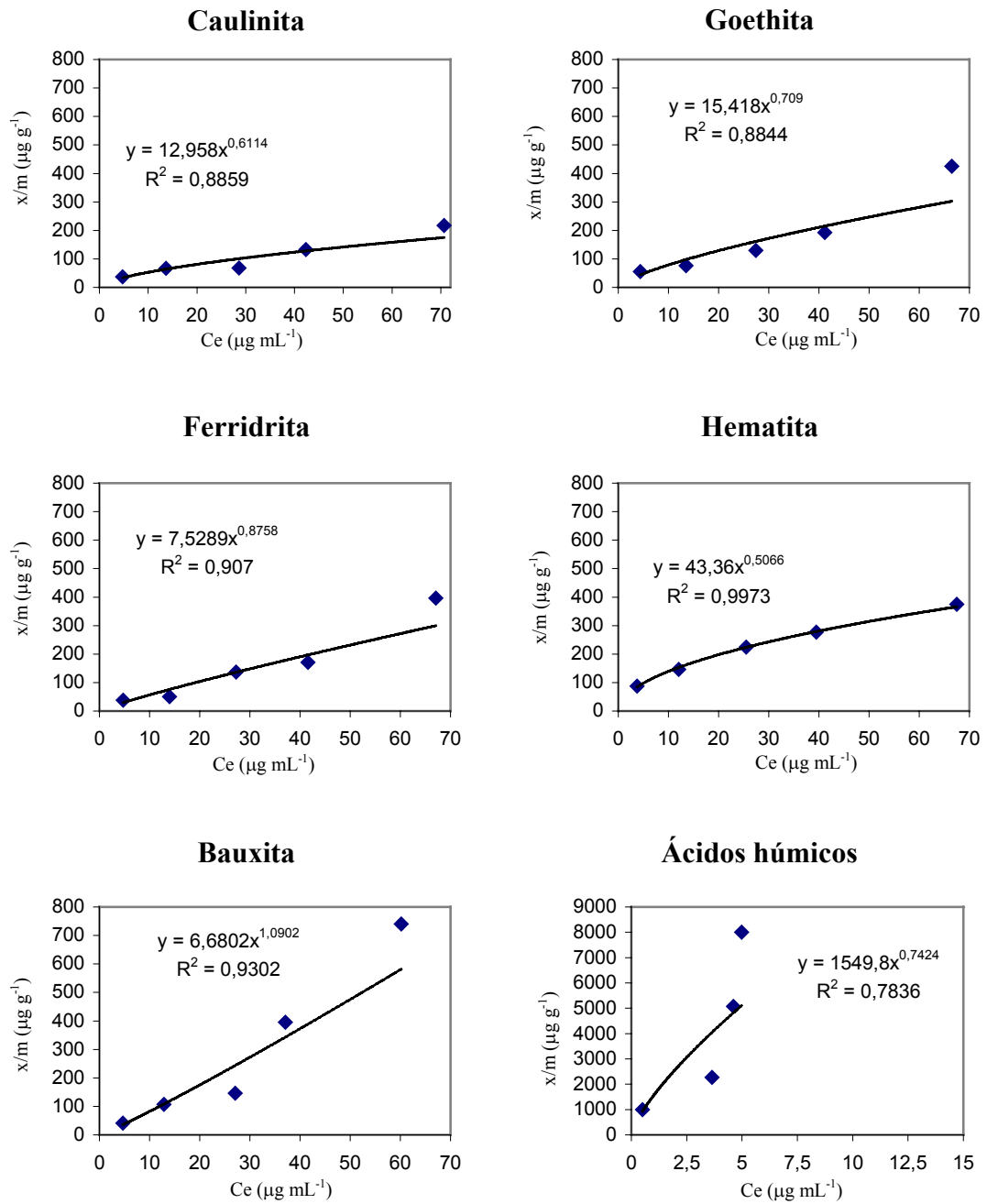


Figura 3 - Isotermas de sorção do sulfentrazone em diferentes constituintes da fração argila do solo e ácidos húmicos a pH 5,2.

Tabela 4 - Valores das constantes de Freundlich do sulfentrazone em diferentes substratos a pH 5,2

Substrato	$K_f^{1/}$ (L kg ⁻¹)	$1/n^{1/}$	$r^2^{2/}$
Caulinita (argila silicatada 1:1)	12,958	0,611	0,886
Goethita (óxido de Fe cristalino)	15,418	0,709	0,884
Ferridrita (óxido de Fe amorfo)	7,529	0,876	0,907
Hematita (óxido de Fe cristalino)	43,360	0,507	0,997
Bauxita (predomínio de óxido de Al “gibsitita”)	6,680	1,090	0,930
Ácidos Húmicos	1.549,800	0,742	0,784

^{1/} valores dos coeficientes de Freundlich. ^{2/} coeficientes de determinação da isoterma de Freundlich.

A sorção do sulfentrazone avaliada pela proporção do herbicida sorvido, em relação ao adicionado, pode ser observada na Tabela 5. Observa-se que ocorre diferença da proporção sorvida (Ss) nas diferentes concentrações iniciais de sulfentrazone, explicada pela regressão linear simples. Entretanto, para melhor quantificação da sorção, será analisada a média das concentrações, que foram de 7,73; 9,59; 11,79; 15,27; 17,69; e 87,39%, respectivamente para caulinita, ferridrita, goethita, bauxita, hematita e ácidos húmicos (Tabela 5), demonstrando a mesma seqüência de capacidade sorvida do que quando analisada pelo coeficiente de partição (Kd). A sorção do sulfentrazone pelos ácidos húmicos foi de 4,9 a 11,3 vezes maior do que a encontrada para os demais substratos (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita), ranqueada pela proporção de sorção do sulfentrazone em relação ao adicionado.

Tabela 5 - Médias estimadas das proporções de sulfentrazone sorvido, em relação ao adicionado (Ss), nas diferentes concentrações a pH 5,2, em diferentes constituintes da fração argila do solo e ácidos húmicos

Substrato	Concentrações de sulfentrazone (µg mL ⁻¹)					Equação de Regressão	R ²
	5,5	15	30	45	75		
Bauxita	15,0 d	14,2 c	9,8 c	17,6 b	19,7 b	$\hat{Y} = 22,71 - 4,32*\sqrt{(\text{dose})} + 0,47*(\text{dose})$	0,63
Hematita	31,7 b	19,5 b	14,9 b	12,3 c	10,0 c	$\hat{Y} = 51,39 - 10,23*\sqrt{(\text{dose})} + 0,64*(\text{dose})$	0,98
Goethita	20,3 c	10,1 d	8,6 c	8,5 d	11,4 c	$\hat{Y} = 37,79 - 9,62*\sqrt{(\text{dose})} + 0,77*(\text{dose})$	0,94
Caulinita	13,5 d	8,9 d	4,5 c	5,9 d	5,8 c	$\hat{Y} = 24,57 - 5,71*\sqrt{(\text{dose})} + 0,41*(\text{dose})$	0,95
Ferridrita	13,9 d	6,7 d	9,1 c	7,6 d	10,6 c	$\hat{Y} = 23,13 - 5,39*\sqrt{(\text{dose})} + 0,46*(\text{dose})$	0,70
Ác. húmicos	90,9 a	75,7 a	84,6 a	88,9 a	96,8 a	$\hat{Y} = 106,16 - 10,34*\sqrt{(\text{dose})} + 1,09*(\text{dose})$	0,71

Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo critério de Scott-Knott a 5% de significância. * Significativo pelo teste de t (P < 0,05)

O fato de a eficácia de sulfentrazone ser altamente dependente do teor de matéria orgânica no solo é justificável, pois o controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (Wehtje et al., 1997). Reddy & Locke (1998) observaram maior sorção de sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, comparado ao solo em sistema convencional de cultivo, devido ao maior teor de carbono orgânico no plantio direto, o que poderia aumentar a permanência do herbicida no solo.

O mecanismo de sorção do sulfentrazone em colóides orgânicos ainda não foi detalhado, porém ele pode ser sorvido nestes por diversos mecanismos. Inicialmente, tem-se a alta densidade de sítios hidrofóbicos, aos quais a fração do sulfentrazone não-dissociada (comportamento não-iônico) pode se ligar. Segundo Martin-Neto et al. (1999), este seria o principal mecanismo envolvido na sorção do atrazine com substâncias húmicas.

O pH nas soluções de equilíbrio ajustado para 5,2 encontra-se na faixa do pKa dos ácidos húmicos (em torno de 4,8-5,2), favorecendo seu formato globular, com maior conteúdo de sítios hidrofóbicos (Senesi et al., 1996). Este pH também resulta num equilíbrio entre cargas positivas e negativas; como o sulfentrazone é um ácido fraco (pKa=6,56), nessas condições de pH ocorre protonação de parte de seus grupamentos (principalmente fenólicos e sulfônicos), resultando em um comportamento parcial catiônico (Grey et al., 2000), sendo seu grau de ionização (pH 5,2) de 4,2%. Nessa situação, haverá elevada atração entre as moléculas do sulfentrazone e os grupamentos dos ácidos húmicos que se encontram sem carga ou com cargas negativas.

A ocorrência ou não da protonação dependerá da natureza do herbicida em questão, refletida principalmente pelo seu pKa, e do poder de suprimento de prótons dos colóides húmicos. Ainda pode ocorrer, segundo Stevenson (1994), sorção pela protonação direta de atrazine no colóide orgânico quando ambos os grupamentos dos ácidos húmicos e a molécula de atrazine não estão dissociados.

O estudo da disposição de cargas e potenciais de carga relativa na molécula do sulfentrazone demonstrou a presença de cargas relativas ou região positiva e negativa, em condições de pH constante, indicando o potencial de adsorção aniônica ou catiônica do sulfentrazone no solo por forças de London Van Der Waals ou outra força de atração fraca (Grey et al., 2000).

A adsorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do pH do solo, sendo a sorção decrescente e a mobilidade crescente quando o pH está acima do pKa (Grey et al., 1997). Segundo Grey et al. (2000), o potencial negativo da molécula do sulfentrazone, que ocorre com pH acima do pKa, afeta a adsorção deste no solo. Entretanto, variações nas propriedades do solo, como o tipo de argila predominante e sua quantidade, influenciam o efeito da dependência do pH na adsorção aniônica do sulfentrazone ao solo (Grey et al., 1997) e a adsorção ocorre pela separação de cargas na molécula do herbicida.

Possivelmente a caulinita e os óxidos de ferro e alumínio (goethita, ferridrita, hematita e bauxita) demonstraram baixa sorção devido à baixa CTC e à baixa superfície específica apresentada por esses minerais (Shea & Weber, 1983; Stevenson, 1994; Procópio et al., 2001). Os valores de K_f para os substratos estudados foram de 12,958; 15,418; 7,529; 43,360; e 6,680, respectivamente para caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita (Tabela 4), sendo bem superiores aos valores de K_f observados para o sulfentrazone em diferentes solos (Grey et al., 1997; Reddy & Locke, 1998). No entanto, analisando a média das proporções de sorção do sulfentrazone ao substrato, em relação ao adicionado à solução, observam-se os valores de 7,73; 9,59; 11,79; 15,27; 17,69; e 87,39%, respectivamente para caulinita, ferridrita, goethita, bauxita, hematita e ácidos húmicos (Tabela 5).

Grey et al. (1997) observaram maior sorção do sulfentrazone em solo com maior teor de hematita e gibsitita (óxido de alumínio). Essa maior sorção de herbicidas aniônicos ao solo com alto teor de hematita e gibsitita foi previamente relatada para o chlorimuron e o imazaquin (Goetz et al., 1986, 1989).

Paula Neto (1999), estudando a influência de atributos de diferentes classes de solos (LVA, LV, LVdf e NV) na eficiência do sulfentrazone no controle da tiririca (*Cyperus rotundus*), observou que essa eficiência diminuiu com o aumento no teor de óxidos de ferro. Esse autor constatou que a eficiência do sulfentrazone no controle de tiririca foi inversamente proporcional à dos teores de óxido de ferro e que as variações de argila (24 a 64%) e matéria orgânica (1,2 a 7,8 dag kg⁻¹) dos solos estudados aparentemente não influenciaram a eficiência de controle. Rizzi (2003) observou maior sorção de sulfentrazone em solo com maior teor de óxidos de ferro e matéria orgânica.

Shea & Weber (1983), trabalhando com o herbicida fluridone, encontraram uma sorção cerca de dez vezes maior para a matéria orgânica saturada com H, em relação à caulinita. Semelhantemente, Procópio et al. (2001) observaram sorção do atrazine cerca

de dezessete vezes maior nos ácidos húmicos do que na caulinita. A falta de atração entre as formas moleculares e iônicas do herbicida por superfícies hidrofílicas foi o provável mecanismo responsável pela não-ocorrência de sorção do herbicida picloran pela caulinita, observada por Grover (1971), sendo também sugerido por Procópio et al. (2001), pela baixa adsorção do atrazine à caulinita.

Procópio et al. (2001), trabalhando com o atrazine, também observaram sorção baixa nos óxidos de ferro (goethita e ferridrita), quando comparada com a dos ácidos húmicos. Estudos de sorção realizados por Cox et al. (1998) indicaram que a sorção do inseticida imidacloprid é cerca de 300 vezes maior nos ácidos húmicos do que na ferridrita.

Como o pH utilizado na suspensão de equilíbrio foi de 5,2 e a superfície dos colóides atinge valores ao redor de duas unidades abaixo do pH da solução, valores estes menores que o PCZ destes óxidos ($\pm 7,0$), há tendência de ocorrer predominância de cargas positivas. Por ser o sulfentrazone um ácido fraco ($pK_a=6,56$), nessas condições de pH ocorre protonação de parte de seus grupamentos, resultando em um comportamento parcial catiônico, o que pode levar à repulsão de cargas, reduzindo a sorção (Borggaard & Streibig, 1988).

Dos principais constituintes da CTC de solos tropicais, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) são as que possuem menor contribuição na sorção do sulfentrazone; bauxita (óxido de alumínio), hematita (óxido de ferro cristalino) e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica) são os principais responsáveis pela sorção deste herbicida nos solos brasileiros.

A grande variabilidade desses solos quanto à constituição da fração argila e o teor e qualidade da matéria orgânica proporcionam as diferentes respostas do sulfentrazone quanto à sua sorção e dessorção, observadas na ineficiência de controle em certas condições ou mesmo no “carryover”, causando injúrias às culturas.

Segundo Procópio et al. (2001), a predominância de minerais de argila e óxidos/hidróxidos de ferro de baixa atividade pode prejudicar a capacidade de sorção dos compostos orgânicos do solo, ao contrário das pressuposições técnicas/práticas, que lhes atribuem elevada contribuição para sorção de herbicidas.

Desse modo, excluindo-se as propriedades físicas do solo, um modelo correto na determinação da dose dos herbicidas aplicados ao solo deveria incorporar variáveis como: teor e qualidade de matéria orgânica, seu grau de complexação com a fração

argila, qualidade dos minerais constituintes da fração argila e pH do solo. Sugere-se ainda que trabalhos dessa natureza sejam realizados com solos representativos de áreas onde o herbicida é comumente utilizado, separados por constituição da fração argila e faixa de pH, visando recomendações de uso mais precisas.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitiram as seguintes conclusões:

- A sorção do sulfentrazone nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita) e em substrato orgânico (ácidos húmicos) não pode ser explicada apenas pelo coeficiente de partição (K_d).
- As isotermas de sorção de Freundlich foram do tipo-L para os diferentes constituintes da fração argila do solo, com exceção da bauxita, que se enquadrou no tipo-C.
- Os valores de K_f para os substratos estudados foram de 12,958; 15,418; 7,529; 43,360, 6,680; e 1549,800, respectivamente para caulinita, goethita, ferridrita, hematita, bauxita e ácidos húmicos. E os valores de $1/n$ foram, respectivamente, de 0,611; 0,709; 0,876; 0,507; 1,090 e 0,742, nos substratos descritos.
- As médias das proporções de sorção do sulfentrazone aos substratos, em relação ao adicionado à solução, foram de 7,73; 9,59; 11,79; 15,27; 17,69; e 87,39%, respectivamente para caulinita, ferridrita, goethita, bauxita, hematita e ácidos húmicos.
- A sorção do sulfentrazone pelos ácidos húmicos foi de 35,7 a 232 vezes maior do que a encontrada para os demais substratos (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita), determinada pelo K_f .
- A sorção do sulfentrazone pelos ácidos húmicos foi de 4,9 a 11,3 vezes maior do que a encontrada nos demais substratos (caulinita, goethita, ferridrita, hematita e bauxita), determinada pela proporção de sorção do sulfentrazone em relação ao adicionado.
- Dentre os principais constituintes da CTC de solos tropicais estudados neste trabalho, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) foram as que menor contribuíram na sorção do sulfentrazone, e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica), hematita (óxido de ferro cristalino) e bauxita (óxidos de alumínio) foram os principais responsáveis pela sorção desse herbicida.

LITERATURA CITADA

- ALBRO, P. W. et al. Determination of the pKa values of metribuzin and three of its metabolites; a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. **J. Agric. Food Chem.**, v. 32, p. 212-217, 1984.
- ALBUQUERQUE, M. A. et al. Adsorção e dessorção de atrazine em Latossolo Roxo. **Rev. Ci. Funel**, v. 2, p. 51-58, 1999.
- BARROS, A. C.; ALBERTON, M. L.; LIMA, A. A. B. Eficácia e seletividade de misturas em tanque de herbicidas de pré-emergência, em plantio direto na cultura da soja. **Rev. Bras. Herb.**, v. 1, n. 3, p. 249-254, 2000.
- BORGGAARD, O. K.; STREIBIG, J. C. Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. **Weed Sci.**, v. 36, p. 530-534, 1988.
- CELIS, R. et al. Sorption of triazafluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p. 472-479, 1997.
- COX, L. et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 911-915, 1998.
- FMC Corp. **Boletim técnico do sulfentrazone**. Campinas: FMC Química do Brasil. 14 p. 1999.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.
- GOETZ, A. J. et al. Sorption and mobility of chlorimuron in Alabama soils. **Weed Sci.**, v. 37, p. 428-433, 1989.
- GOETZ, A. J. et al. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Sci.**, v. 34, p. 788-793, 1986.
- GREY, T. L. et al. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Sci.**, v. 48, p. 239-247, 2000.
- GREY, T. L. et al. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Sci.**, v. 45, p. 733-738, 1997.
- GREY, T. L. et al. Sorption and mobility of bentazon in Coastal Plain Soil. **Weed Sci.**, v. 44, p. 166-170, 1996.
- HANCOCK, S. S. Post-emergent activity of F6285 in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 63, 1994.

- HANCOCK, S. S. Weed spectrum of F6285 in soybeans. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 49, 1992.
- HUANG, P. M.; GROVER, R.; McKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soil. **Soil Sci.**, v. 138, p. 20-24, 1984.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, M.E.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopy study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 1867-1873, 1994.
- McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. p. 35-88.
- McGLAMERY, M. D.; SLIFE, F. W. The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature, and concentration. **Weeds**, v. 14, p. 237-239, 1966.
- MINERADORA CAOLINITA Caulin. **Informe técnico**. Ubá, 1989. 34 p.
- OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Tech.**, v. 14, p. 100-105, 2000.
- OHMES, G. A.; MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **J. AOAC Internat.**, v. 82, n. 5, p. 1214-1216, 1999.
- PAULA NETO, J. F. **Avaliação das possíveis influências de atributos de solos na eficiência do sulfentrazone no controle de tiririca (*Cyperus rotundus* L.)**. 1999. 80 f. Monografia (Trabalho de graduação em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1999.
- PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em constituintes organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.
- PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. **Pestic. Sci.**, v. 36, p. 283-286, 1992.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Sci.**, v. 46, p. 494-500. 1998.
- RIZZI, F. R. **Sorção de sulfentrazone em função da textura, matéria orgânica e umidade de solos**. 2003. 84 f. Tese (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrárias da UNESP, Campus de Botucatu, 2003.
- SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. pp. 1-34.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory – Preparation and characterization**. Weinheim: Verlagsgesells chat, 1991. 137 p.

SENESI, N. et al. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soi Sci. Soc. Am. J.**, v. 60, p. 1773-1780, 1996.

SHEA, P. S.; WEBER, J. B. Fluridone adsorption on mineral clays, organic matter, and modified Norfolk Soil. **Weed Sci.**, v. 31, p. 528-532, 1983.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.** 2.ed. New York: John Willey & Sons, 1994. 443 p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.** Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Am. Madison, WI, p. 1018-1020, 1996.

WALKER, R. H. F6285 applied postemergence in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 64, 1994.

WALKER, R. H.; RICHBURG, J. S.; JONES, R. E. F6285 efficacy as affected by rate and method of application. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 51, 1992.

WEHTJE, G.; WALKER, R. H.; GREY, T. L.; SPRATLIN, C. E. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 48, p. 224, 1997.

2. SORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS DO BRASIL

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a sorção e os potenciais de lixiviação do sulfentrazone em amostras de oito solos brasileiros, no intuito de contribuir para compreensão do destino desse herbicida no ambiente. Alíquotas de 10,0 mL das soluções (0,01 M CaCl₂) contendo 0,0; 5,5; 15,0; 30,0; 45,0; e 75,0 µg mL⁻¹ do sulfentrazone foram adicionadas aos substratos. O pH da solução foi ajustado para 5,2 ± 0,1. As concentrações do sulfentrazone sorvido foram determinadas por cromatografia líquida (HPLC). O coeficiente de GUS foi utilizado para estimar o potencial de lixiviação, calculando-se os valores de meia-vida, a partir dos quais os produtos seriam classificados como lixiviadores. Os valores de K_d, K_{oc}, K_f, K_{foc} e S_s (S_s - proporção do sulfentrazone adicionado que foi sorvido ao substrato) correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico (CO) e a CTC do solo. As isotermas de sorção de Freundlich foram do tipo-L. A variável mais coerente para ranquear os solos quanto à capacidade de sorção do sulfentrazone foi a proporção do sulfentrazone sorvido em relação à concentração inicial (S_s), sendo a ordem decrescente da sorção a seguinte: ORG-VN (35,81%) > LR-SL (24,51%) > ARG-PD (22,84%) > LVE-SSP (20,77%) > ARG-PC (18,61%) > LVA-JP (16,68%) > LVA-CP (16,18%) > LR-CP (16,05%). A avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que o sulfentrazone pode ser considerado lixiviador, intermediário ou não-lixiviador, dependendo do solo considerado.

Palavras-chave: herbicida, isotermas de Freundlich, interação herbicida-solo, matéria orgânica, solos tropicais.

SORPTION AND POTENTIAL LEACHING OF SULFENTRAZONE IN BRAZILIAN SOILS

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the sorption and potentials of sulfentrazone leaching in samples of eight Brazilian soils in order to contribute to the understanding of the herbicide destiny in environment. The sulfentrazone used in this research was 91.02% pure. Solutions of CaCl_2 0.01M (10 mL) containing 0.0; 5.5; 15.0; 30.0; 45.0 and 75.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ sulfentrazone were added to the substrata. The pH of the solution was adjusted to 5.2 ± 0.1 . The concentrations of the sorbed sulfentrazone were determined by liquid chromatography (HPLC). The GUS coefficient was used to estimate the leaching potential, by calculating the half-life values from which the products would be classified as leachers. The values of K_d , K_{oc} , K_f , K_{foc} and S_s (S_s - proportion of the added sulfentrazone that was sorbed into substratum) were significantly correlated with organic carbon content (OC) and CTC of the soil. The Freundlich sorption isotherms were L-type. The more coherent variable to ranking the soils for sulfentrazone sorption capacity was the proportion of the sulfentrazone sorbed in relation to the initial concentration (S_s); the decreasing sorption order was the following: ORG-VN (35.81%)> LR-SL (24.51%)> ARG-PD (22.84%)> LVE-SSP (20.77%)> ARG-PC (18.61%)> LVA-JP (16.68%)> LVA-CP (16.18%)> LR-CP (16.05%). The evaluation of the leaching potential showed that sulfentrazone may be considered as a leacher, intermediate, or non-leacher depending on the considered soil.

Keywords: herbicide, Freundlich isotherms, herbicide-soil interaction, organic matter, tropical soils.

INTRODUÇÃO

Assim que o herbicida é aplicado ao solo, dá-se início ao processo de redistribuição e degradação, o qual só tem fim quando todo o herbicida é transformado em outros compostos. Esse processo pode ser curto, como em moléculas simples e

não-persistentes, ou perdurar por meses ou anos, em moléculas mais persistentes (Clay, 1993). O processo de redistribuição é dinâmico e depende das propriedades do herbicida, como: formulação, pressão de vapor e pKa, interação com o solo, como Kd, K_{oc} , K_f e K_{foc} , condições climáticas, vegetação e cobertura do solo, propriedades físico-química do solo e manejo da área.

Os fatores que influenciam o destino do herbicida e sua redistribuição são a volatilização, a fotodegradação, a absorção pelas plantas, a complexação com outras moléculas, a sorção, a dessorção, a degradação, a lixiviação para o lençol freático, ou mesmo outro destino.

A taxa de dissipação do herbicida no solo influencia o controle de plantas daninhas e sua persistência no ambiente (Wehtje et al., 1997). A persistência de herbicidas aplicados ao solo e o potencial risco de toxidez nas culturas subsequentes, “carryover”, são afetados pelos fatores que influenciam a redistribuição, como a textura do solo, as condições ambientais e o sistema de manejo (Walsh et al., 1993; Isensee & Sadeghi, 1994; Brown et al., 1996; Reddy & Locke, 1998; Ohmes et al., 2000).

O potencial de contaminação do lençol freático por um composto orgânico, tal como um pesticida, depende de sua mobilidade. Avaliações da mobilidade de um pesticida podem envolver aproximações diretas ou indiretas. A primeira envolve a aplicação desses compostos no campo ou em colunas de solo, a coleta de amostras no perfil do solo *in situ* e a análise destas através de rotinas analíticas, as quais envolvem procedimentos trabalhosos e demorados, além de serem de alto custo. As estimativas indiretas baseiam-se na medida de um parâmetro indicador, que é usado no cálculo de índices para ranqueamento relativo da mobilidade.

A retenção refere-se à habilidade do solo em reter um pesticida ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. Dessa forma, refere-se principalmente ao processo de sorção, mas também inclui absorção na matriz e na fração biológica do solo, plantas e microrganismos. A retenção controla e, por sua vez, é controlada por processos de transformação química e biológica, que afetam de maneira pronunciada o transporte de pesticidas para a atmosfera e para o meio aquático, tanto superficial quanto subterrâneo. Conseqüentemente, a retenção também é o fator primário que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo.

Como boa parte das aplicações é feita diretamente no solo, tanto a eficiência no controle de plantas daninhas quanto o destino final no ambiente são controlados pelo

modo com que essas moléculas se comportam neste. A sorção é um dos principais processos que regulam a lixiviação de herbicidas e vem sendo extensamente caracterizada em solos provenientes de clima temperado. No entanto, solos tropicais, química e fisicamente distintos, têm recebido muito pouca atenção na literatura.

A argila e a matéria orgânica são os componentes do solo com maior influência na sorção de herbicidas quando as moléculas são cátions ou contêm componentes catiônicos. A sorção de moléculas aniônicas pelo solo é grandemente influenciada por componentes deste que possuem sua carga dependente do pH, i.e., a argila caulinita e minerais como gibsite, goethita e hematita. Esses minerais contêm hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, que não possuem carga permanente (Albro et al., 1984; McBride, 1989; Schulze, 1989).

Sulfentrazone, [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida], é um herbicida do grupo químico dos ariltriazolinonas, registrado para o controle de plantas daninhas nas culturas de eucalipto, cana-de-açúcar, café, citros e soja. Sua atividade foi demonstrada quando aplicado na pré-semeadura ou pré-emergência (Walker et al., 1992; Barros et al., 2000), ou em pós-emergência (Hancock, 1994; Walker, 1994), controlando numerosas espécies dicotiledôneas e certas monocotiledôneas (Hancock, 1992). A degradação microbiana é considerada o método primário de dissipação no solo; sua meia-vida varia de 110 a 280 dias, dependendo das condições climáticas e do solo (FMC corp., 1999).

A sorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo, do pH e do manejo do solo (Reddy & Locke, 1998); a primeira decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima do pKa (Grey et al., 1997). A eficácia do sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, do pH e da umidade no solo. A eficiência desse herbicida no controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores de matéria orgânica, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (Wehtje et al., 1997). Segundo Ohmes et al. (2000), a dissipação do sulfentrazone está diretamente relacionada com a disponibilidade de água (precipitação). Esta pode melhorar as condições de degradação da molécula ou mesmo lixiviá-la em profundidade no solo.

A dissipação do sulfentrazone no solo é normalmente lenta, caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo (Ohmes et al., 2000). Reddy & Locke, (1998) observaram maior sorção de sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, comparado àquele em sistema convencional de cultivo, devido ao maior teor de

carbono orgânico no plantio direto, o que poderia aumentar a permanência do herbicida no solo. Grey et al. (1997) constataram maior sorção do sulfentrazone em solo com maior teor de hematita e gibsitita.

Apesar da grande utilização do sulfentrazone na agricultura, não existem parâmetros para definir com precisão a dose a ser aplicada em diferentes solos. Normalmente, essas recomendações são realizadas tomando-se por base observações empíricas, baseadas no teor de argila e matéria orgânica total, deixando de lado outros parâmetros importantes na sorção do herbicida aplicado no solo, como a qualidade do material orgânico presente no solo (Dunigan & McIntosh, 1971; Pusino et al., 1992; Chorover et al., 1999), os minerais predominantes na constituição da fração argila do solo (Loux et al., 1989; Grey et al., 1997; Cox et al., 1998), os cátions saturando o complexo de troca (Loux et al., 1989; Pusino et al., 1992; Grey et al., 2000) e o pH do solo (Skipper et al., 1978; Grey et al., 1997).

Em condições tropicais onde os solos são altamente intemperizados, predominam óxidos e hidróxidos de Fe e Al e argilas silicatadas 1:1, de baixa reatividade (caulinita); conseqüentemente, a matéria orgânica é o principal contribuinte para a CTC desses solos.

Objetivou-se neste trabalho determinar os coeficientes de partição, a proporção de sorção e, também, os potenciais de lixiviação do sulfentrazone em amostras de oito solos brasileiros, no intuito de contribuir para a compreensão do destino desse herbicida no ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solo (0-20 cm) foram coletadas em seis localidades diferentes e secas ao ar; a fração menor que 2 mm foi caracterizada física e quimicamente (Tabela 1), constituindo-se em oito tipos de solo, sendo: Argissolo – plantio convencional (ARG-PC) e Argissolo – plantio direto (ARG-PD), Viçosa-MG; Latossolo Vermelho-Escuro (LVE-SSP), São Sebastião do Paraíso-MG; Latossolo Roxo (LR-SL), Sete Lagoas-MG; Latossolo Roxo (LR-CP) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-CP), Capinópolis-MG; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-JP), João Pinheiro-MG; e Solo Turfosso (ORG-VN), Venda Nova-ES. O argissolo foi coletado em uma área de pivô central, sendo parte dela conduzida no sistema de plantio direto há cinco anos, e o

restante sob sistema convencional de cultivo, com a sucessão de culturas milho-feijão (verão – inverno).

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos estudados

Análise granulométrica					
Solo avaliado	Argila	Silte	Areia		
			Fina	Grossa	
(dag kg ⁻¹)					
Argissolo - Plantio convencional (ARG-PC)	45	11	15	29	
Argissolo – Plantio direto (ARG-PD)	55	19	10	16	
Latossolo Vermelho Escuro (LVE-SSP)	49	8	39	4	
Latossolo Roxo (LR-SL)	81	5	5	9	
Latossolo Roxo (LR-CP)	37	24	20	19	
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-JP)	28	7	29	36	
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-CP)	23	4	32	41	
Solo Turfosso (ORG-VN)	22	16	21	41	

Análise química					
Classe textural	P-rem	t	T	CO	pH
	(mg L ⁻¹)	(cmol _c dm ⁻³)		(dag kg ⁻¹)	(H ₂ O)
Argila	26,1	3,32	8,28	1,56	5,40
Argila	28,4	4,05	9,00	2,00	5,60
Argila	12,3	0,87	7,55	1,46	4,87
Muito-Argilosa	20,7	4,53	15,65	4,28	5,10
Franco-Argilosa	27,7	8,45	10,23	1,49	7,36
Franco Argilo-Arenosa	24,5	0,36	4,41	1,08	5,26
Franco Argilo-Arenosa	32,6	2,02	5,79	1,05	5,00
Franco Argila Arenosa	13,8	8,12	31,33	10,24	4,60

* Análises realizadas nos Laboratórios de Análises Físicas e Químicas de Solo do Departamento de Solos da UFV, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997). Matéria orgânica = CO * 1,724. No estudo da sorção do sulfentrazone, o pH foi corrigido para 5,2 ± 0,2.

Os substratos utilizados nos estudos de sorção do sulfentrazone são descritos na Tabela 2. O padrão do sulfentrazone utilizado neste trabalho, fornecido pela FMC do Brasil, possuía 91,02% de pureza. Na Tabela 3 estão apresentadas suas características físico-químicas.

Nos estudos de sorção utilizou-se uma solução-estoque do sulfentrazone (1.000 µg mL⁻¹) preparada a partir do padrão diluído em metanol. Esta solução-padrão foi diluída com solução 0,01 M CaCl₂, para obtenção de soluções contendo 0,0; 5,5; 15,0; 30,0; 45,0; e 75,0 µg mL⁻¹ do sulfentrazone (Reddy & Locke, 1998). A seguir, uma alíquota de 10,0 mL de cada uma dessas soluções foi adicionada aos tratamentos

(substratos) previamente preparados. O pH da solução foi ajustado para $5,2 \pm 0,1$, utilizando-se HCl ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabela 2 - Descrição dos tratamentos utilizados como substratos para o estudo de sorção do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros

Substrato	Quantidade (mg)
Argissolo – Plantio convencional (ARG-PC) – Viçosa, MG	1.000
Argissolo – Plantio direto (ARG-PD) – Viçosa, MG	1.000
Latossolo Vermelho-Escuro (LVE-SSP) – S. S. do Paraíso, MG	1.000
Latossolo Roxo (LR-SL) – Sete Lagoas, MG	1.000
Latossolo Roxo (LR-CP) – Capinópolis, MG	1.000
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-JP) – João Pinheiro, MG	1.000
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-CP) – Capinópolis, MG	1.000
Solo Turfosso (ORG-VN) – Venda Nova, ES	1.000

Tabela 3 - Características físico-químicas da molécula de sulfentrazone

Peso Molecular	Solubilidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)			Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	pKa	Densidade (g cm^{-3} a 20 °C)
	pH 6,0	pH 7,0	pH 7,5			
387,2	110	780	1600	$1,0 \times 10^{-9}$	6,56	1,66
Grupo químico	Ponto de fusão		Coeficiente de partição (Kow)		pH produto técnico	
Aril-triazolinonas	120-122 °C		9,8 (pH 7,0)		4,78	

Fonte: Grey et al. (1997, 2000), FMC Corp. (1999).

O sulfentrazone é um ácido fraco, com características de compostos aniônicos, sofrendo ionização em solução aquosa, em função do seu pK e do índice pH do meio. Seu $\text{pK}_{(21^\circ\text{C})}$ é de 6,56. Assim, optou-se por padronizar o pH da solução das matrizes para 5,2, e a porcentagem de ionização da molécula de ácidos fracos em solução aquosa, em função do seu índice de pH e seu pK, foi de 4,2%, determinada pela fórmula:

$$\% \text{ de ionização} = 100 / (1 + \text{antilog}_{10}(\text{pK} - \text{pH}))$$

Para extração do sulfentrazone não sorvido pelos colóides, cada solução mais os substratos foram acondicionados em frascos de vidro e colocados sob agitação horizontal à temperatura de $24 \pm 2^\circ\text{C}$, por 48 h, até atingir sorção completa do herbicida, sendo após centrifugados a 650xg por 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana de 0,45 μm de poro e posteriormente analisado por

método analítico, para determinação das concentrações do sulfentrazone nas amostras. A quantificação do sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência com coluna C₁₈ e a detecção por espectrofotometria em ultravioleta foram feitas segundo técnica descrita por Ohmes & Mueller (1999), com algumas modificações. A fase móvel foi constituída por acetonitrila:água (60:40), com razão de fluxo de 1,0 mL min.⁻¹ e comprimento de onda de 214 nm. O cromatograma do extrato do herbicida em metanol pode ser observado na Figura 1. A resposta do detector em função da concentração mostrou linearidade entre 0,1 e 100 µg mL⁻¹ (Figura 2).

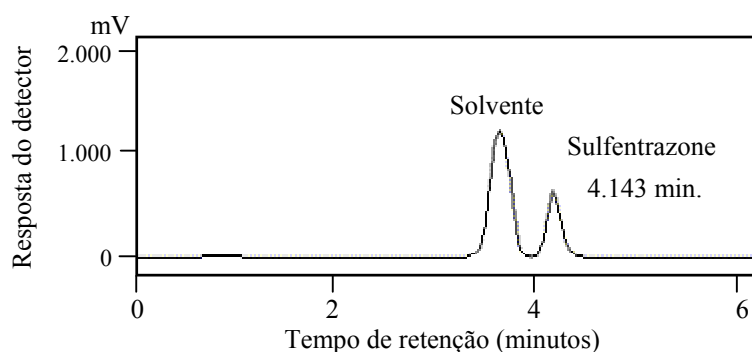


Figura 1 - Cromatograma do extrato do herbicida sulfentrazone em metanol.

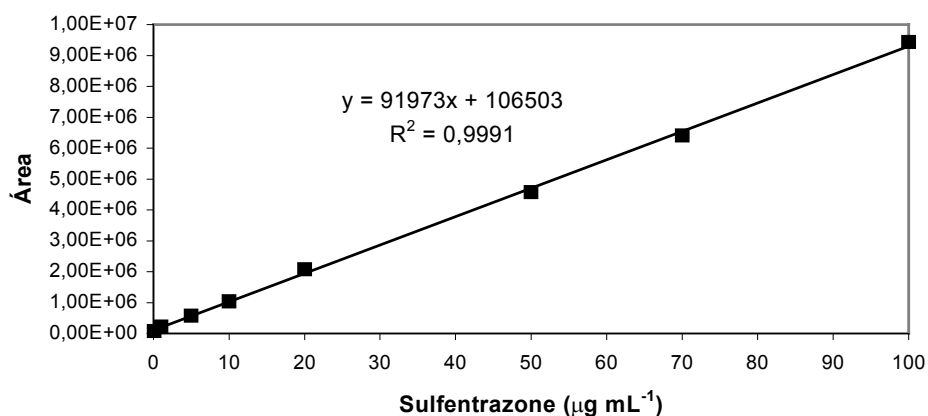


Figura 2 - Curva das concentrações de sulfentrazone, utilizadas na determinação da curva-padrão por cromatografia líquida (HPLC).

O sulfentrazone foi quantificado comparando-se as áreas dos picos das amostras dos cromatogramas com a curva de calibração na determinação da concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o substrato (µg mL⁻¹) (Figura 2). A quantificação do sulfentrazone que ficou na solução em equilíbrio com o substrato foi

obtida pela equação $x/m = v/m (C_p - C_e)$, em que: x/m = quantidade do sulfentrazone sorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); v = volume da solução do sulfentrazone adicionado (mL); m = massa de substrato (g); C_p = concentração do sulfentrazone na solução padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$); e C_e = concentração do sulfentrazone na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$). Já a determinação da quantidade que ficou sorvida no solo foi feita pela diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade do sulfentrazone remanescente em equilíbrio na solução.

O coeficiente de partição, K_d , foi determinado para cada combinação solo vs. concentração do sulfentrazone adicionado ao substrato, sendo definido pela relação: $K_d = C_s / C_w$, em que K_d é o coeficiente de partição solo-água (L kg^{-1}) e C_s e C_w representam, respectivamente, as concentrações de herbicida sorvido ao solo ($\mu\text{g g}^{-1}$) e que permanecem em solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$), após o período de equilíbrio. A normalização para o teor de carbono orgânico é feita com a relação: $K_{oc} = (100 \cdot K_d) / f_{oc}$, em que K_{oc} representa o coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (L kg^{-1}) e f_{oc} indica o teor (dag kg^{-1}) desse carbono. Os valores de K_d são inerentes à combinação das características químicas e físicas do solo e do herbicida em questão. Considera-se que o K_{oc} , por sua vez, permite a comparação da sorção entre diferentes solos.

No entanto, o K_d , às vezes, não é suficientemente exato para descrever a sorção de um herbicida em uma faixa de concentrações. As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas. Para determinação de uma isoterma, é necessário estabelecer o K_d em diferentes concentrações iniciais do herbicida em solução.

Para interpretação do estudo da sorção do sulfentrazone em diferentes concentrações utilizou-se a equação de Freundlich, que estabelece a correlação entre a quantidade de herbicida adsorvido e a quantidade em solução. A partir da concentração de equilíbrio (C_e) e da quantidade sorvida (x/m), determinadas experimentalmente, foram ajustadas as isotermas de sorção de Freundlich, utilizando-se a equação $x/m = K_f \cdot C_e^{1/n}$, em que: K_f = coeficiente de sorção; e $1/n$ = índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma. Quando $n = 1$, a sorção será linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio; conseqüentemente, K_d e K_f se equivalem. Entretanto, quando n se desvia da unidade, o K_d torna-se específico para a concentração na qual ele foi determinado, e K_f torna-se o coeficiente mais adequado para descrever a sorção do herbicida. Semelhantemente ao K_d , o K_f pode ser

normalizado para o teor de carbono orgânico, pela seguinte relação: $K_{foc} = (100 * K_f) / f_{oc}$, em que K_{foc} representa o coeficiente de sorção de Freundlich normalizado para o teor de carbono orgânico do solo ($L \text{ kg}^{-1}$) e f_{oc} indica o teor (dag dg^{-1}) desse carbono.

Os valores de K_f são inerentes à combinação das características químicas e físicas do solo e do herbicida em questão. Considera-se que o K_{foc} , por sua vez, permite a comparação da sorção entre diferentes solos, sendo o índice mais utilizado em métodos de classificação da mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo. Esse tipo de normalização de K_f é especialmente importante no caso dos herbicidas que têm sua sorção diretamente influenciada pela matéria orgânica, como para o sulfentrazone (dados não publicados).

Para melhor visualização prática da sorção do sulfentrazone nos substratos, calculou-se a proporção do herbicida sorvido em relação ao adicionado (S_S). Utilizou-se a equação $S_S = (100 * x/m * m) / (C_p * v)$, em que: S_S = proporção do herbicida sorvido em relação ao adicionado (%); x/m = quantidade do sulfentrazone sorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); m = massa de substrato (g); C_p = concentração do sulfentrazone na solução-padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$); e v = volume da solução do sulfentrazone adicionado (mL).

O ranqueamento do sulfentrazone quanto ao seu potencial de lixiviação foi realizado utilizando-se o índice proposto por Gustafson (1989): $GUS = \log t_{1/2} * (4 - \log K_{foc})$, em que GUS representa um índice adimensional, $t_{1/2}$ representa a meia-vida do herbicida no solo, em dias, e K_{foc} representa o coeficiente de sorção de Freundlich normalizado para o teor de carbono orgânico do solo. Herbicidas com $GUS < 1,8$ são considerados não-lixiviadores, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviadores. Aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados intermediários.

Quanto à análise estatística dos dados, os oito solos e as cinco concentrações do sulfentrazone foram combinados num esquema fatorial, com três repetições, em um delineamento inteiramente casualizado. Os valores de K_d , K_{oc} e da proporção da sorção (S_S) foram submetidos à análise de variância, para determinar se havia diferenças significativas entre as concentrações, dentro de cada solo, e entre solos, dentro de cada concentração; independentemente da interação, os fatores foram desdobrados. Comparações entre médias dos coeficientes para os substratos foram feitas pelo critério de Scott-Knott; já as concentrações foram estudadas por análise de regressão. Foi estimado o coeficiente de correlação de Pearson entre os coeficientes de sorção e as propriedades dos solos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da sorção do sulfentrazone nos oito solos brasileiros não foi claramente explicado pelo uso de coeficiente de partição (Kd), uma vez que este diferiu nas concentrações do herbicida (Tabela 4). O valor do Kd tem a tendência de diminuir nas concentrações crescentes do herbicida, semelhantemente ao observado por Grey et al. (1997).

Considerando a concentração do sulfentrazone de $5,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, a ordem decrescente da capacidade sortiva dos solos estudados, ranqueada pelo Kd, foi a seguinte: ORG-VN > LVE-SSP > LVA-CP > LR-SL > ARG-PD > LR-CP > LVA-JP > ARG-PC (Tabela 4).

Analisando apenas o Argissolo quando submetido aos sistemas de plantio direto (ARG-PD) (2,0% de CO) e convencional (ARG-PC) (1,56% de CO), observa-se nitidamente o efeito da matéria orgânica na sorção do sulfentrazone, uma vez que os solos possuem a mesma constituição da fração argila. Semelhantemente, Reddy & Locke (1998) constataram maior sorção de sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, comparado ao solo em sistema convencional, devido ao maior teor de carbono orgânico no plantio direto. Em outros trabalhos (capítulo 1), foi observada sorção média de 87,39% do sulfentrazone presente na solução inicial, indicando assim o importante papel da matéria orgânica do solo na sorção desse herbicida.

Tabela 4 - Médias estimadas dos coeficientes de partição (Kd) do sulfentrazone nas diferentes concentrações a pH 5,2, nos solos estudados

Solo	Concentrações de sulfentrazone ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					Equação de Regressão	R ²
	5,5	15	30	45	75		
ARG-PC	2,60 c	3,31 b	2,36 c	2,05 b	1,35 b	$\hat{Y} = 3,13 - 0,02*(\text{dose})$	0,79
ARG-PD	4,17 b	4,12 b	2,41 c	2,44 b	2,12 b	$\hat{Y} = 4,82 - 0,09*(\text{dose}) + 0,0007*(\text{dose})^2$	0,89
LVE-SSP	5,05 b	2,14 c	2,04 c	2,39 b	2,03 b	$\hat{Y} = 8,58 - 2,03*\sqrt{(\text{dose})} + 0,15*(\text{dose})$	0,80
LR-SL	4,19 b	3,60 b	3,09 b	3,33 b	2,41 b	$\hat{Y} = 4,08 - 0,02*(\text{dose})$	0,86
LR-CP	3,81 b	1,88 c	1,64 c	1,08 c	1,59 b	$\hat{Y} = 7,13 - 1,78*\sqrt{(\text{dose})} + 0,13*(\text{dose})$	0,95
LVA-JP	3,01 c	1,79 c	1,48 c	1,92 b	1,93 b	$\hat{Y} = 4,93 - 1,08*\sqrt{(\text{dose})} + 0,09*(\text{dose})$	0,82
LVA-CP	4,95 b	2,04 c	1,44 c	0,98 c	1,04 b	$\hat{Y} = 9,56 - 2,47*\sqrt{(\text{dose})} + 0,17*(\text{dose})$	0,96
ORG-VN	8,46 a	5,65 a	4,30 a	5,93 a	4,40 a	$\hat{Y} = 12,22 - 2,11*\sqrt{(\text{dose})} + 0,15*(\text{dose})$	0,74

Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo critério de Scott-Knott a 5% de significância. * Significativo pelo teste de t (P < 0,05).

A ordem de grandeza dos valores de K_d obtidos nos solos brasileiros foi cerca de dez vezes superior à obtida para o sulfentrazone em solos em regiões temperada (Grey et al., 1997), mesmo estes possuindo de 6 a 30% de argila e de 1,0 a 3,1% de matéria orgânica. Entretanto, foram semelhantes aos observados por Reddy & Locke (1998), também em condições temperadas.

O coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico K_{oc} também não foi adequado para representar a sorção do sulfentrazone nos solos estudados, uma vez que diferiu nas concentrações do herbicida (Tabela 5). Quando se analisa a sorção por meio do K_{oc} , observa-se que o ORG-VN e o LR-SL possuem os menores valores, em razão do seu elevado teor de carbono orgânico.

Rizzi (2003) observou maior biodisponibilidade do sulfentrazone na solução do solo PVAd (textura arenosa), diferindo significativamente dos solos LVdf (textura argilosa) e LVd (textura média). Os solos de textura média e argilosa apresentaram maior valor de K_d do que o de textura arenosa. O valor de K_d foi de 0,51 a 1,79, para solo da camada de 0-20 cm de profundidade, e o de K_{oc} foi de 51,59 a 134,14 para os solos estudados por Rizzi (2003). Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos valores de K_d do presente trabalho. De acordo com os estudos de partição solo/água realizados pela EPA (1997), o sulfentrazone apresenta, em média, índices de K_d menores que 1 e K_{oc} médio de 43.

As correlações de K_d , K_{oc} , S_s , K_f e K_{foc} com as propriedades físico-químicas dos solos podem ser observadas na Tabela 6. No caso dos solos tropicais, altamente intemperizados, onde a fração argila é predominantemente composta por argilas silicatadas de baixa atividade e oxídicas, a maior parte da CTC se deve à matéria orgânica do solo, o que explica a simultaneidade de significância para as correlações de K_d , K_{oc} e S_s com T e CO, semelhantemente ao observado por Oliveira JR. (1998), estudando o comportamento de vários herbicidas em solos brasileiros.

As equações simples de regressão de K_d em função de CO podem ser observadas na Figura 3; a regressão de K_{oc} em função de T (CTC), na Figura 4; e a regressão de S_s em função de CO, na Figura 5. A relação entre sorção (K_d e S_s) e matéria orgânica do solo permitiu o ajuste de equações de regressão de K_d e S_s em função de CO, com alto grau de ajustamento ($r^2 \geq 0,92$). A resposta de incremento da sorção é linear em função de maiores teores de CO no solo. A resposta de K_{oc} em função da CTC do solo é inversamente proporcional, ou seja, maiores valores de K_{oc} são observados em solos com menor CTC.

Tabela 5 - Médias estimadas dos coeficientes de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (Koc) do sulfentrazone nas diferentes concentrações a pH 5,2, nos solos estudados

Solo	Concentrações de sulfentrazone ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					Equação de Regressão	R ²
	5,5	15	30	45	75		
ARG-PC	166,9 d	212,0 a	151,1 A	131,3 a	86,3 b	$\hat{Y} = 200,64 - 1,50*(\text{dose})$	0,79
ARG-PD	208,7 d	206,2 a	120,7 A	122,4 a	106,2 b	$\hat{Y} = 241,57 - 4,38*(\text{dose}) + 0,03*(\text{dose})^2$	0,89
LVE-SSP	345,5 b	146,6 a	139,8 a	163,2 a	138,9 a	$\hat{Y} = 587,24 - 139,04*\sqrt{(\text{dose})} + 10,33*(\text{dose})$	0,80
LR-SL	97,9 e	84,3 c	72,3 b	77,9 b	56,3 c	$\hat{Y} = 95,45 - 0,52*(\text{dose})$	0,86
LR-CP	256,8 c	126,8 b	110,7 a	72,9 b	107,1 b	$\hat{Y} = 480,19 - 119,66*\sqrt{(\text{dose})} + 8,87*(\text{dose})$	0,95
LVA-JP	279,3 c	166,2 a	137,5 a	178,3 a	178,4 a	$\hat{Y} = 457,27 - 100,19*\sqrt{(\text{dose})} + 8,00*(\text{dose})$	0,82
LVA-CP	471,1 a	194,3 a	137,4 a	93,2 b	98,7 b	$\hat{Y} = 910,19 - 235,56*\sqrt{(\text{dose})} + 16,53*(\text{dose})$	0,96
ORG-VN	82,6 e	55,2 c	42,0 b	57,9 b	42,9 c	$\hat{Y} = 119,42 - 20,61*\sqrt{(\text{dose})} + 1,42*(\text{dose})$	0,74

Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo critério de Scott-Knott a 5% de significância. * Significativo pelo teste de t ($P < 0,05$).

Tabela 6 - Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis Kd, Koc, Ss, Kf e Kfoc e propriedades físico-químicas dos solos. Os valores entre parênteses correspondem à probabilidade (P)

Variável avaliada	Argila	Silte	Areia	T	T	CO	pH (H ₂ O)	P-rem (mg L ⁻¹)
	(dag kg ⁻¹)			(cmol _c dm ⁻³)		(dag kg ⁻¹)		
Kd (L kg ⁻¹)	-0,054	0,172	-0,009	0,516	0,955(**)	0,973(**)	-0,484	-0,634
K _{oc} (L kg ⁻¹)	-0,278	-0,294	0,378	-0,761	-0,896(*)	-0,855(*)	0,075	0,428
S _s (%)	0,034	0,157	-0,090	0,489	0,938(**)	0,957(**)	-0,497	-0,653
Kf (L kg ⁻¹)	-0,416	0,039	0,395	0,348	0,543	0,547	-0,351	-0,078
K _{foc} (L kg ⁻¹)	-0,403	-0,302	0,504	-0,409	-0,583	-0,570	0,037	0,577

* Probabilidade de 5% ** Probabilidade de 1%.

Segundo Oliveira Jr. (1998), de modo geral, os herbicidas ácidos fracos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas bases fracos (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos. Quanto à correlação da sorção (Kd) em função do teor de CO do solo, o autor observou maior resposta no incremento da sorção nos maiores teores de CO para os herbicidas bases fracos e não-iônicos.

A isoterma de sorção do sulfentrazone nos diferentes solos estudados foi ajustada adequadamente à equação de Freundlich (Figura 6), como observado por Grey et al. (1997) e Reddy & Locke (1998) na sorção do sulfentrazone em diferentes solos.

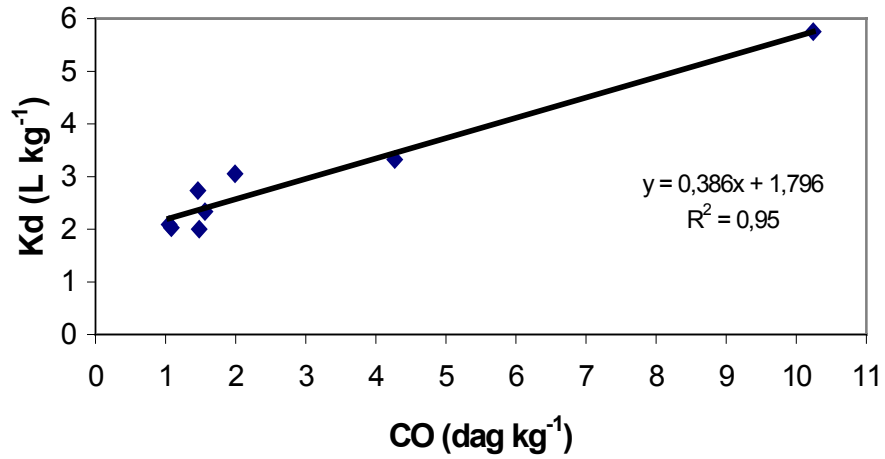


Figura 3 - Relação entre o coeficiente de partição (K_d) do herbicida sulfentrazone e o teor de carbono orgânico do solo.

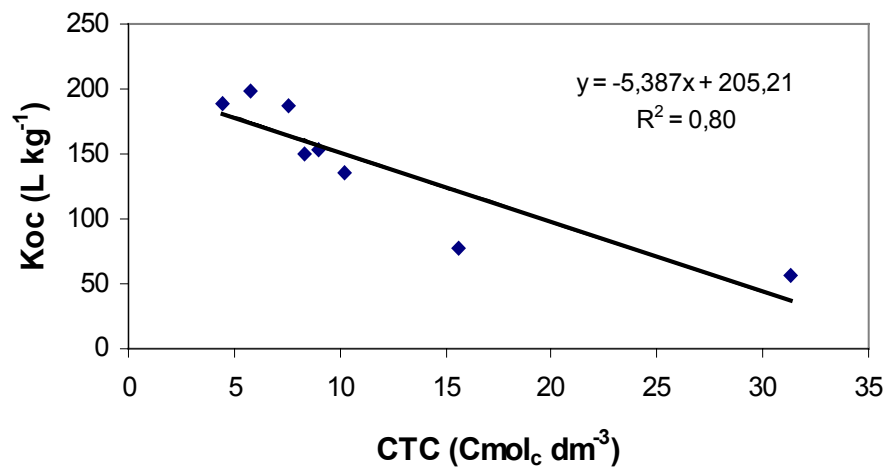


Figura 4 - Relação entre o coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) e a CTC do solo.

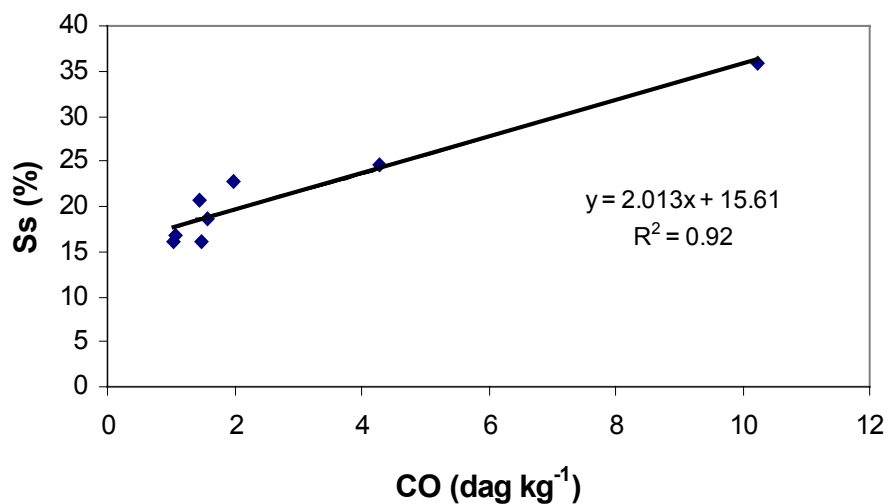


Figura 5 - Relação entre a proporção de herbicida sulfentrazone sorvido em relação ao adicionado (S_s) e o teor de carbono orgânico do solo.

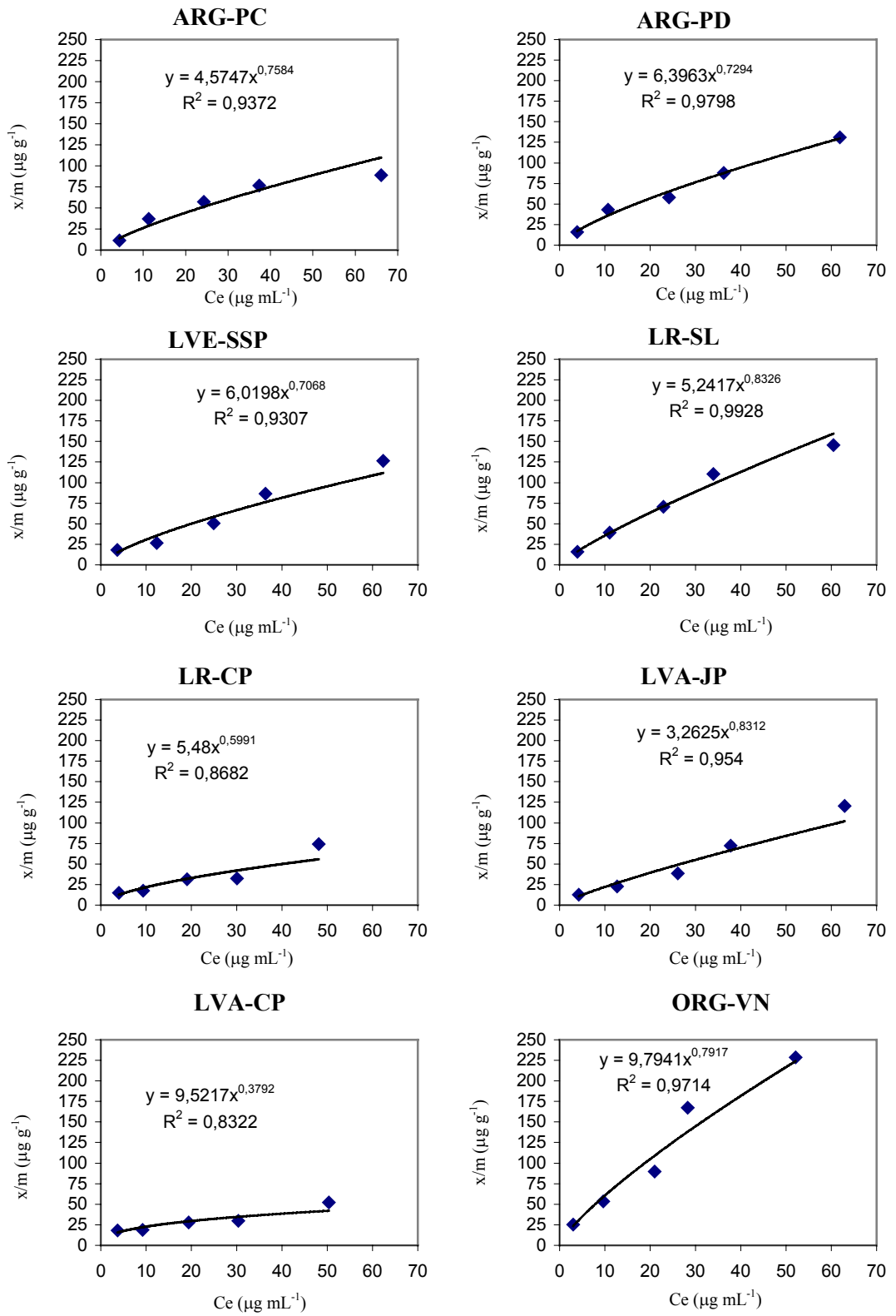


Figura 6 - Isotermas de sorção do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros a pH 5,2.

As isotermas de sorção do sulfentrazone para os diferentes solos foram do tipo-L (Figura 6), de acordo com a classificação proposta por Giles et al. (1960), semelhantemente aos resultados observados por Grey et al. (1997). Isotermas de sorção do tipo-L, também encontradas por Goetz et al. (1986, 1989), Grey et al. (1996, 1997), Celis et al. (1997), Reddy & Locke (1998) e Albuquerque et al. (1999), indica diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida.

Os coeficientes de Freundlich determinados, K_f e $1/n$, bem como os coeficientes de determinação (R^2) e o K_{foc} , estão apresentados na Tabela 7. Verifica-se que a equação de Freundlich ajusta-se adequadamente para descrever a sorção do sulfentrazone para todos os solos cujos coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,832 a 0,993. Observa-se nesta tabela que a sorção do sulfentrazone pelos solos LVA-CP e ORG-VN é cerca de duas vezes superior à sorção nos demais solos. O coeficiente de Freundlich, K_f , variou de 3,263 a 9,794, e o valor de $1/n$, de 0,379 a 0,833, nos solos estudados (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores das constantes de Freundlich (K_f e K_{foc}) e do índice de intensidade da sorção ($1/n$) do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros a pH 5,2

Substrato	K_f^a	K_{foc}	$1/n^{1/}$	$R^2^{2/}$
	L kg ⁻¹			
Argissolo – plantio convencional (ARG-PC)	4,575	293,27	0,758	0,937
Argissolo – plantio direto (ARG-PD)	6,396	320,60	0,729	0,980
Latossolo Vermelho-Escuro (LVE-SSP)	6,020	411,76	0,707	0,931
Latossolo Roxo (LR-SL)	5,242	122,62	0,833	0,993
Latossolo Roxo (LR-CP)	5,480	369,02	0,599	0,868
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-JP)	3,263	302,41	0,831	0,954
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-CP)	9,522	906,86	0,379	0,832
Solo Turfosso (ORG-VN)	9,794	95,66	0,792	0,971

^{1/} valores dos coeficientes de Freundlich.

^{2/} coeficientes de determinação da isoterma de Freundlich.

O coeficiente de Freundlich não deve ser utilizado isoladamente para descrever a sorção do sulfentrazone nos solos brasileiros; deve-se, ainda, considerar o valor do índice da intensidade da sorção ($1/n$), que indica a linearidade da isoterma. O valor de K_f alto, necessariamente, não indica maior sorção no solo se este possuir $1/n$

baixo (diferindo muito de 1), como observado no LVA-CP. Este solo, mesmo possuindo $K_f = 9,522$, semelhante ao ORG-VN (9,794), demonstrou sorção média de apenas 16,18% do sulfentrazone adicionado à solução inicial (S_s) (Tabela 8), quando comparado a 35,81% de sorção média no ORG-VN, uma vez que, enquanto o ORG-VN possuiu $1/n = 0,792$, o do LVA-CP foi apenas de 0,379 (Tabela 7). Este valor elevado de K_f demonstra uma realidade incoerente, principalmente quando o valor é normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{foc}).

A sorção do sulfentrazone avaliada pela proporção do herbicida sorvido, em relação ao adicionado, pode ser observada na Tabela 8. Observa-se que ocorre diferença da proporção sorvida (S_s) nas diferentes concentrações iniciais de sulfentrazone, explicada pela regressão linear simples, entretanto, para melhor quantificação da sorção, esta será analisada pela média das concentrações. Em média, o ORG-VN adsorveu 35,81% do sulfentrazone adicionado à solução inicial (S_s) (Tabela 8), resultado esperado, pois no capítulo 1 desta tese foi observada sorção média de 87,39% do sulfentrazone presente na solução inicial, pelos ácidos húmicos, indicando assim o importante papel da matéria orgânica do solo na sorção deste herbicida. Isso justifica o fato de a eficácia de sulfentrazone ser altamente dependente do teor de matéria orgânica no solo, razão pela qual o controle de plantas daninhas decresce, principalmente na presença de teores maiores de matéria orgânica, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (Wehtje et al., 1997).

Tabela 8 - Médias estimadas das proporções de sulfentrazone sorvido em relação ao adicionado (S_s) nas diferentes concentrações a pH 5,2, nos solos estudados

Solo	Concentrações de sulfentrazone ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					Equação de Regressão	R^2
	5,5	15	30	45	75		
ARG-PC	20,5 c	24,7 b	19,1 c	17,0 b	11,8 c	$\hat{Y} = 23,92 - 0,16*(\text{dose})$	0,82
ARG-PD	29,1 b	28,7 b	19,4 c	19,5 b	17,5 b	$\hat{Y} = 32,67 - 0,48*(\text{dose}) + 0,004*(\text{dose})^2$	0,90
LVE-SSP	33,3 b	17,6 c	16,8 c	19,2 b	16,9 b	$\hat{Y} = 52,14 - 10,87*\sqrt{(\text{dose})} + 0,81*(\text{dose})$	0,79
LR-SL	28,8 b	26,2 b	23,6 b	24,6 b	19,4 b	$\hat{Y} = 28,61 - 0,12*(\text{dose})$	0,89
LR-CP	27,2 b	15,8 c	14,1 d	9,8 c	13,3 c	$\hat{Y} = 47,85 - 10,92*\sqrt{(\text{dose})} + 0,80*(\text{dose})$	0,95
LVA-JP	23,2 c	15,2 c	12,9 d	16,0 b	16,1 b	$\hat{Y} = 36,02 - 7,23*\sqrt{(\text{dose})} + 0,58*(\text{dose})$	0,82
LVA-CP	33,1 b	16,9 c	12,6 d	8,9 c	9,4 c	$\hat{Y} = 60,19 - 14,32*\sqrt{(\text{dose})} + 0,98*(\text{dose})$	0,98
ORG-VN	45,7 a	35,8 a	29,9 a	37,2 a	30,5 a	$\hat{Y} = 59,00 - 7,46*\sqrt{(\text{dose})} + 0,50*(\text{dose})$	0,69

Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo critério de Scott-Knott a 5% de significância. * Significativo pelo teste de t ($P < 0,05$).

Considerando a proporção do sulfentrazone sorvido em relação à concentração inicial (S_s), a ordem decrescente da sorção pelos solos estudados foi a seguinte: ORG-VN (35,81%) > LR-SL (24,51%) > ARG-PD (22,84%) > LVE-SSP (20,77%) > ARG-PC (18,61%) > LVA-JP (16,68%) > LVA-CP (16,18%) > LR-CP (16,05%) (Tabela 8), sendo contraditória à escala de predisposição à sorção ranqueada pelo valor de K_d (Tabela 4) e pelo valor de K_f (Tabela 7). No entanto, uma análise crítica detalhada das isotermas de sorção (Figura 6) demonstra maior coerência na escala ranqueada pela proporção do herbicida que foi sorvido aos solos.

A sorção do sulfentrazone é significativamente influenciada pelo pH do solo, porém este não afetou a sorção do herbicida no presente trabalho, pois o pH da solução foi ajustado para 5,2, objetivando eliminar esse fator, que foi previamente relatado na literatura (Grey et al., 1997).

Os teores altos de carbono orgânico e a constituição da fração argila nos solos ORG-VN (10,24%), LR-SL (4,28%) e ARG-PD (2,00%), possivelmente, são os responsáveis pela maior sorção do sulfentrazone, como previamente relatado por Reddy & Locke (1998). Segundo Pusino et al. (1992) e Celis et al. (1997), as substâncias húmicas são relatadas como as principais responsáveis pela sorção de herbicidas dentre os compartimentos da matéria orgânica do solo. Vários trabalhos demonstram a alta afinidade entre o herbicida e os ácidos húmicos (Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 1994; Procópio et al., 2001).

O pH nas soluções de equilíbrio, ajustado para 5,2, encontra-se na faixa do pK_a dos ácidos húmicos (em torno de 4,8-5,2), favorecendo seu formato globular, com maior conteúdo de sítios hidrofóbicos (Senesi et al., 1996). Este pH também resulta num equilíbrio entre cargas positivas e negativas; como o sulfentrazone é um ácido fraco ($pK_a=6,56$), nessas condições de pH ocorre protonação de parte de seus grupamentos (principalmente fenólicos e sulfônicos), resultando em um comportamento parcial catiônico (Grey et al., 2000), sendo seu grau de ionização (pH 5,2) de 4,2%. Nessa situação, haverá elevada atração entre as moléculas do sulfentrazone e os grupamentos dos ácidos húmicos que se encontram sem carga ou com cargas negativas.

O estudo da disposição de cargas e potenciais de carga relativa na molécula do sulfentrazone demonstrou a presença de cargas relativas ou região positiva e negativa, em condições de pH constante, indicando o potencial de adsorção aniônica ou catiônica do sulfentrazone no solo por forças de London Van Der Waals ou outra força de atração fraca (Grey et al., 2000).

Os teores altos e a constituição da fração argila nos solos LVE-SSP (49%) e ARG-PC (45%) possivelmente contribuíram para a considerável sorção do sulfentrazone, sendo superior às observadas nos solos LVA-JP e LVA-CP, com 28 e 23% de argila, respectivamente. Entretanto, o solo LR-CP, mesmo possuindo 37% de argila e 1,49% de CO, demonstrou menor sorção do sulfentrazone, possivelmente devido às diferenças na constituição da fração argila desses solos (Grey et al., 1997), ou mesmo aos cátions que estão saturando a CTC do solo (Grey et al., 2000). O elevado teor de Ca^{+2} , Mg^{+2} e K no LR-CP possivelmente influenciou a sorção do sulfentrazone, devido ao efeito de dispersão das argilas pelos diferentes cátions e sua interação com o Ca^{+2} (Grey et al., 2000).

Paula Neto (1999), estudando a influência de atributos de diferentes classes de solos (LVA, LV, LVdf e NV) na eficiência do sulfentrazone no controle da tiririca (*Cyperus rotundus*), observou que essa eficiência diminuiu com o aumento no teor de óxidos de ferro. Rizzi (2003) constatou maior sorção de sulfentrazone em solo com maior teor de óxidos de ferro, argila e matéria orgânica, demonstrando a importância destes componentes na sorção do sulfentrazone.

Analisando a média das proporções de sorção do sulfentrazone aos principais constituintes da fração argila de solos tropicais, em relação ao adicionado à solução, observaram-se as seguintes proporções de sorção: 7,73; 9,59; 11,79; 15,27; 17,69; e 87,39%, respectivamente para caulinita, ferridrita, goethita, bauxita, hematita e ácidos húmicos (capítulo 1). Portanto, dentre os principais constituintes da CTC de solos tropicais, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) são as que possuem menor contribuição na sorção do sulfentrazone, e bauxita (óxido de alumínio), hematita (óxido de ferro cristalino) e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica) são os principais responsáveis pela sorção deste herbicida nos solos brasileiros (capítulo 1).

Grey et al. (1997) observaram maior sorção do sulfentrazone em solo com maior teor de hematita e gibsitita (óxido de alumínio). Essa maior sorção de herbicidas aniônicos ao solo com alto teor de hematita e gibsitita foi previamente relatada para o chlorimuron e o imazaquin (Goetz et al., 1986, 1989).

A falta de atração entre as formas moleculares e iônicas do herbicida por superfícies hidrofílicas foi o provável mecanismo responsável pela não-ocorrência de sorção do herbicida picloran pela caulinita, observada por Grover (1971), sendo isso também sugerido por Procópio et al. (2001), pela baixa adsorção do atrazine à caulinita.

Esses autores constataram sorção baixa de atrazine nos óxidos de ferro (goethita e ferridrita), quando comparada com os ácidos húmicos. Estudos de sorção realizados por Cox et al. (1998) indicaram que a sorção do inseticida imidacloprid foi cerca de 300 vezes maior nos ácidos húmicos do que na ferridrita.

Como o pH utilizado na suspensão de equilíbrio foi de 5,2 e a superfície dos colóides atinge valores ao redor de duas unidades abaixo do pH da solução, valores estes menores que o PCZ destes óxidos ($\pm 7,0$), há tendência de predominância de cargas positivas. Por ser o sulfentrazone um ácido fraco ($pK_a=6,56$), nessas condições de pH ocorre protonação de parte de seus grupamentos, resultando em um comportamento parcial catiônico, o que pode levar à repulsão de cargas, reduzindo a sorção (Borggaard & Streibig, 1988).

Grey et al. (1997), mesmo observando valores de K_d bem inferiores aos do presente trabalho, relataram a proporção de sorção de 68% e 78% do sulfentrazone adicionado, respectivamente para um solo possuindo maior proporção de esmectita e outro com maior proporção de gibsitita, ambos possuindo 30% de argila, o mesmo pH e a mesma concentração do herbicida na solução, demonstrando com isso a importância da constituição da fração argila na sorção do sulfentrazone.

A dissipação do sulfentrazone no solo é afetada pelo sistema de manejo deste, sendo observada a meia-vida ($t_{1/2}$) de 36 dias no plantio direto (ARG-PD) e de 64 dias no convencional (ARG-PC) (capítulo 4). A variação na dissipação do sulfentrazone pode estar relacionada com o teor de matéria orgânica do solo e a atividade microbiana deste, a qual também é afetada pelo teor de carbono orgânico e as condições micro e macroclimáticas no solo, diferentes nos dois sistemas de manejo do solo (Tabela 1).

Ao se calcular o índice de GUS (Gustafson, 1989), no ranqueamento do sulfentrazone quanto ao seu potencial de lixiviação nos dois sistemas de manejo, observa-se no ARG-PD ($t_{1/2}$ de 36 dias) $GUS = 2,33$ e, no convencional ($t_{1/2}$ de 64 dias), $GUS = 2,77$, apresentando, assim, potencial intermediário de lixiviação. Entretanto, no plantio convencional o índice está muito próximo do limite inferior para ser classificado como lixiviador ($GUS > 2,8$) (Figura 7).

A dissipação do sulfentrazone no solo é lenta e caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo (capítulo 4), semelhantemente ao observado por Ohmes et al. (2000) em condições de clima temperado. Os autores, ainda, observaram que a meia-vida do sulfentrazone no solo variou de 24 a 113 dias, sendo influenciada pela disponibilidade de umidade no solo.

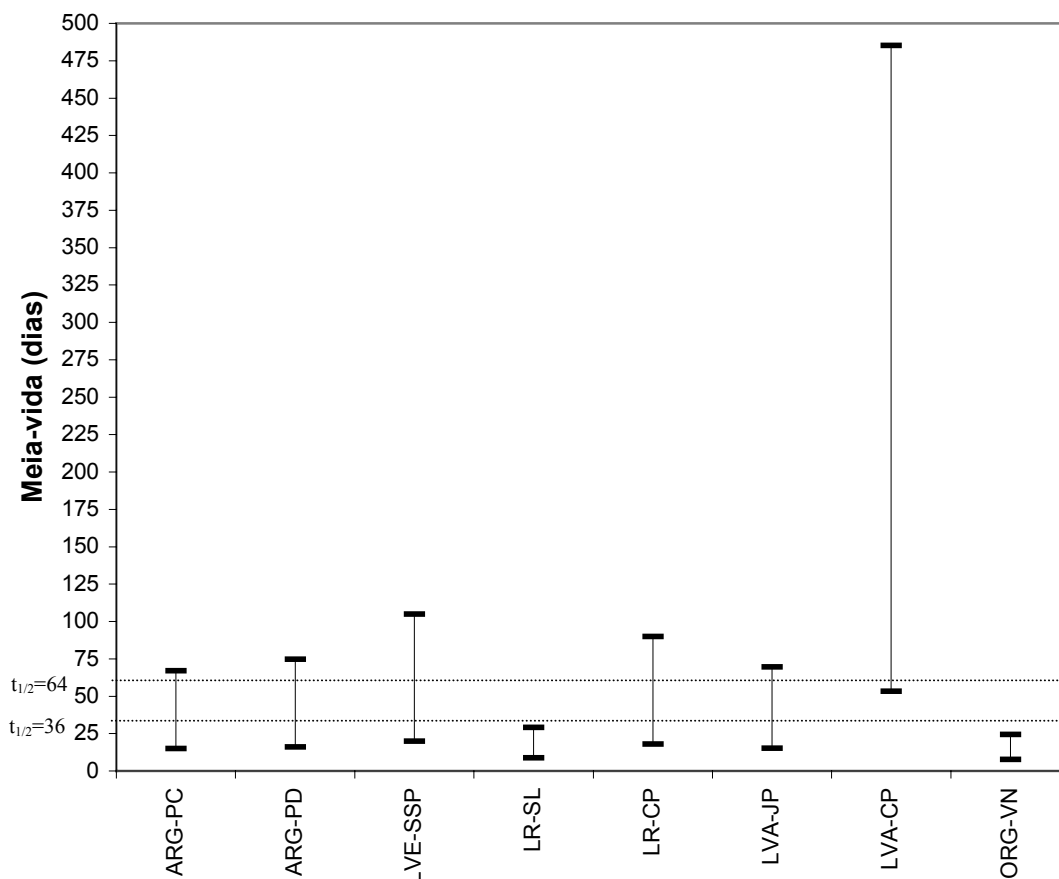


Figura 7 - Estimativas de meia-vida ($t_{1/2}$) do sulfentrazone para que seja classificado como não-lixiviador ($t_{1/2} < \text{limite inferior}$) ou lixiviador ($t_{1/2} > \text{limite superior}$ do intervalo), de acordo com o índice GUS.

Considerando-se a meia-vida do sulfentrazone observada no ARG-PC de 64 dias, o herbicida seria classificado como de potencial intermediário para lixiviação (Figura 7), exceto para os solos LR-SL e ORG-VN, no qual ele seria classificado como lixiviador.

Entretanto, considerando-se a meia-vida obtida no ARG-PD (36 dias), o sulfentrazone seria classificado como de potencial intermediário para lixiviação, exceto para os solos LR-SL e ORG-VN, no qual seria ranqueado como lixiviador, e no LVA-CP, onde seria classificado como não-lixiviador (Figura 7).

O solo LVA-CP necessita de ampla faixa de meia-vida para que possa ser considerado de potencial intermediário para lixiviação (53 a 485 dias), fato este explicado por possuir elevado coeficiente de Freundlich (9,522) e baixo teor de carbono orgânico (1,05%), proporcionando um K_{foc} muito alto (906,86). Outro componente da isoterma de Freundlich que deveria ser considerado para suportar o cálculo do K_{foc} é o

1/n, que neste caso foi muito baixo (0,379), porém não é considerado no índice de GUS, ranqueando, assim, um solo com baixa capacidade sortiva ($S_s = 16,18\%$), como um não-lixiviador, mesmo na persistência do herbicida por maior tempo.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

- A sorção do sulfentrazone nos oito solos brasileiros não foi claramente explicada pelo uso de coeficiente de partição (K_d), uma vez que este diferiu nas concentrações do herbicida. Esse valor tem a tendência de diminuir nas concentrações crescentes do herbicida.
- Considerando a concentração do sulfentrazone de $5,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, a ordem decrescente da capacidade sortiva dos solos estudados ranqueada pelo K_d foi a seguinte: ORG-VN > LVE-SSP > LVA-CP > LR-SL > ARG-PD > LR-CP > LVA-JP > ARG-PC.
- As correlações de K_d , K_{oc} e S_s com o carbono orgânico (CO) e a CTC do solo (T) mostraram-se semelhantes para todas as doses do sulfentrazone analisadas individual ou coletivamente com as correlações de K_f , K_{foc} e S_s com o CO e a T dos solos estudados.
- As isotermas de sorção de Freundlich foram do tipo-L.
- O coeficiente de Freundlich não deve ser utilizado isoladamente para descrever a sorção do sulfentrazone nos solos brasileiros; deve-se, ainda, considerar o valor do índice da intensidade da sorção (1/n), que indica a linearidade da isoterma.
- A ordem decrescente da sorção do sulfentrazone pelos solos estudados, considerando os valores de K_f com os respectivos 1/n, foi a seguinte: ORG-VN (9,794) (1/n=0,792) > LVA-CP (9,522)(1/n=0,379) > ARG-PD (6,396)(1/n=0,729) > LVE-SSP (6,020)(1/n=0,707) > LR-CP (5,480)(1/n=0,599) > LR-SL (5,242)(1/n=0,833) > ARG-PC (4,575)(1/n=0,758) > LVA-JP (3,263)(1/n=0,831).
- A variável mais coerente para ranquear os solos quanto à capacidade de sorção do sulfentrazone foi a proporção do sulfentrazone sorvido em relação à concentração inicial (S_s), sendo a ordem decrescente da sorção a seguinte: ORG-VN (35,81%) > LR-SL (24,51%) > ARG-PD (22,84%) > LVE-SSP (20,77%) > ARG-PC (18,61%) > LVA-JP (16,68%) > LVA-CP (16,18%) > LR-CP (16,05%), sendo contraditória à escala de predisposição à sorção ranqueada pelo valor de K_d e pelo valor de K_f .

- A avaliação do potencial de lixiviação, por meio do índice GUS, demonstrou que o sulfentrazone pode ser considerado lixiviador, intermediário ou não-lixiviador, dependendo do solo considerado. Considerando-se a meia-vida de 64 dias, observada no ARG-PC (plantio convencional), o herbicida seria classificado como de potencial intermediário para lixiviação, exceto para os solos LR-SL e ORG-VN, no qual ele seria classificado como lixiviador. Entretanto, considerando-se a meia-vida de 36 dias, observada no ARG-PD (plantio direto), o sulfentrazone seria classificado como de potencial intermediário para lixiviação, exceto para os solos LR-SL e ORG-VN, no qual seria ranqueado como lixiviador e no LVA-CP, que seria classificado como não lixiviador.
- O uso do sulfentrazone é mais seguro do ponto de vista ambiental quando aplicado em áreas de plantio direto.

LITERATURA CITADA

ALBRO, P. W. et al. Determination of the pKa values of metribuzin and three of its metabolites; a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. **J. Agric. Food Chem.**, v. 32, p. 212-217, 1984.

ALBUQUERQUE, M. A. et al. Adsorção e dessorção de atrazine em Latossolo Roxo. **Rev. Ci. Funel**, v. 2, p. 51-58, 1999.

BARROS, A. C.; ALBERTON, M. L.; LIMA, A. A. B. Eficácia e seletividade de misturas em tanque de herbicidas de pré-emergência, em plantio direto na cultura da soja. **R. Bras. Herb.**, v. 1, n. 3, p. 249-254, 2000.

BORGGAARD, O. K., STREIBIG, J. C. Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. **Weed Sci.**, v. 36, p. 530-534, 1988.

BROWN, B. A. et al. Effect of long-term vetch (*Vicia villosa*) cover crop and tillage system on flumeturon dissipation from surface soil. **Weed Sci.**, v. 44, p. 171-175, 1996.

CELIS, R. et al. Sorption of triazafluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p. 472-479, 1997.

CLAY, D. V. Herbicide residues in soils and plants and their bioassay. In: STREIBIG, J. C.; KUDSK, P. **Herbicide bioassays**. Florida: CRC Press, Inc, 1993. p. 153-172.

COX, L. et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 911-915, 1998.

CHOROVER, J. et al. Quinoline sorption on kaolinite – humic acid complexes. **Soil Sci. Society Am. J.**, v. 63, p. 850-857, 1999.

- DUNIGAN, E. P.; McINTOSH, T. H. Atrazine-soil organic matter interactions. **Weed Sci.**, v. 19, p. 279-281, 1971.
- FMC Corp. **Boletim técnico do sulfentrazone**. Campinas: FMC Química do Brasil. 1999. 14 p.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.
- GOETZ, A. J. et al. Sorption and mobility of chlorimuron in Alabama soils. **Weed Sci.**, v. 37, p. 428-433, 1989.
- GOETZ, A. J. et al. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Sci.**, v. 34, p. 788-793, 1986.
- GREY, T. L. et al. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Sci.**, v. 48, p. 239-247. 2000.
- GREY, T. L. et al. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Sci.**, v. 45, p. 733-738, 1997.
- GREY, T. L. et al. Sorption and mobility of bentazon in Coastal Plain Soil. **Weed Sci.**, v. 44, p. 166-170, 1996.
- GROVER, R. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbentes. **Weed Sci.**, v. 19, p. 417-418, 1971.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- HANCOCK, S. S. Post-emergent activity of F6285 in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 63, 1994.
- HANCOCK, S. S. Weed spectrum of F6285 in soybeans. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 49, 1992.
- ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Sci.**, v. 42, p. 462-467, 1994.
- LOUX, M. M.; LIEBL, R. A.; SLIFE, F. W. Adsorption of clomazone on soils, sediments, and clays. **Weed Sci.**, v. 37, p. 440-444, 1989.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, M. E.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopy study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 1867-1873, 1994.
- McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. p. 35-88.

OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Tech.**, v. 14, p. 100-105, 2000.

OHMES, G. A.; MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **J. AOAC Int.**, v. 82, n. 5, p. 1214-1216, 1999.

OLIVEIRA JR., R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

PAULA NETO, J. F. **Avaliação das possíveis influências de atributos de solos na eficiência do sulfentrazone no controle de tiririca (*Cyperus rotundus* L.)**. 1999. 80 f. Monografia (Trabalho de graduação em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1999.

PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em constituintes organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.

PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. **Pestic. Sci.**, v. 36, p. 283-286, 1992.

REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Sci.**, v. 46, p. 494-500, 1998.

RIZZI, F. R. **Sorção de sulfentrazone em função da textura, matéria orgânica e umidade de solos**. 2003. 84 f. Tese (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrárias da UNESP, Campus de Botucatu, 2003.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America. 1989. p. 1-34.

SENESI, N. et al. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soi Sci. Soc. Am. J.**, v. 60, p. 1773-1780, 1996.

SKIPPER, H. D. et al. Hydrolysis of atrazine on soil colloids. **Weed Sci.**, v. 26, p. 46-51, 1978.

WALKER, R. H. F6285 applied postemergence in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 64, 1994.

WALKER, R. H.; RICHBURG, J. S.; JONES, R. E. F6285 efficacy as affected by rate and method of application. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 51, 1992.

WALSH, J. D.; DEFELICE, M. S.; SIMS, B. D. Influence of tillage on soybean (*Glycine max*) herbicide carryover to grass and legume forage crops in Missouri. **Weed Sci.**, v. 41, p. 144-149, 1993.

WEHTJE, G. et al. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 48, p. 224, 1997.

3. EFEITOS DA COBERTURA MORTA DO SOLO NA LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM DIFERENTES SOLOS

RESUMO

Objetivou-se neste trabalho avaliar a influência de diferentes intensidades de cobertura do solo com palhada de milho na lixiviação de sulfentrazone, da palha para o solo e também no solo. Foram avaliadas cinco intensidades de cobertura com palha (0; 1,5; 3,0; 6,0; e 9,0 t ha⁻¹ de massa seca), em quatro solos com características químicas e físicas distintas. O experimento foi realizado em condições controladas, sendo cada parcela constituída por uma coluna de PVC de 20 cm de comprimento previamente cheia com o substrato. A lavagem (lixiviação) do sulfentrazone (600 g ha⁻¹) da palhada para o solo e também sua movimentação no solo não foram influenciadas pela quantidade de palha na superfície do solo quando após sua aplicação ocorreu a chuva de 20 mm. O sulfentrazone apresentou lixiviação diferenciada entre os solos estudados, sendo a escala de predisposição à lixiviação a seguinte: Argissolo - Viçosa (ARG) > Latossolo Roxo – Capinópolis (LR-CP) > Latossolo Vermelho-Amarelo – João Pinheiro (LVA) > LR – Sete Lagoas (LR-SL). A maior sorção de sulfentrazone ocorreu no solo LR-SL, que apresentava 81% de argila, 7,37% de MO e pH 5,1, onde o produto ficou retido nos primeiros 5 cm da superfície do solo. O solo ARG (45% de argila, 2,69% de MO e pH 5,40) demonstrou baixa sorção do sulfentrazone, observando-se movimentação deste herbicida até a camada de 15-20 cm de profundidade. Nos solos LVA com 28% de argila, 1,86% de MO e pH 5,26 e LR-CP com 37% de argila, 2,56% de MO e pH 7,36, observou-se sorção e movimentação intermediária do sulfentrazone. Conclui-se que a eficiência do sulfentrazone no controle das plantas daninhas, bem como seu impacto ambiental, depende das características físico-químicas dos solos e do teor de matéria orgânica.

Palavras-chave: ariltiazolinona, sorção, lixiviação, plantio direto, resíduo.

EFFECTS OF THE SOIL MULCH ON SULFENTRAZONE LEACHING IN DIFFERENT SOILS

ABSTRACTT

The objective of this study was to evaluate the influence from different intensities of the cornstraw soil covering on the sulfentrazone leaching to the soil, and sulfentrazone leaching through soil profile. Five cornstraw intensities (zero; 1.5; 3.0; 6.0; and 9.0 t ha⁻¹ dry matter) were evaluated in four soils with different chemical and physical characteristics. The experiment was carried out under controlled conditions, and each plot consisted of one 20cm-long PVC column previously filled with substratum. The washing (leaching) of the cornstraw sulfentrazone (600 g ha⁻¹) to the soil as well as the sulfentrazone movement in soil profile was not influenced by the cornstraw amount on soil surface, when a 20mm rainfall occurred after its application. The sulfentrazone leaching presented a different performance among the studied soils, and the leaching scale is as follows: Argissolo – Viçosa (ARG)> Latosolo Roxo - Capinópolis (LR-CP)> Latosolo Vermelho-Amarelo - João Pinheiro (LVA)> LR – Sete Lagoas (LR-SL). A higher sulfentrazone sorption occurred in soil LR-SL that presented 81% clay, 7.37% OM and pH 5.1, where sulfentrazone was retained at the first 5cm of soil surface. The ARG soil, (45% clay, 2.69% OM and 5.40 pH), exhibited low sulfentrazone sorption, and this herbicide moved down to a layer of 15-20 cm depth. In LVA soils with 28% clay, 1.86% OM and 5.26 pH, and LR-CP with 37% clay, 2.56% OM and 7.36 pH, the sorption and intermediary movement was observed for sulfentrazone. It is concluded that sulfentrazone might be safely used in areas with no-till planting system, yet its efficiency in controlling the weeds and its environmental impact depends on the chemical and physical soil characteristics and the organic matter contents as well.

Keywords: aryltriazolinone, sorption, leaching, no-till planting, residue.

INTRODUÇÃO

O movimento de um herbicida no solo depende basicamente das interações entre a sua estrutura molecular, a qual confere propriedades relacionadas a determinados grupos funcionais, e as características de solo, da cobertura deste e do manejo ao qual a área é submetida, além dos fatores climáticos. O conhecimento das interações entre os herbicidas e a cobertura do solo (palhada), além da compreensão dos fatores que regulam as complexas interações de retenção da molécula do herbicida no solo, são essenciais para entender o comportamento dessas substâncias no ambiente.

A cobertura morta, constituída por resíduos vegetais, desempenha importante função no sucesso dos diversos sistemas agrícolas, agindo como camada isolante, protegendo o solo das alterações térmicas extremas ao longo do dia, reduzindo a evaporação e mantendo o solo úmido mesmo durante períodos longos de estiagem. Ela proporciona, também, o enriquecimento do solo em matéria orgânica e condições favoráveis ao desenvolvimento de populações de invertebrados benéficos ao sistema agrícola. Além desses benefícios, a cobertura morta pode funcionar como impedimento físico à germinação e, durante a decomposição, pode produzir substâncias alelopáticas, que atuam sobre as sementes das plantas daninhas (Cobucci, 2001).

Segundo Rodrigues & Almeida (1998), no plantio direto, apesar de ser um sistema completamente diferente do convencional, os herbicidas de aplicação em pré-emergência continuam sendo recomendados nas mesmas doses em ambos os casos, não se levando em conta a capacidade diferenciada desses produtos de lixiviar da palhada para o solo, nem fatores como a quantidade de cobertura morta e características físico-químicas dos produtos, que no final alteram a atividade agrônômica dos herbicidas. Uma vez que a concentração inicialmente aplicada não atingirá o solo, ela pode ficar parcialmente retida na palha que cobre o terreno.

Alguns herbicidas, como pendimethalin (Rodrigues et al., 2000), trifluralin (Rodrigues et al., 1997), metolachlor (Banks & Robison, 1986; Cobucci, 2001) e dimethenamid (Cobucci, 2001), mesmo ocorrendo chuva após a aplicação, são retidos na palhada, não atingindo o solo, ou atingindo o solo em pequena quantidade, devido à pequena capacidade de lixiviar da palha para o solo. Outros herbicidas são facilmente lixiviados para o solo, com chuvas ocorrendo 24 horas após a aplicação, como é o caso do atrazine (Fornarolli, 1997), diclosulan (Cobucci, 2001; Barros et al., 2000) e

sulfentrazone (Rodrigues et al., 1999, 2000; Cobucci, 2001; Barros et al., 2000), os quais se mostram com boas perspectivas de uso em plantio direto.

A quantidade (Rodrigues et al., 1999) e a origem da cobertura morta podem influenciar a capacidade de um herbicida atingir o solo no sistema de plantio direto. Segundo Lowder & Weber (1979), foi necessária a utilização de doses maiores de atrazine sobre cobertura morta do que em plantio convencional; a atrazine foi lixiviada da palha para o solo pela ação da chuva em maior quantidade dos restos vegetais de aveia do que de milho, proporcionando, assim, variação na quantidade de herbicida que chega ao solo, onde estará sujeito à interação com este, como a retenção, lixiviação e degradação.

A retenção refere-se à habilidade do solo de reter um pesticida ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. Dessa forma, refere-se principalmente ao processo de sorção, mas também inclui absorção na matriz e na fração biológica de solo, plantas e microrganismos. A retenção controla e, por sua vez, é controlada por processos de transformação química e biológica, que afetam de maneira pronunciada o transporte de pesticidas para a atmosfera e para o meio aquático, tanto superficial quanto subterrâneo. Obviamente, a retenção também é o fator primário que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo.

Como boa parte das aplicações é feita diretamente no solo, tanto a eficiência no controle de plantas daninhas quanto o destino final no ambiente são controlados pela forma com que essas moléculas se comportam no solo. A sorção é um dos principais processos que regulam a lixiviação de herbicidas e vem sendo extensamente caracterizado em solos provenientes de clima temperado. No entanto, solos tropicais, química e fisicamente distintos, têm recebido muito pouca atenção na literatura.

A argila e a matéria orgânica são os componentes do solo com maior influência na sorção de herbicidas quando as moléculas são cátions ou contêm componentes catiônicos. A sorção de moléculas aniônicas pelo solo é grandemente influenciada por componentes que possuem sua carga dependente do pH, i.e., a argila caulinita e minerais como gibbsita, goetita e hematita. Esses minerais contêm hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio, que não possuem carga permanente (Albro et al., 1984; McBride, 1989; Schulze, 1989).

Sulfentrazone, [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida], é um herbicida do grupo químico das ariltriazolinonas, registrado para controle de plantas daninhas nas culturas de eucalipto,

cana-de-açúcar e soja. Sua atividade foi demonstrada quando aplicado na pré-semeadura ou pré-emergência (Walker et al., 1992; Barros et al., 2000), ou em pós-emergência (Hancock, 1994; Walker, 1994), controlando numerosas espécies dicotiledôneas e certas monocotiledôneas (Hancock, 1992). A degradação microbiana é considerada o método primário de dissipação no solo; sua meia-vida é 110 a 280 dias, dependendo das condições do solo (FMC corp. 1995).

A adsorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo e do pH do solo; a sorção decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima do pKa (Grey et al., 1997). A eficácia de sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, pH e umidade no solo; o controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores de matéria orgânica (Wehtje et al., 1997).

A descrição detalhada da capacidade do herbicida lixiviar da cobertura morta para o solo e acerca de sua presença nas fases sólidas e líquida do solo são componentes essenciais no entendimento de processos como absorção pelas plantas e eficácia de controle, persistência e potencial de dano para culturas subseqüentes e contaminação de mananciais hídricos.

Objetivou-se estudar a influência de diferentes intensidades de cobertura morta de milho na lixiviação de sulfentrazone da palha para o solo, e também neste, em quatro solos com características químicas e físicas distintas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no período de junho a julho de 2001, em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa, utilizando-se quatro tipos de solo: Argissolo, Viçosa-MG (ARG); Latossolo Vermelho-Amarelo, João Pinheiro-MG (LVA); Latossolo Roxo, Capinópolis-MG (LR-CP); e Latossolo Roxo, Sete Lagoas-MG (LR-SL). As amostras de solo, coletadas no perfil de 0-20 cm de profundidade, foram secadas ao ar até atingirem peso constante e peneiradas em peneiras de malha de 2 mm. A fração menor que 2 mm foi caracterizada física e quimicamente (Tabela 1).

O sulfentrazone é um ácido fraco, com características de compostos aniônicos, sofrendo ionização em solução aquosa, em função do seu pK e do índice pH do meio. Seu $pK_{(21^{\circ}C)}$ é de 6,56. A porcentagem de ionização da molécula de ácido fracos em solução aquosa, em função do seu índice pH e seu pK, foi determinada pela fórmula:

$$\% \text{ de ionização} = 100 / (1 + \text{antilog}_{10}(\text{pK} - \text{pH}))$$

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos estudados

Solo avaliado	Densidade ^{1/} Aparente (g cm ⁻³)	Análise granulométrica				Classe textural	Análise química			
		Argila	Silte	Areia			T	MO	pH	
				Fina	Grossa					t
		(dag kg ⁻¹)				(cmol _c dm ⁻³)				
Argissolo - Plantio convencional (ARG)	1,02	45	11	15	29	Argila	3,32	8,28	2,69	5,40
Latossolo Roxo (LR-SL)	0,87	81	5	5	9	Muito-Argilosa	4,53	15,65	7,37	5,10
Latossolo Roxo (LR-CP)	1,25	37	24	20	19	Franco-Argilosa	8,45	10,23	2,56	7,36
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)	1,19	28	7	29	36	Franco Argilo-Arenosa	0,36	4,41	1,86	5,26

* Análises realizadas nos Laboratórios de Análises Físicas e Químicas de Solo do Departamento de Solos da UFV, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997).

^{1/} Densidade aparente do solo.

Os pHs dos solos não foram corrigidos; assim, as porcentagens de ionização do sulfentrazone nos solos estudados foram: ARG (6,5%); LVA (4,8%); LR-CP (86,4%); e LR-SL (3,4%).

Os recipientes utilizados na constituição das colunas foram anéis de tubos de PVC com 5 cm de comprimento e diâmetro nominal de 100 mm ou 96 mm de diâmetro real, correspondendo a 72,38 cm² de área. Esses anéis foram montados de forma a constituir uma coluna de 20 cm de comprimento, sendo as junções fechadas com fita adesiva, para enchimento com os solos. A superfície interna destes foi coberta por uma camada de parafina, para evitar escorrimento lateral da solução do solo. Na parte basal, para reter o solo e permitir a drenagem, foram colocados gaze hidrófila e um papel-filtro Whatman n^o 574, ambos amarrados com borracha e fita adesiva. Foi utilizada uma placa de Petri para dar sustentação à coluna.

Após o preparo das colunas, estas foram preenchidas com os diferentes substratos: solo ARG ($d=1,02 \text{ g cm}^{-3}$), solo LR-CP ($d=1,25 \text{ g cm}^{-3}$), solo LVA ($d=1,19 \text{ g cm}^{-3}$) e solo LR-SL ($d=0,87 \text{ g.cm}^{-3}$). Na porção superior de cada coluna foi acoplado um anel de PVC, possuindo as mesmas dimensões e com 5 cm de comprimento. Foram então adicionadas as coberturas crescentes de palha de milho: 0; 1,5; 3,0; 6,0; e 9,0 t ha⁻¹ de matéria seca. A palhada de milho utilizada foi previamente seca em estufa de circulação forçada a 70 °C até atingir massa constante, sendo posteriormente cortada em pedaços de 2 cm de comprimento.

Após o preenchimento das colunas, foi simulada uma chuva até a saturação de cada substrato. Em seguida, as colunas foram cobertas com sacos de polietileno, para evitar ressecamento superficial do solo, até que se completasse a drenagem do excesso de água. Finalizado esse período, foi aplicado no topo da coluna o sulfentrazone na dose de 600 g ha⁻¹ (1,2 L ha⁻¹ de Boral, formulação comercial (SC)). A pressão utilizada no bico de pulverização (XR 110.03) foi de 3,0 kgf cm⁻², e o volume de aplicação foi equivalente a 200 L ha⁻¹ de calda. As características físico-químicas do sulfentrazone podem ser observadas na Tabela 2.

Vinte e quatro horas após a aplicação do herbicida, as colunas foram levadas ao simulador de chuva por 30 minutos, onde receberam uma precipitação pluvial de 20 mm, permanecendo, após isso, em repouso por mais 24 horas. Em seguida, as colunas foram cortadas nas junções dos anéis e o solo proveniente de cada anel (faixas de 5 cm no perfil das colunas) foi colocado em vasos de 430 cm³, revestido com sacos de polietileno e devidamente identificado. Em cada vaso foram semeadas cinco

sementes pré-germinadas da planta indicadora, sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*) híbrido AG 2051, espécie que se mostrou altamente sensível ao sulfentrazone em ensaios preliminares. Como testemunha sem herbicida, foram enchidos três vasos para cada solo, onde foram semeados cinco sementes pré-germinadas da planta indicadora por vaso.

Tabela 2 - Características físico-químicas da molécula de sulfentrazone

Peso Molecular	Solubilidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)			Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	pKa	Densidade (g cm^{-3} a 20 °C)
	pH 6,0	pH 7,0	pH 7,5			
387,2	110	780	1600	$1,0 \times 10^{-9}$	6,56	1,66
Grupo químico	Ponto de fusão		Coeficiente de partição (Kow)		pH produto técnico	
Aril-triazolinonas	120-122 °C		9,8 (pH 7,0)		4,78	

Fonte: Grey et al. (1997, 2000), FMC Corp. (1999).

O controle de umidade nos vasos foi realizado com um medidor de potencial de água no solo (Floral Sensor), duas vezes ao dia. Assim que a umidade decaísse do valor preestabelecido, ela era repostada. Uma vez por semana, foi realizada aplicação de solução nutritiva comercial em igual volume para todos os vasos.

As condições climáticas na casa de vegetação durante o período da realização do experimento de estudo da interação da cobertura do solo com palha na lixiviação do sulfentrazone, em diferentes solos, podem ser observadas na Figura 1.

Os tratamentos foram compostos da combinação das cinco coberturas de palha de milho (0; 1,5; 3,0; 6,0; e 9,0 t.ha⁻¹ de matéria seca) com quatro faixas de profundidade das colunas (0-5; 5-10; 10-15; e 15-20 cm), totalizando 20 tratamentos. O experimento foi montado segundo um esquema de parcelas subdivididas, tendo nas parcelas as coberturas e nas subparcelas as profundidades, no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Aos 7 e 14 dias após a emergência das plantas, foi realizada avaliação visual, segundo Frans (1972). As plantas de sorgo foram colhidas 17 dias após a emergência, sendo avaliado o comprimento do sistema radicular, da parte aérea e total, da biomassa seca do sistema radicular e da parte aérea. A matéria seca foi obtida após as plantas serem levadas para estufa de circulação forçada a 70 °C, até atingirem massa constante.

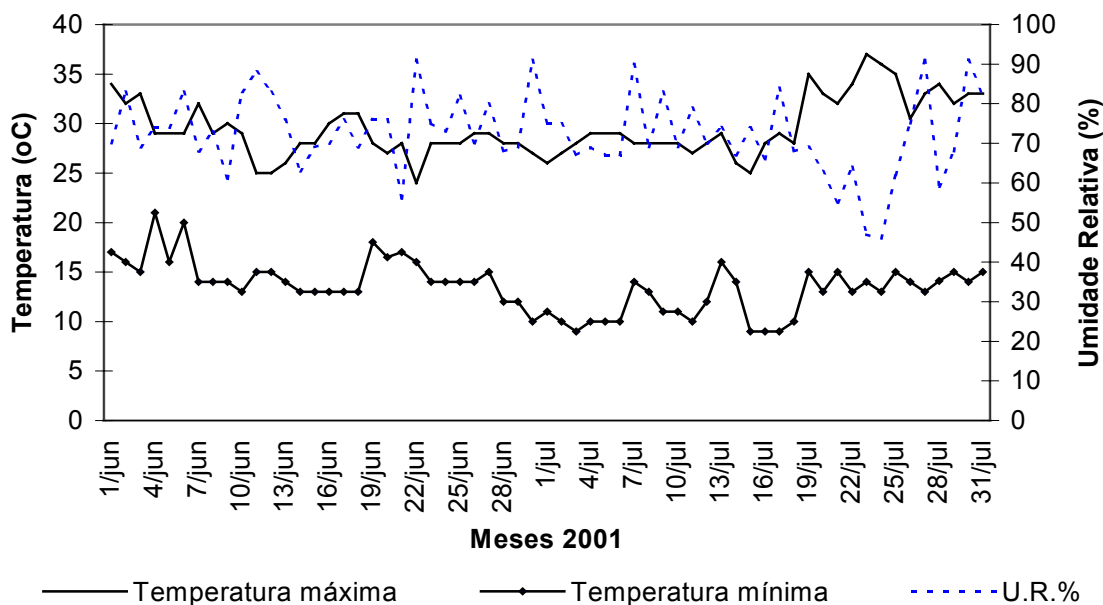


Figura 1 - Dados de temperatura máxima e mínima e umidade relativa do ar observados no interior da casa de vegetação, durante o período de realização do experimento.

A quantificação do sulfentrazone, nos perfis do solo na coluna, foi feita por bioensaio; para isso, foi obtida a curva-padrão de dose-resposta com a planta indicadora de resíduo deste herbicida. A determinação desta curva foi realizada em sala de crescimento, utilizando-se o sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*) híbrido AG 2051, espécie que se mostrou altamente sensível ao sulfentrazone em ensaios preliminares. A areia lavada foi utilizada como substrato em vasos de 100 cm³, que recebeu as seguintes doses do herbicida em 100 g do substrato: 0; 0,9; 1,8; 2,7; 6,3; 90; 135; 180; 270; 405; 540; e 720 g ha⁻¹. Após a adição das concentrações do herbicida, realizou-se o plantio de cinco sementes pré-germinadas da planta indicadora.

Os vasos foram colocados em sala de crescimento, mantendo-se o substrato com umidade na capacidade de campo, realizando-se três irrigações ao longo do dia. Foi feita adubação com solução contendo o adubo comercial Ouro Verde completo em dias alternados, na dose de 4 g por litro de água, sendo adicionados 20 mL desta solução por vaso do bioensaio. Quinze dias após a instalação do experimento, efetuou-se a coleta das plantas, determinando-se o comprimento da parte aérea. Após a separação da parte aérea das raízes, estas foram acondicionadas separadamente em sacos de papel e colocadas para secar em estufa de circulação de ar, a 70 °C, até obterem massa

constante. Ao final da secagem do material (aproximadamente 72h), procedeu-se à pesagem e os resultados foram analisados estatisticamente.

O delineamento estatístico utilizado na determinação da curva-padrão foi o inteiramente casualizado, com 12 tratamentos, correspondendo às doses do herbicida, com cinco repetições cada. As variáveis que foram significativas na obtenção da curva-padrão foram o comprimento da parte aérea e a proporção do comprimento da parte aérea em relação à testemunha.

Após obtenção da curva-padrão, por análise log-logística (Seefeldt et al. 1995), os resultados da porcentagem de comprimento da parte aérea da planta indicadora, em relação à testemunha, foram utilizados para quantificar o resíduo de sulfentrazone no perfil dos solos estudados.

Para interpretação dos resultados foi realizada a análise de variância, para determinar se havia diferenças significativas entre as intensidades de cobertura do solo com palha de milho dentro de cada solo e a lixiviação do sulfentrazone nas profundidades das colunas, para cada solo e entre solos; independentemente da interação, os fatores foram desdobrados. Comparações entre médias das características avaliadas para os solos, nos níveis de perfil de solo e intensidade de cobertura com palhada, foram realizadas pelo teste de Dunnett a 5% de probabilidade. Já as intensidades de cobertura do solo com palha de milho foram estudadas por análise de regressão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando se aplicou, sobre o topo das colunas, uma chuva de 20 mm (em 30 minutos), 24 horas após a aplicação do sulfentrazone, verificou-se que a palha de milho, nas diferentes intensidades de palhada (cobertura) (0; 1,5; 3,0; 6,0; e 9,0 t ha⁻¹ de matéria seca), não influenciou a quantidade do herbicida que lixiviou pela palhada e atingiu o solo, bem como sua movimentação no perfil dos solos estudados (Figuras 2, 3, 4 e 5). Resultados semelhantes foram observados por Rodrigues et al. (1999, 2000), os quais observaram que a lâmina de água aplicada proporcionou a lavagem da molécula do sulfentrazone aplicada sobre palhada, uma vez que é relativamente solúvel. Sua solubilidade varia com o pH, sendo de 110, 780 e 1.600 ppm (25 °C) nos valores de pH de 6,0, 7,0 e 7,5, respectivamente (FMC Corp., 1995).

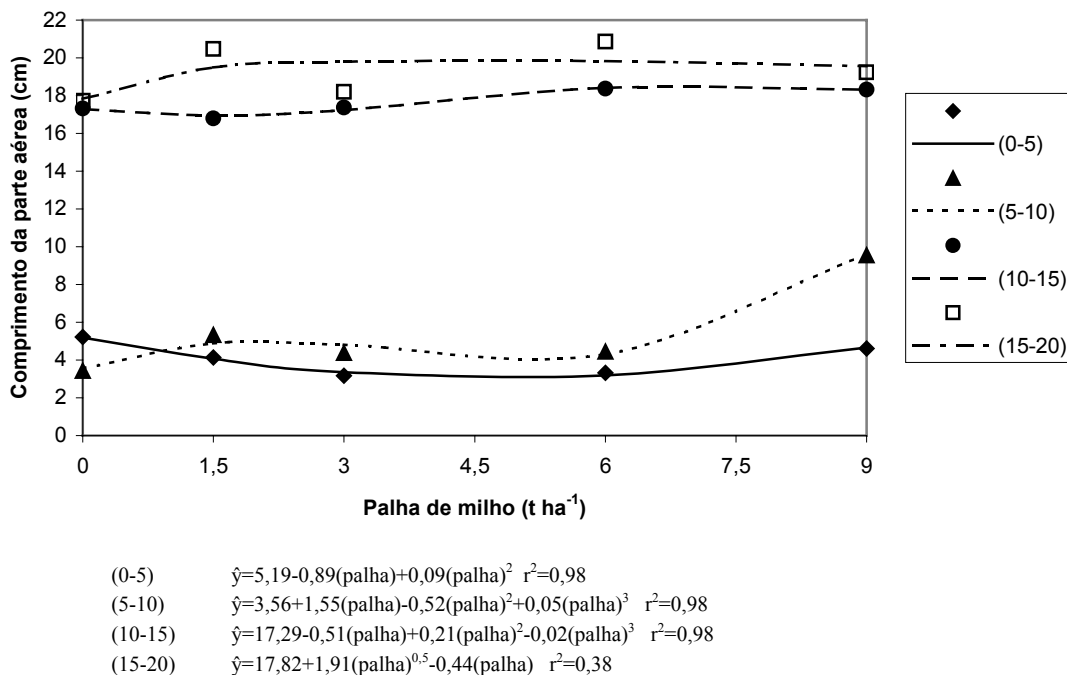


Figura 2 - Comprimento da parte aérea (cm) da planta indicadora de resíduo de sulfentrazone no perfil, em função da quantidade de matéria seca de milho em cobertura do solo LVA, para as respectivas profundidades.

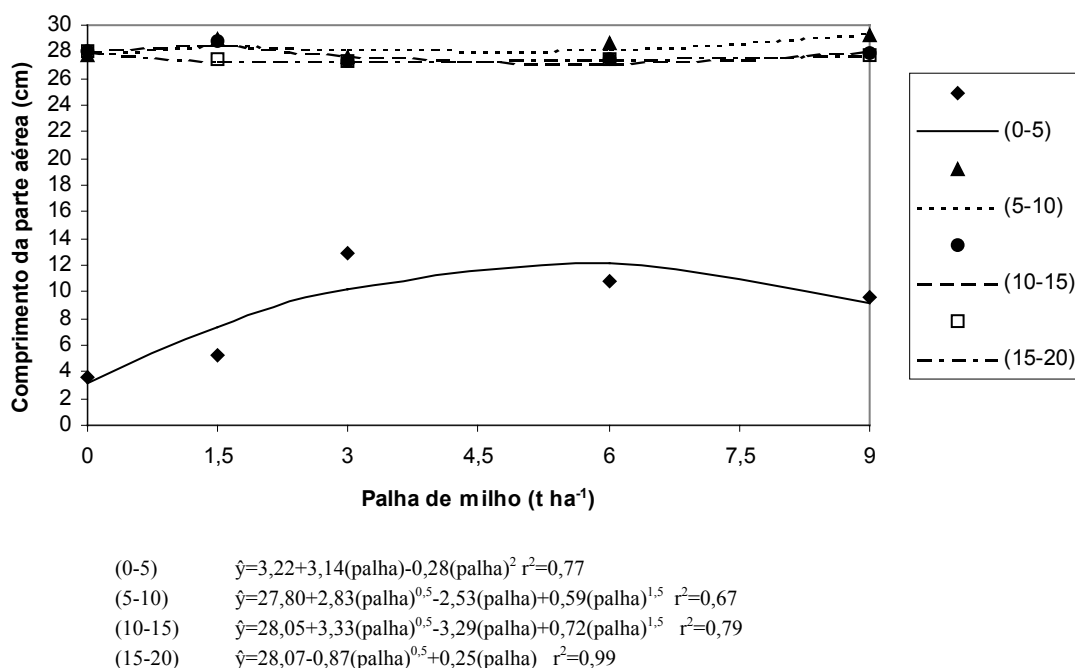
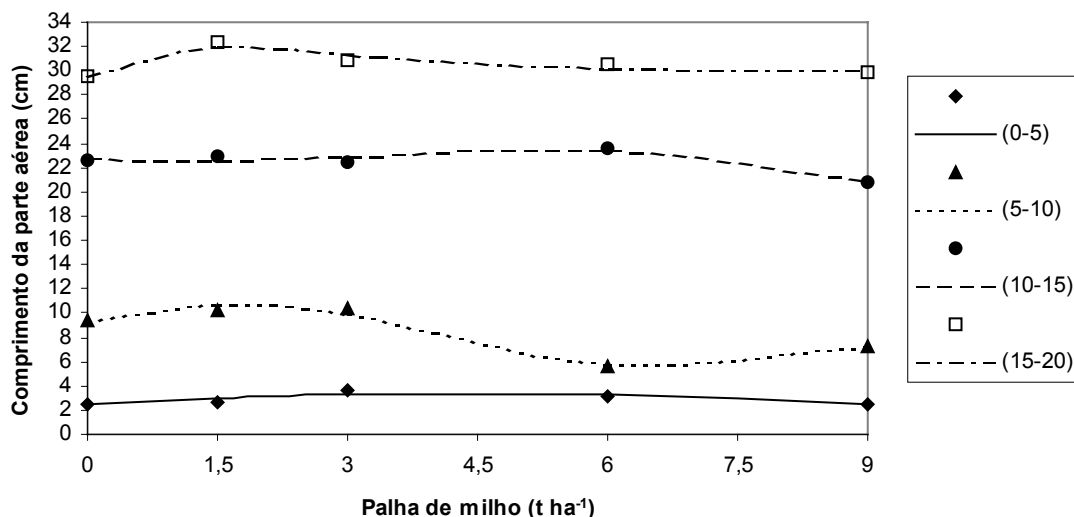
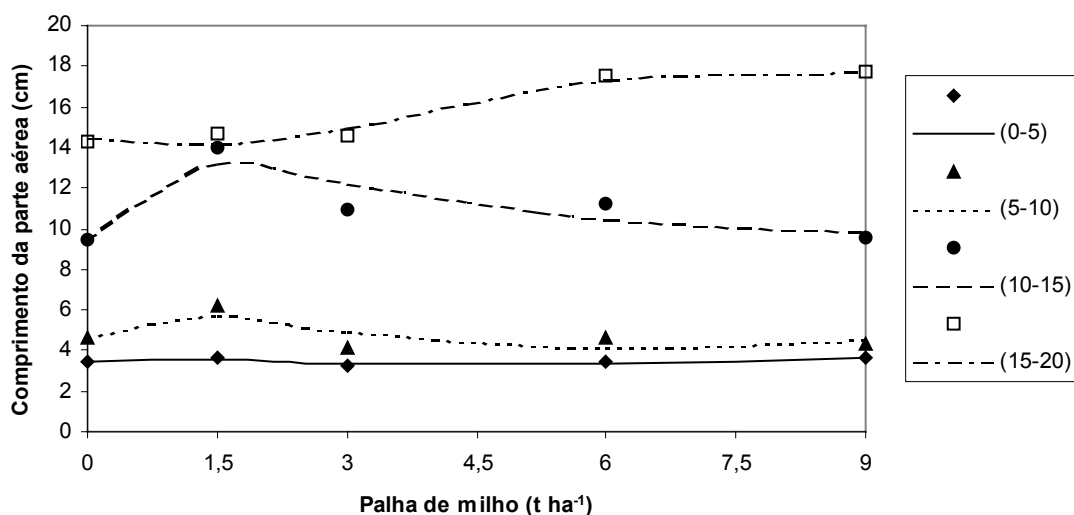


Figura 3 - Comprimento da parte aérea (cm) da planta indicadora de resíduo de sulfentrazone no perfil, em função da quantidade de matéria seca de milho em cobertura do solo LR-SL, para as respectivas profundidades.



(0-5) $\hat{y}=2,42+0,44(\text{palha})-0,05(\text{palha})^2$ $r^2=0,75$
 (5-10) $\hat{y}=9,18+2,17(\text{palha})-0,84(\text{palha})^2+0,06(\text{palha})^3$ $r^2=0,97$
 (10-15) $\hat{y}=22,71-0,39(\text{palha})+0,21(\text{palha})^2-0,02(\text{palha})^3$ $r^2=0,89$
 (15-20) $\hat{y}=29,62+5,98(\text{palha})^{0,5}-4,13(\text{palha})+0,73(\text{palha})^{1,5}$ $r^2=0,91$

Figura 4 - Comprimento da parte aérea (cm) da planta indicadora de resíduo de sulfentrazone no perfil, em função da quantidade de matéria seca de milho em cobertura do solo LR-CP, para as respectivas profundidades.



(0-5) $\hat{y}=3,41+0,68(\text{palha})^{0,5}-0,69(\text{palha})+0,16(\text{palha})^{1,5}$ $r^2=0,59$
 (5-10) $\hat{y}=4,67+3,95(\text{palha})^{0,5}-3,38(\text{palha})+0,68(\text{palha})^{1,5}$ $r^2=0,55$
 (10-15) $\hat{y}=9,50+8,60(\text{palha})^{0,5}-5,73(\text{palha})+0,97(\text{palha})^{1,5}$ $r^2=0,77$
 (15-20) $\hat{y}=14,46-0,58(\text{palha})+0,32(\text{palha})^2-0,02(\text{palha})^3$ $r^2=0,97$

Figura 5 - Comprimento da parte aérea (cm) da planta indicadora de resíduo de sulfentrazone no perfil, em função da quantidade de matéria seca de milho em cobertura do solo ARG, para as respectivas profundidades.

No solo LVA (28% de argila, 1,86% de MO e 4,8% de ionização do sulfentrazone) o herbicida lixiviou até a camada de 5-10 cm de profundidade; neste perfil, observa-se leve efeito da maior intensidade de palhada (9 t ha⁻¹) na interceptação de parte do herbicida, visualizado pelo maior comprimento da parte aérea da planta indicadora (Figura 2). No solo LR-SL (81% de argila, 7,37% de MO e 3,4% de ionização do sulfentrazone) o herbicida lixiviou até a camada de 0-5 cm de profundidade; neste perfil, a intensidade de palhada sobre o solo no momento da aplicação afetou pouco o movimento do sulfentrazone (Figura 3). Nos solos LR-CP (37% de argila, 2,56% de MO e 86,4% de ionização do sulfentrazone) e ARG (45% de argila, 2,69% de MO e 6,5% de ionização do sulfentrazone) a intensidade de palhada sobre o solo no momento de aplicação do herbicida não afetou a movimentação do sulfentrazone no perfil dos solos.

O sulfentrazone apresentou lixiviação diferenciada entre os solos estudados, sendo a escala de predisposição à lixiviação a seguinte: ARG > LR-CP > LVA > LR-SL (Tabela 3).

Tabela 2 - Toxidez aos 14 DAE (Fito 14), percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida (RCOM) e o percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida (RBIM), nos solos ARG, LR-CP, LVA e LR-SL

Palha (t ha ⁻¹)	Perfil	ARG			LR-CP			LVA			LR-SL		
		Fito 14	RCOM	RBIM	Fito 14	RCOM	RBIM	Fito 14	RCOM	RBIM	Fito 14	RCOM	RBIM
0,0	0-5	100*	88,9*	92,9*	100*	92,8*	87,2*	98*	83,0*	79,5*	95*	87,9*	91,3*
0,0	5-10	99*	84,9*	90,1*	85*	73,1*	79,9*	100*	88,9*	84,6*	0	7,1	2,3
0,0	10-15	85*	69,2*	79,5*	15*	34,9*	41,3*	0	43,5*	2,0	0	6,2	3,1
0,0	15-20	53*	53,3*	53,5*	0	14,6*	14,3	0	42,2*	3,8	0	6,1	5,2
1,5	0-5	100*	88,3*	86,5*	100*	92,3*	96,0*	99*	86,5*	87,5*	95*	82,5*	88,8*
1,5	5-10	92*	79,9*	81,5*	87*	70,3*	83,2*	92*	82,6*	72,9*	0	3,2	3,6
1,5	10-15	68*	54,5*	74,5*	15*	33,7*	70,2*	0	45,2*	4,4	0	3,8	6,9
1,5	15-20	47*	52,2*	53,3*	0	6,6	10,1	0	33,3*	2,0	0	8,4	8,1
3,0	0-5	100*	89,5*	89,6*	100*	89,4*	95,6*	100*	89,7*	81,0*	94*	57,1*	64,8*
3,0	5-10	99*	86,5*	87,9*	91*	70,2*	89,9*	97*	85,7*	85,4*	0	7,9	6,1
3,0	10-15	85*	64,2*	74,3*	16*	35,2*	40,9*	0	43,4*	3,2	0	8,6	6,9
3,0	15-20	73*	52,5*	55,7*	0	10,9	2,8	0	40,7*	8,0	0	8,7	9,1
6,0	0-5	100*	88,8*	89,6*	99*	90,9*	95,5*	100*	89,1*	81,4*	94*	64,0*	86,9*
6,0	5-10	99*	84,9*	85,8*	98*	83,7*	85,7*	98*	85,5*	75,7*	0	4,2	2,3
6,0	10-15	83*	63,3*	69,7*	16*	31,9*	57,7*	0	40,1*	6,6	0	8,4	4,6
6,0	15-20	53*	42,9*	56,0*	0	12,0*	9,2	0	32,0*	3,2	0	8,3	4,0
9,0	0-5	100*	88,3*	90,7*	100*	92,8*	94,8*	97*	85,0*	80,4*	96*	68,1*	86,5*
9,0	5-10	100*	85,9*	91,9*	88*	78,9*	78,8*	91*	68,9*	61,7*	0	2,0	9,1
9,0	10-15	88*	68,7*	64,0*	12*	39,8*	36,0	0	40,2*	3,2	0	6,6	1,0
9,0	15-20	67*	42,2*	62,4*	0	13,7*	8,2	0	37,3*	4,1	0	7,4	2,8
Testemunha		0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0

Médias seguidas por * diferiram da testemunha a 5% de probabilidade pelo teste de Dunnett.

No solo ARG (45% de argila, 2,69% de MO e 6,5% de ionização do sulfentrazone) o sulfentrazone lixiviou até a camada de 15-20 cm de profundidade no perfil da coluna – observado em todos os parâmetros analisados. A toxicidez na planta indicadora (14 DAE) foi superior a 47% no perfil de 15-20 cm. O comprimento da parte aérea, a biomassa acumulada na parte aérea, o percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida e o percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas.

No solo LR-CP (37% de argila, 2,56% de MO e 86,4% de ionização do sulfentrazone) o sulfentrazone lixiviou até a camada de 10-15 cm de profundidade no perfil da coluna, o que foi observado em quase todos os parâmetros analisados. A toxicidez na planta indicadora (14 DAE) foi superior a 10% no perfil de 10-15 cm. O comprimento da parte aérea e o percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida até o perfil de 15-20 cm diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas, indicando a presença de pequenas concentrações do sulfentrazone também neste perfil, ainda que não fosse suficiente para afetar os outros parâmetros avaliados, como a biomassa acumulada na parte aérea, o percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida e a toxicidez visual na planta indicadora aos 7 e 14 DAA, que diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas até o perfil de 10-15 cm de profundidade.

No solo LVA (28% de argila, 1,86% de MO e 4,8% de ionização do sulfentrazone) o sulfentrazone lixiviou até a camada de 5-10 cm de profundidade no perfil da coluna, o que se observou em quase todos os parâmetros analisados. A toxicidez na planta indicadora (14 DAE) foi superior a 91% no perfil de 5-10 cm. O comprimento da parte aérea e o percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida até o perfil de 15-20 cm diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas, indicando a presença de pequenas concentrações do sulfentrazone também neste perfil, ainda que não fosse suficiente para afetar os outros parâmetros avaliados, como a biomassa acumulada na parte aérea, o percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida e

a toxicidez visual na planta indicadora aos 7 e 14 DAA, que diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas até o perfil de 5-10 cm de profundidade.

No solo LR-SL (81% de argila, 7,37% de MO e 3,4% de ionização do sulfentrazone) o sulfentrazone lixiviou até a camada de 0-5 cm de profundidade no perfil da coluna, observado nos parâmetros analisados. A toxicidez na planta indicadora (14DAE) foi superior a 94% no perfil de 0-5 cm. O comprimento da parte aérea, a biomassa acumulada na parte aérea, o percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida e o percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida, no perfil de 0-5 cm, diferiram significativamente $P(0,05)$ com a testemunha plantada em solo isento de herbicidas.

A retenção de moléculas aniônicas pelo solo é grandemente influenciada por compostos que possuem cargas dependentes de pH, ou seja, a argila caulinita e minerais como gibsitita, goethita e hematita. Esses minerais contêm hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio, que não possuem carga permanente (Albro et al., 1984; McBride, 1989; Schulze, 1989). O valor de pH em que esses minerais ou compostos são neutros é determinado de ponto de carga zero (PCZ) (Higston et al., 1972), sendo específico para cada mineral. O PCZ da caulinita é 6,7, conseqüentemente, esta adquire carga positiva quando o $\text{pH} < 6,7$ (Bohn et al., 1985). Já o PCZ dos óxidos de ferro, oxiidróxidos de ferro e oxiidróxidos de alumínio é de 8,5, 9,0 e 10,4, respectivamente (McBride, 1989). Esses minerais e compostos adsorvem ânions quando o pH está abaixo do respectivo PCZ, dificultando assim a lixiviação do herbicida no solo.

Em condições tropicais onde os solos são altamente intemperizados, predominam óxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio e argilas silicatadas 1:1, de baixa reatividade (caulinita); desse modo, a matéria orgânica é o principal contribuinte para a CTC desses solos. Em contrapartida, as argilas silicatadas e os óxidos e oxiidróxidos de Fe e Al são os principais responsáveis pela adsorção de ânions, uma vez que em condições de solos agrícolas ($\text{pH} 4,5$ a $6,8$) contribuem mais com as cargas positivas da porção coloidal do solo, mesmo possuindo também cargas negativas. Portanto, a adsorção de ânions possui a particularidade de ser dependente de pH.

A habilidade de determinado solo em sorver um herbicida é de difícil determinação, uma vez que depende de vários fatores, como: constituição e atividade da fração argila, estruturação do solo, pH e teor de matéria orgânica. No entanto, sua

determinação torna-se mais difícil ainda quando o herbicida se dissocia na forma de íons, possuindo carga dependente de pH, como observado para o sulfentrazone (Grey et al., 1997). Segundo esses autores, o comportamento do sulfentrazone foi afetado pelo tipo de solo e pH deste; o pH foi considerado pelos autores o mais importante dos dois fatores. Como o sulfentrazone possui o pKa de 6,56, seu comportamento no solo é grandemente influenciado pelo pH deste, uma vez que seu pKa está próximo da faixa de pH comum nas áreas agrícolas (pH 4,5 a 6,8). A adsorção deste herbicida é decrescente e a suscetibilidade à lixiviação é crescente em condições de pH superior ao pKa (6,56) (Grey et al., 1997). De acordo com os autores, a lixiviação do sulfentrazone foi maior em solos de textura mais grossa do que naqueles mais argilosos. Portanto, para o solo LR-CP, foi o seu pH elevado que proporcionou ionização da molécula do sulfentrazone de 86,4%; este fator prevaleceu na maior disponibilidade de lixiviação do herbicida mesmo em presença de teores elevados de argila e matéria orgânica no solo.

A quantidade do sulfentrazone disponível no solo para ter ação herbicida ou com potencial para contaminar a água no subsolo é afetada pelo tipo, pH, umidade e teor de matéria orgânica do solo e das práticas de manejo deste (Grey et al., 1997; Wehtje et al. 1997; Reddy & Locke, 1998). Uma maior capacidade de sorção do sulfentrazone no solo implica menor potencial de lixiviação, porém exige maiores doses do herbicida para demonstrar a mesma atividade biológica. A menor retenção no solo proporciona maior potencial de lixiviação e contaminação do ambiente, diluindo a quantidade do herbicida aplicado, o que proporcionará redução do controle de plantas daninhas, ou, ainda a perda da seletividade pela presença do herbicida em maior profundidade, próximo ao sistema radicular.

Segundo Reddy & Locke (1998), a maior sorção do sulfentrazone em solos submetidos ao sistema de plantio direto do que em solos sob plantio convencional é atribuída aos maiores teores de carbono orgânico acumulado no plantio direto.

Dentre os principais constituintes da CTC de solos tropicais, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) são as que possuem menor contribuição na sorção do sulfentrazone, e bauxita (óxido de alumínio), hematita (óxido de ferro cristalino) e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica) são os principais responsáveis pela sorção deste herbicida nos solos brasileiros (capítulo 1).

O solo LR-SL adsorveu mais o sulfentrazone do que os outros três solos estudados, retendo-o na camada de 0-5 cm, uma vez que é muito argiloso (81% de

argila), possui elevado teor de matéria orgânica (7,37%) e o pH 5,10 é inferior ao pKa do herbicida (3,4% de ionização do sulfentrazone), semelhantemente ao observado por Grey et al. (1997) e Reddy & Locke (1998). No entanto, o ARG, mesmo possuindo 45% de argila, 2,69% de MO e pH 5,40 (6,5% de ionização do sulfentrazone), demonstrou baixa adsorção do sulfentrazone e conseqüente lixiviação até a camada de 15-20 cm de profundidade, possivelmente devido à constituição da fração argila (Reddy & Locke, 1998). O LR-SL possui maior teor de hematita e gibsitita do que o ARG, o que possivelmente influenciou a maior sorção do sulfentrazone. A alta habilidade de sorção de herbicidas aniônicos por solos ricos nesses minerais foi previamente relatada, como para chlorimuron (Goetz et al., 1989) e sulfentrazone (capítulo 2). O teor de carbono orgânico mais elevado no LR-SL também contribuiu para a maior adsorção do sulfentrazone (Reddy & Locke, 1998).

Rizzi (2003) observou maior biodisponibilidade do sulfentrazone na solução do solo PVAd (textura arenosa), diferindo significativamente dos solos LVdf (textura argilosa) e LVd (textura média), demonstrando, assim, maior disponibilidade à lixiviação no perfil do solo. Os solos de textura média e argilosa mostraram maior valor de Kd do que o solo de textura arenosa.

O pH nos solos em torno de 5,00 a 5,40 encontra-se na faixa do pKa dos ácidos húmicos (em torno de 4,8-5,2), favorecendo seu formato globular, com maior conteúdo de sítios hidrofóbicos (Senesi et al., 1996). Este pH também resulta num equilíbrio entre cargas positivas e negativas; como o sulfentrazone é um ácido fraco (pKa=6,56), nessas condições de pH ocorre protonação de parte de seus grupamentos (principalmente fenólicos e sulfônicos), resultando em um comportamento parcial catiônico (Grey et al., 2000), sendo seu grau de ionização baixo e variado, de acordo com o pH dos solos (< do que 7%, à exceção do LR-CP). Nessa situação, haverá elevada atração entre as moléculas do sulfentrazone e os grupamentos dos ácidos húmicos que se encontram sem carga ou com cargas negativas.

O estudo da disposição de cargas e potenciais de carga relativa na molécula do sulfentrazone demonstrou a presença de cargas relativas ou região positiva e negativa, em condições de pH constante, indicando o potencial de adsorção aniônica ou catiônica do sulfentrazone no solo por forças de London Van Der Waals ou outra força de atração fraca (Grey et al., 2000).

Paula Neto (1999), estudando a influência de atributos de diferentes classes de solos (LVA, LV, LVdf e NV) na eficiência do sulfentrazone no controle da tiririca

(*Cyperus rotundus*), observou que essa eficiência diminuiu com o aumento no teor de óxidos de ferro. Rizzi (2003) constatou maior sorção de sulfentrazone em solo com maior teor de óxidos de ferro, argila e matéria orgânica, demonstrando a importância desses componentes na sorção do sulfentrazone.

Essa diferença quanto ao potencial de lixiviação do sulfentrazone nos solos e à menor mobilidade em um LR também foi verificada por Rossi et al. (2000), que, estudando a mobilidade do sulfentrazone em duas classes de solos, observaram que o herbicida lixiviou na camada de 0-7,5 cm no Latossolo Roxo e até 50 cm no Latossolo Vermelho-Amarelo.

Ao ranquear os solos estudados quanto à sorção, considerando a proporção média do sulfentrazone sorvido em relação à concentração inicial, a ordem decrescente foi a seguinte: LR-SL (24,51%) > ARG (18,61%) > LVA-JP (16,68%) > LR-CP (16,05%) (capítulo 2), demonstrando, assim, incoerência apenas para a maior lixiviação do ARG, uma vez que possui maior sorção do que o LVA e LR-CP, e este possuía pH 5,4, o qual não condiciona maior lixiviação (6,5% de ionização do sulfentrazone).

O LVA (pH 5,26) proporcionou lixiviação do sulfentrazone até a camada de 5-10 cm de profundidade mesmo possuindo menor teor de argila (28%) e MO (1,86%) que os demais solos, possivelmente por possuir maior teor de hematita e gibsite em sua constituição mineralógica do que o ARG. Já o LR-CP, mesmo possuindo 37% de argila, 2,56% de MO e possuir óxidos e oxiidróxidos de Fe e Al na constituição de sua fração argila, apresentou lixiviação do sulfentrazone até a camada de 10-15 cm de profundidade, uma vez que possuía o pH 7,36, superior ao pKa do sulfentrazone (86,4% de ionização do sulfentrazone), semelhantemente ao observado por Grey et al. (1997). Neste valor de pH, a capacidade adsortiva do sulfentrazone foi reduzida, com conseqüente aumento do potencial de lixiviação, possivelmente devido a três fatores: a) o pH está superior ao pKa do sulfentrazone – assim, ocorre maior presença de formas aniônicas do herbicida, ocasionando repulsão das moléculas aniônicas pelas cargas negativas da superfície coloidal; b) o pH é superior ao PCZ da caulinita (i.e., 6,7) – assim, decresce a participação deste mineral abundante nestes solos, na sorção aniônica; c) a ionização dependente de pH afeta grandemente as propriedades químicas do sulfentrazone, ou seja, a solubilidade em água, que aumenta de 110 ppm no pH 6,0 para 1.600 ppm no pH 7,5 (FMC Corp., 1995).

CONCLUSÕES

Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

- A passagem (lixiviação) do sulfentrazone (600 g.ha⁻¹) da palhada para o solo e também sua movimentação no solo não foram influenciadas pela quantidade de palha na superfície do solo (0; 1,5; 3,0; 6,0; e 9,0 t.ha⁻¹ de matéria seca) quando, após sua aplicação, ocorreu a chuva de 20 mm.
- O sulfentrazone apresentou lixiviação diferenciada entre os solos estudados, sendo a escala de predisposição à lixiviação a seguinte: Argissolo - Viçosa (ARG) > Latossolo Roxo – Capinópolis (LR-CP) > Latossolo Vermelho-Amarelo – João Pinheiro (LVA) > LR – Sete Lagoas (LR-SL).
- No ARG (49% de argila, pH 5,4 e 2,69% de MO), o sulfentrazone lixiviou até a camada de 15-20 cm de profundidade.
- No LR-CP (37% de argila, pH 7,36 e 2,56% de MO), o sulfentrazone lixiviou até a camada de 10-15 cm de profundidade.
- No LVA (28% de argila, pH 5,26 e 1,86% de MO), o sulfentrazone lixiviou até a camada de 5-10 cm de profundidade.
- No LR-SL (81 % de argila, pH 5,10 e 7,37% de MO), o sulfentrazone se concentrou quase que totalmente na profundidade de 0-5 cm.
- O potencial de controle das plantas daninhas, bem como seu impacto ambiental, depende das características físico-químicas da molécula do sulfentrazone, das características físico-químicas dos solos e sua mineralogia e do teor de matéria orgânica.

LITERATURA CITADA

ALBRO, P. W. et al. Determination of the pKa values of metribuzin and three of its metabolites; a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. **J. Agric. Food Chem.**, v. 32, p. 212-217, 1984.

BARROS, A. C.; ALBERTON, M. L.; LIMA, A. A. B. Eficácia e seletividade de misturas em tanque de herbicidas de pré-emergência, em plantio direto na cultura da soja. **R. Bras. Herb.**, v. 1, n. 3, p. 249-254, 2000.

- BANKS, P. A.; ROBINSON, E. L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor and metolachlor as affect by weat (*Triticum aestivum*), atraw irrigation. **Weed Sci.**, v. 34, p. 607-611, 1986.
- BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. Anion and molecular retention. In: WILEY, J. **Soil Chemistry**. New York: [s.n.]. 1985. p. 184-207.
- COBUCCI, T. Manejo integrado de plantas daninhas em sistema de plantio direto. In: ZAMBOLIM, L. **Manejo integrado Fitossanidade: cultivo protegido, pivô central e plantio direto**. Viçosa: Ed. dos autores, 2001. 722 p.
- FMC Corp. **Technical bulletin of sulfentrazone**. Philadelphia: FMC corporation, 1995. 6 p.
- FORNAROLL, D. A. **Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine**. 1997. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – UEL-Londrina, PR.
- FRANS, R. E. Measuring plant responses. In: WILKINSON, R. E. (Ed.). **Research methods in weed Science**. [S.l.]: Southern Weed Science Society, 1972. p. 28-41.
- GOETZ, A. J.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G.; HAJEK, B. Sorption and mobility of chlorimuron in Alabama soils. **Weed Science**, v. 37, p. 428-433, 1989.
- GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; HANCOCK, H. G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Sci.**, v. 45, p. 733-738, 1997.
- HANCOCK, S. S. Post-emergent activity of F6285 in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 63, 1994.
- HANCOCK, S. S. Weed spectrum of F6285 in soybeans. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 49, 1992.
- HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion sorption by goethite and gibbsite. **J. Soil Sci.**, v. 23, p. 177-192, 1972.
- LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine retention by crop residues in reduced-tillage systems. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 32, p. 303-307, 1979.
- McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. pp. 35-88.
- PAULA NETO, J. F. **Avaliação das possíveis influencias de atributos de solos na eficiência do sulfentrazone no controle de tiririca (*Cyperus rotundus* L.)**. 1999. 80 f. Monografia (Trabalho de graduação em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1999.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Sci.**, v. 46, p. 494-500, 1998.

RIZZI, F. R. Sorção de sulfentrazone em função da textura, matéria orgânica e umidade de solos. 2003. 84 f. Tese (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrárias da UNESP, campus de Botucatu, 2003.

RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; FORNAROLLI, D. A. Aplicação de trifluralin em pré-emergência, sobre diferentes quantidades de cobertura morta, no sistema de plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DE PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambú, MG. **Resumos ...** Viçosa, MG: SBCPD, 1997. p. 365.

RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; YADA, I. F. U. Retenção pela palhada de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da soja, em plantio direto. **R. Bras. Herb.**, v. 1, n. 1, p. 67-72, 2000.

RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; YADA, U.; FORNAROLLI, D. A. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 445-458, 1999.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 4.ed. Londrina, PR: Edição dos Autores, 1998. 648 p.

ROSSI, C. V. S.; ALVES, P. L. C. A.; MARQUES JR, J. Mobilidade do sulfentrazone em colunas de duas classes de solo (LR e LV). In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22., 2000, Foz do Iguaçu-PR. **Resumos...** Londrina, PR: SBCPD, 2000. p. 393.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. pp. 1-34.

WALKER, R. H. F6285 applied postemergence in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 64, 1994.

WALKER, R. H.; RICHBURG, J. S.; JONES, R. E. F6285 efficacy as affected by rate and method of application. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 51, 1992.

WEHTJE, G.; WALKER, R. H.; GREY, T. L.; SPRATLIN, C. E. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 48, p. 224, 1997.

APÊNDICE A

Tabela 1A - Resumo da análise de variância da fitotoxidez aos 7 e 14 DAE (Fito 7 e Fito 14, respectivamente), comprimento da parte aérea do sorgo (Comprimento), biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo (Biomassa), percentual de redução do comprimento da parte aérea do sorgo em relação à testemunha sem herbicida (R-Comprimento) e percentual de redução da biomassa seca acumulada na parte aérea das plantas de sorgo em relação à testemunha sem herbicida (R-Biomassa)

Fonte de variação	GL	Quadrado médio					
		Fito 7	Fito 14	Comprimento	Biomassa	R-Comprimento	R-Biomassa
Solo	3	38.980,800**	37.507,800**	2.338,800**	0,589**	26.654,520**	29.137,880**
Palha	4	78,348**	97,010**	8,404**	0,001 ^{ns}	90,244**	53,293 ^{ns}
Perfil	3	91.174,900**	93.354,630**	4.161,197**	0,698**	41.023,030**	53.456,500**
Solo x Palha	12	54,631**	80,255**	7,201**	0,001 ^{ns}	71,870**	84,609 ^{ns}
Solo x Perfil	9	10.263,920**	10.646,470**	379,104**	0,113**	3.506,783**	6.914,226**
Palha x Perfil	12	35,017*	33,105 ^{ns}	6,361**	0,004 ^{ns}	65,500**	190,120 ^{ns}
Solo x Palha x Perfil	36	28,156*	30,901*	7,290**	0,005 ^{ns}	77,501**	220,735 ^{ns}
Testemunha	3	0,000 ^{ns}	0,000 ^{ns}	14,763**	0,037**	2,578 ^{ns}	16,518 ^{ns}
Fatorial vs Testemunhas	1	30.061,630**	30.877,480**	3.136,579**	0,438**	31.425,040**	28.298,300**
Resíduo	168	16,046	19,398	2,275	0,006	22,624	264,741
CV (%)		8,2	8,9	9,6	38,2	9,5	34,3

** significativo a 1% pelo teste F.

* significativo a 5% pelo teste F.

^{ns} não-significativo pelo teste F.

Tabela 2A - Toxidez aos 7 dias após a emergência de plantas de sorgo, influenciada pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	92 Aa	100 Aa	99 Aa	98 Aa	93 Aa	100 Aa	100 Aa	98 Aa
5-10	0 Bc	99 Aa	83 Bb	98 Aa	0 Bc	92 Aa	83 Bb	87 Bab
10-15	0 Bc	85 Ba	10 Cb	0 Bc	0 Bc	68 Ba	10 Cb	0 Cc
15-20	0 Bb	57 Ca	0 Db	0 Bb	0 Bb	57 Ca	0 Db	0 Cb
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	93 Aa	100 Aa	100 Aa	100 Aa	93 Aa	100 Aa	98 Aa	100 Aa
5-10	0 Bc	99 Aa	87 Bb	95 Aab	0 Bb	99 Aa	95 Aa	95 Aa
10-15	0 Bc	87 Ba	12 Cb	0 Bc	0 Bc	83 Ba	11 Bb	0 Bc
15-20	0 Bb	73 Ca	0 Db	0 Bb	0 Bb	53 Ca	0 Cb	0 Bb
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	95 Aa	99 Aa	100 Aa	95 Aa				
5-10	0 Bd	100 Aa	79 Bc	90 Ab				
10-15	0 Bc	86 Ba	10 Cb	0 Bc				
15-20	0 Bb	67 Ca	0 Db	0 Bb				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 3A - Toxidez aos 14 dias após a emergência de plantas de sorgo, influenciada pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	95 Aa	100 Aa	100 Aa	98 Aa	95 Aa	100 Aa	100 A	99 Aa
5-10	0 Bc	99 Aa	85 Bb	100 Aa	0 Bb	92 Aa	87 A	92 Aa
10-15	0 Bc	85 Ba	15 Cb	0 Bc	0 Bc	68 Ba	15 B	0 Bc
15-20	0 Bb	53 Ca	0 Db	0 Bb	0 Bb	47 Ca	0 b	0 Bb
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	94 Aa	100 Aa	100 Aa	100 Aa	94 Aa	100 Aa	99 Aa	100 Aa
5-10	0 Bb	99 Aa	91 Aa	97 Aa	0 Bb	99 Aa	98 Aa	98 Aa
10-15	0 Bc	85 Ba	16 Bb	0 Bc	0 Bc	83 Ba	16 Bb	0 Bc
15-20	0 Bb	73 Ca	0 Cb	0 Bb	0 Bb	53 Ca	0 Cb	0 Bb
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	96 Aa	100 Aa	100 Aa	97 Aa				
5-10	0 Bc	100 Aa	88 Bb	91 Aab				
10-15	0 Bc	88 Ba	12 Cb	0 Bc				
15-20	0 Bb	67 Ca	0 Db	0 Bb				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 4A - Comprimento da parte aérea de plantas de sorgo, influenciado pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	3,62 Ba	3,40 Ca	2,50 Da	5,22 Ba	5,23 Ba	3,60 Ba	2,67 Da	4,13 Ca
5-10	27,77 Aa	4,63 Cc	9,33 Cb	3,42 Bc	28,93 Aa	6,17 Bc	10,30 Cb	5,33 Cc
10-15	28,03 Aa	9,43 Bd	22,57 Bb	17,33 Ac	28,77 Aa	13,96 Ac	23,00 Bb	16,80 Bc
15-20	28,07 Aa	14,32 Ac	29,60 Aa	17,73 Ab	27,38 Ab	14,65 Ac	32,37 Aa	20,47 Ac
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	12,83 Ba	3,22 Cb	3,67 Db	3,17 Bb	10,77 Ba	3,43 Cb	3,17 Cb	3,33 Bb
5-10	27,53 Aa	4,13 Cc	10,33 Cb	4,38 Bc	28,64 Aa	4,62 Cb	5,67 Cb	4,44 Bb
10-15	27,33 Aa	10,97 Bd	22,47 Bb	17,37 Ac	27,40 Aa	11,27 Bd	23,60 Bb	18,37 Ac
15-20	27,30 Ab	14,57 Ad	30,90 Aa	18,20 Ac	27,43 Aa	17,50 Ac	30,50 Aa	20,87 Ab
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	9,53 Ba	3,60 Cb	2,50 Db	4,61 Cb				
5-10	29,29 Aa	4,34 Cc	7,30 Cbc	9,55 Bb				
10-15	27,93 Aa	9,60 Bc	20,87 Bb	18,33 Ab				
15-20	27,70 Aa	17,73 Ab	29,93 Aa	19,23 Ab				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 5A - Biomassa seca acumulada na parte aérea de plantas de sorgo, influenciada pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	0,036 Ba	0,027 Ba	0,063 Ca	0,042 Ba	0,046 Ba	0,052 Ba	0,250 Ca	0,026 Ba
5-10	0,401 Aa	0,038 Bb	0,100 Cb	0,032 Bb	0,396 Aa	0,071 ABb	0,083 BCb	0,056 Bb
10-15	0,398 Aa	0,079 ABc	0,291 Bab	0,202 Abc	0,382 Aa	0,098 ABb	0,148 Bb	0,197 Ab
15-20	0,389 Aa	0,179 Ab	0,425 Aa	0,198 Ab	0,378 Aa	0,180 Ab	0,446 Aa	0,202 Ab
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	0,145 Ba	0,040 Ba	0,022 Ca	0,039 Ba	0,054 Ba	0,040 Ba	0,023 Ca	0,038 Ba
5-10	0,386 Aa	0,047 ABb	0,050 Cb	0,030 Bb	0,401 Aa	0,055 ABb	0,071 Cb	0,050 Bb
10-15	0,382 Aa	0,099 ABc	0,293 Bab	0,199 Abc	0,391 Aa	0,117 ABb	0,210 Bb	0,192 Ab
15-20	0,373 Aa	0,171 Ab	0,483 Aa	0,189 Ab	0,394 Aa	0,170 Ab	0,451 Aa	0,199 Ab
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	0,055 Ba	0,036 Aa	0,026 C	0,040 Ba				
5-10	0,373 Aa	0,031 Ab	0,105 C	0,079 ABb				
10-15	0,407 Aa	0,139 Ac	0,318 B	0,199 Abc				
15-20	0,399 Aa	0,145 Ab	0,456 A	0,197 Ab				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 6A - Percentual de redução do comprimento da parte aérea de plantas de sorgo, em relação à testemunha sem herbicida, influenciado pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	87,9 Aa	88,9 Aa	92,8 Aa	83,0 Aa	82,5 Aa	88,3 Aa	92,3 Aa	86,5 Aa
5-10	7,1 Bc	84,9 Aa	73,1 Bb	88,9 Aa	3,2 Bc	79,9 Aab	70,3 Bb	82,6 Aa
10-15	6,2 Bc	69,2 Ba	34,9 Cb	43,5 Bb	3,8 Bc	54,5 Ba	33,7 Cb	45,2 Ba
15-20	6,1 Bc	53,3 Ca	14,6 Dc	42,2 Bb	8,4 Bc	52,2 Ba	6,6 Dc	33,3 Cb
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	57,1 Ab	89,5 Aa	89,4 Aa	89,7 Aa	64,0 Ab	88,8 Aa	90,9 Aa	89,1 Aa
5-10	7,9 Bc	86,5 Aa	70,2 Bb	85,7 Aa	4,2 Bb	84,9 Aa	83,7 Aa	85,5 Aa
10-15	8,6 Bc	64,2 Ba	35,2 Cb	43,4 Bb	8,4 Bc	63,3 Ba	31,9 Bb	40,1 Bb
15-20	8,7 Bc	52,5 Ca	10,9 Dc	40,7 Bb	8,3 Bc	42,9 Ca	12,0 Cc	32,0 Bb
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	68,1 Ab	88,3 Aa	92,8 Aa	85,0 Aa				
5-10	2,0 Bc	85,9 Aa	78,9 Ba	68,9 Bb				
10-15	6,6 Bc	68,7 Ba	39,8 Cb	40,2 Cb				
15-20	7,4 Bb	42,2 Ca	13,7 Db	37,3 Ca				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 7A - Percentual de redução da biomassa acumulada na parte aérea, em relação à testemunha sem herbicida, de plantas de sorgo, influenciado pelo sulfentrazone nos diferentes solos e perfis, para cada nível de palha de milho

Perfil	0 t ha ⁻¹				1,5 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	91,3 Aa	92,9 Aa	87,2 Aa	79,5 Aa	88,8 Aa	86,5 Aa	96,0 Aa	87,5 Aa
5-10	2,3 Bb	90,1 Aa	79,9 Aa	84,6 Aa	3,6 Bb	81,5 Aa	83,2 Aa	72,9 Aa
10-15	3,1 Bc	79,5 ABa	41,3 Bb	2,0 Bc	6,9 Bb	74,5 Aa	70,2 Aa	4,4 Bb
15-20	5,2 Bb	53,5 Ba	14,3 Bb	3,8 Bb	8,1 Bb	53,3 Aa	10,1 Bb	2,0 Bb
Perfil	3,0 t ha ⁻¹				6,0 t ha ⁻¹			
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA
0-5	64,8 Aa	89,6 Aa	95,6 Aa	81,0 Aa	86,9 Aa	89,6 Aa	95,5 Aa	81,4 Aa
5-10	6,1 Bb	87,9 Aa	89,9 Aa	85,4 Aa	2,3 Bb	85,8 Aa	85,7 ABa	75,7 Aa
10-15	6,9 Bbc	74,3 Aa	40,9 Bab	3,2 Bc	4,9 Bb	69,7 Aa	57,7 Ba	6,6 Bb
15-20	9,1 Bb	55,7 Aa	2,8 Cb	8,0 Bb	4,0 Bb	56,0 Aa	9,2 Cb	3,2 Bb
Perfil	9,0 t ha ⁻¹							
	LR-SL	ARG	LR-CA	LVA				
0-5	86,5 Aa	90,7 Aa	94,8 Aa	80,4 Aa				
5-10	9,1 Bb	91,9 Aa	78,8 Aa	61,7 Aa				
10-15	1,0 Bc	64,0 Aa	36,0 Bab	3,2 Bbc				
15-20	2,8 Bb	62,4 Aa	8,2 Bb	4,1 Bb				

* As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, para cada nível de palha, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Tabela 8A - Comprimento da parte aérea do sorgo nos diferentes solos

Palha (t ha ⁻¹)	Perfil	LR-SL	ARG	LR-CP	LVA
0,0	0-5	3,62*	3,40*	2,50*	5,22*
0,0	5-10	27,77	4,63*	9,33*	3,42*
0,0	10-15	28,03	9,43*	22,57*	17,33*
0,0	15-20	28,07	14,32*	29,60*	17,73*
1,5	0-5	5,23*	3,60*	2,67*	4,13*
1,5	5-10	28,93	6,17*	10,30*	5,33*
1,5	10-15	28,77	13,96*	23,00*	16,80*
1,5	15-20	27,38	14,65*	32,37*	20,47*
3,0	0-5	12,83*	3,22*	3,67*	3,17*
3,0	5-10	27,53	4,13*	10,33*	4,38*
3,0	10-15	27,33	10,97*	22,47*	17,37*
3,0	15-20	27,30	14,57*	30,90*	18,20*
6,0	0-5	10,77*	3,43*	3,17*	3,33*
6,0	5-10	28,64	4,62*	5,67*	4,44*
6,0	10-15	27,40	11,27*	23,60*	18,37*
6,0	15-20	27,43	17,50*	30,50*	20,87*
9,0	0-5	9,53*	3,60*	2,50*	4,61*
9,0	5-10	29,29	4,34*	7,30*	9,55*
9,0	10-15	27,93	9,60*	20,87*	18,33*
9,0	15-20	27,70	17,73*	29,93*	19,23*
Testemunha		29,90	30,67	34,67	30,67

Médias seguidas por * diferiram da testemunha a 5% de probabilidade pelo teste de Dunnett.

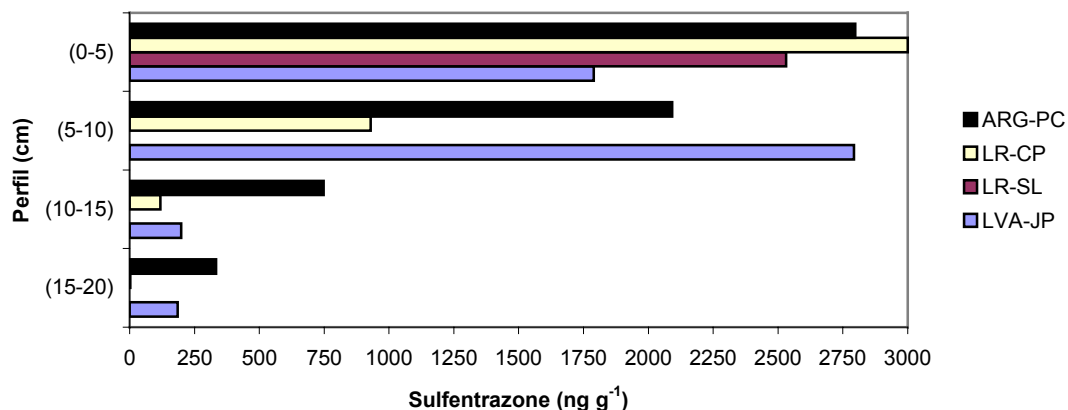


Figura 1A - Concentração do sulfentrazone (ng g^{-1}) no perfil dos diferentes solos estudados, para os tratamentos com as coberturas do solo de 0 t ha^{-1} de matéria seca de palha de milho.

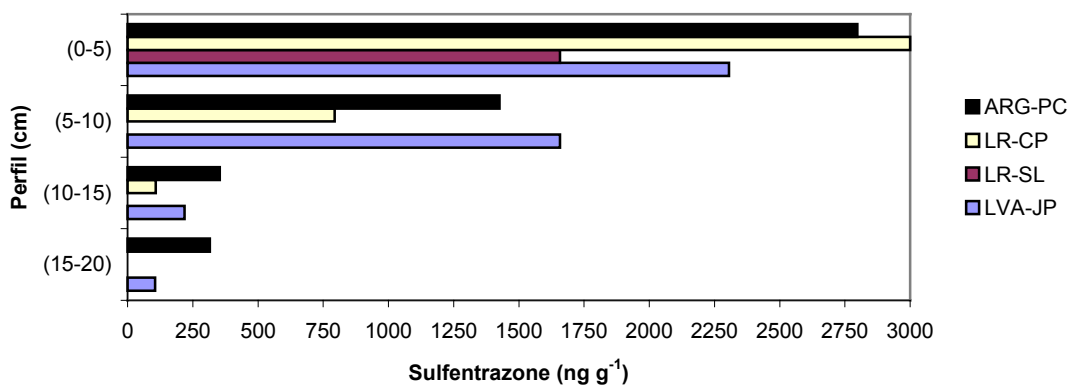


Figura 2A - Concentração do sulfentrazone (ng g^{-1}) no perfil dos diferentes solos estudados, para os tratamentos com as coberturas do solo de $1,5 \text{ t ha}^{-1}$ de matéria seca de palha de milho.

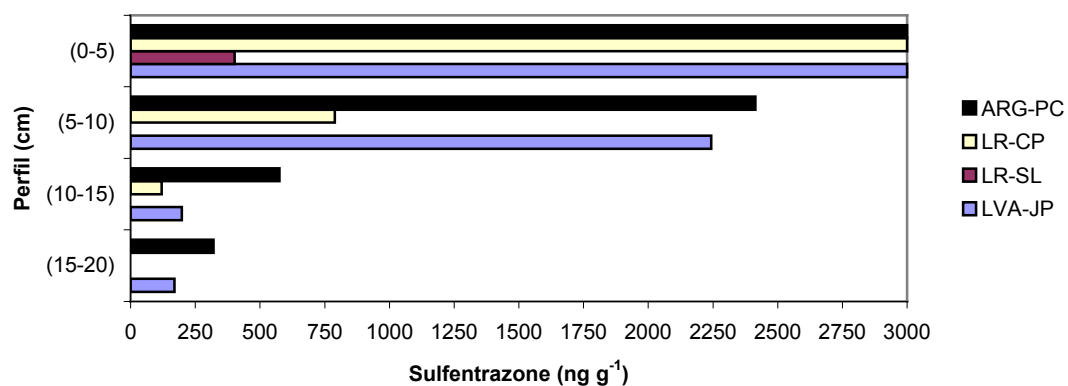


Figura 3A - Concentração do sulfentrazone (ng g^{-1}) no perfil dos diferentes solos estudados, para os tratamentos com as coberturas do solo de $3,0 \text{ t ha}^{-1}$ de matéria seca de palha de milho.

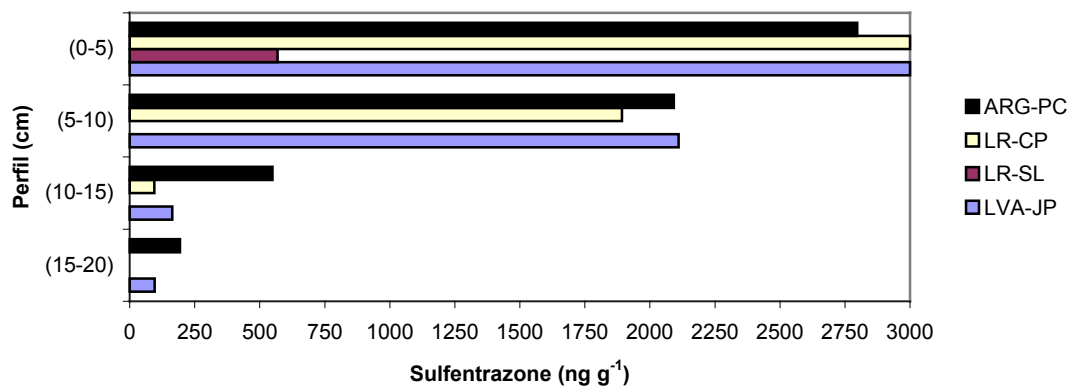


Figura 4A - Concentração do sulfentrazone (ng g^{-1}) no perfil dos diferentes solos estudados, para os tratamentos com as coberturas do solo de $6,0 \text{ t ha}^{-1}$ de matéria seca de palha de milho.

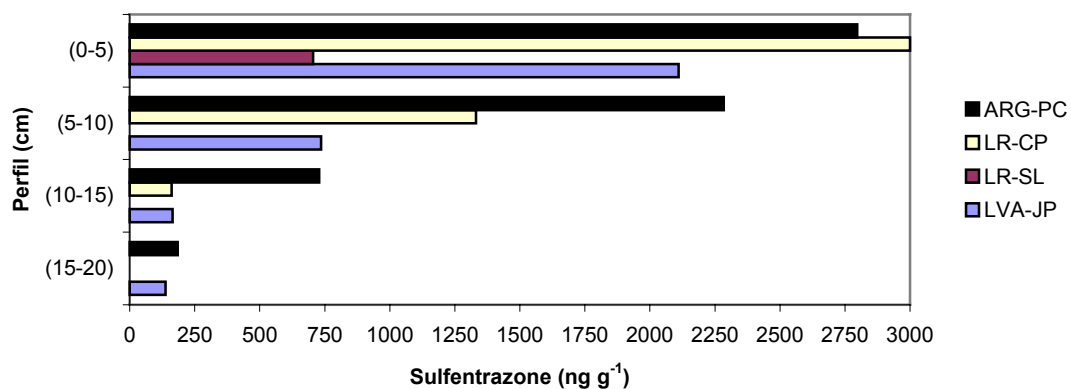


Figura 5A - Concentração do sulfentrazone (ng g^{-1}) no perfil dos diferentes solos estudados, para os tratamentos com as coberturas do solo de $9,0 \text{ t ha}^{-1}$ de matéria seca de palha de milho.

4. PERSISTÊNCIA DO SULFENTRAZONE EM SOLO SUBMETIDO A DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o efeito dos sistemas de manejo do solo, convencional e plantio direto, na dissipação e persistência do sulfentrazone em campo. Realizaram-se coletas de solo (0-10 cm de profundidade) aos 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias após a aplicação (DAA) de sulfentrazone (600 g ha⁻¹). As amostras foram secas à sombra, passadas em peneira de 2 mm e posteriormente armazenadas a -20 °C. Após a última coleta, realizou-se a extração do sulfentrazone das amostras e posterior quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência, sendo, também, realizado bioensaio (*Sorghum bicolor*). A característica avaliada na planta indicadora que melhor respondeu à presença do sulfentrazone no substrato foi o comprimento da parte aérea e sua relação com o comprimento da parte aérea da testemunha sem herbicida. A persistência do sulfentrazone foi afetada pelo sistema de manejo do solo, sendo observada a meia-vida de 36 dias no plantio direto (3,44% de MO e pH 5,60) e de 64 dias no convencional (2,69% de MO e pH 5,40). Essa degradação é lenta e caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo. O bioensaio detectou maior concentração do herbicida no plantio convencional do que a detectada pelo método analítico (extração com metanol). No entanto, no plantio direto, a planta indicadora detectou menor quantidade do herbicida disponível no solo, não diferindo da testemunha sem herbicida aos 180 e 210 DAA, indicando que o sulfentrazone detectado pelo método analítico não estava disponível na solução do solo.

Palavras-chave: degradação, meia-vida, HPLC, bioensaio, plantio direto.

SULFENTRAZONE PERSISTENCE IN SOIL UNDER DIFFERENT MANAGEMENT SYSTEMS

ABSTRACT

This research was carried out to study the effects of the conventional and no-till planting systems of soil management on dissipation and persistence of the sulfentrazone under field conditions. Soil collections were performed (0-10 cm depth) at 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 210 days after application (DAA) of sulfentrazone (600 g ha⁻¹). The shade-dried samples were passed through a 2 mm sieve, and later stored at -20 °C. After the last collection, the sulfentrazone was extracted from samples and quantified by liquid chromatography, besides the accomplishment of the bioassay (*Sorghum bicolor*). The evaluated characteristic evaluated in the indicator plant showing the best response to the sulfentrazone presence in substratum was the aerial part length of the control without herbicide. The dissipation of the sulfentrazone in soil was affected by the soil management system, with a 36-day half life being observed in the no-till planting (3.44% OM and 5.60 pH) and 64-day half life in the conventional one (2.69% OM and 5.40 pH). This dissipation is slow and characterized by a gradual decline in herbicide concentration over time. The bioassay showed a higher concentration of the herbicide in the conventional planting than that detected by the analytical method (methanol extraction). In no-till planting, however, the indicator plant detected a lower amount of the herbicide available in soil, so not differing from the control without herbicide at the 180 and 210 DAA, and indicating that the sulfentrazone detected by the analytic method was not available in soil solution.

Keywords: degradation, half-life, HPLC, bioassay, no-till planting

INTRODUÇÃO

Assim que o herbicida é aplicado ao solo, dá-se início a um processo de redistribuição e degradação, o qual só tem fim quando todo o herbicida é transformado em outros compostos. Esse processo pode ser curto, como em moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos, em moléculas mais persistentes

(Clay, 1993). O processo de redistribuição é dinâmico e depende das propriedades do herbicida, como sua formulação, pressão de vapor e pKa, condições climáticas, vegetação e cobertura do solo, condições físico-químicas do solo e manejo da área.

Os fatores que influenciam o destino do herbicida, bem como sua redistribuição, são a volatilização, a fotodegradação, a absorção pelas plantas, a complexação com outras moléculas, a adsorção, a dessorção, a degradação, a lixiviação para o lençol freático, ou mesmo outro destino.

A taxa de dissipação do herbicida no solo afeta o controle de plantas daninhas e sua persistência no ambiente (Wehtje et al., 1997). A persistência e o potencial risco de toxidez nas culturas subseqüentes, “carryover”, de herbicidas aplicados no solo são afetados pelos fatores que influenciam a redistribuição, como a textura do solo, as condições ambientais e o sistema de manejo (Walsh et al., 1993; Isensee & Sadeghi, 1994; Brown et al., 1996; Reddy & Locke, 1998; Ohmes et al., 2000).

O sistema de plantio direto possibilita a formação de uma camada de palha e resíduos vegetais em diversas fases de decomposição sobre a superfície do solo. Esta cobertura do solo interage com o herbicida aplicado, podendo modificar o seu destino final.

Alguns herbicidas, como pendimethalin (Rodrigues et al., 2000), trifluralin (Rodrigues et al., 1997), metolachlor (Banks & Robison, 1986; Cobucci, 2001) e dimethenamid (Cobucci, 2001), mesmo ocorrendo chuva após a aplicação, são retidos na palhada, não atingindo o solo, ou atingindo-o em pequena quantidade, devido à pequena capacidade de lixiviar da palha para o solo. Outros herbicidas são facilmente lixiviados para o solo, com chuvas ocorrendo após a aplicação, como é o caso do diclosulan (Cobucci, 2001; Barros et al., 2000) e do sulfentrazone (Rodrigues et al., 1999, 2000; Cobucci, 2001; Barros et al., 2000), os quais se mostram com boas perspectivas de uso em plantio direto.

A quantidade (Rodrigues et al., 1999) e a origem da cobertura morta podem influenciar a capacidade de um herbicida em atingir o solo no sistema de plantio direto, proporcionando, assim, variação na quantidade de herbicida que nele chega, onde estará sujeito à interação com ele, como a retenção (sorção), lixiviação e degradação.

A argila e a matéria orgânica são os componentes do solo com maior influência na sorção de herbicidas quando as moléculas são cátions ou contêm componentes catiônicos. A sorção de moléculas aniônicas pelo solo é grandemente influenciada por componentes do solo que possuem sua carga dependente do pH, ou seja, a argila

caulinita e minerais como gibsita, goethita e hematita. Esses minerais contêm hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio, que não possuem carga permanente (Albro et al., 1984; McBride, 1989; Schulze, 1989).

Isensee & Sadeghi (1994) observaram recuperação de cerca de 2,6 vezes mais atrazine na camada superficial de 10 cm em solo sob sistema convencional do que em plantio direto. No entanto, a estimativa da meia-vida demonstrou que a taxa de dissipação e/ou degradação não diferiram entre os sistemas de manejo do solo. Segundo Brown et al. (1996), o manejo do solo e a cobertura vegetal não influenciaram a dissipação do fluometuron na meia estação, sendo detectados em todos os tratamentos um ano após a aplicação.

Sulfentrazone, [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-diidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida], é um herbicida do grupo químico das ariltriazolinonas, registrado para controle de plantas daninhas nas culturas de eucalipto, cana-de-açúcar e soja. Sua atividade foi demonstrada quando aplicado na pré-semeadura ou pré-emergência (Walker et al., 1992; Barros et al., 2000), ou em pós-emergência (Hancock, 1994; Walker, 1994), controlando numerosas espécies dicotiledôneas e certas monocotiledôneas (Hancock, 1992). A degradação microbiana é considerada o método primário de dissipação no solo; sua meia-vida varia de 110 a 280 dias, dependendo das condições climáticas e do solo (FMC corp., 1999).

A adsorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo e do pH do solo; a sorção decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima do pKa (Grey et al., 1997). A eficácia de sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, do pH e da umidade no solo; o controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores de matéria orgânica, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (Wehtje et al., 1997). Para Ohmes et al. (2000), a dissipação do sulfentrazone está diretamente relacionada com a disponibilidade de água (precipitação). Esta pode melhorar as condições de degradação da molécula ou mesmo lixiviá-la em profundidade no solo.

A degradação do sulfentrazone no solo é normalmente lenta, caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo (Ohmes et al., 2000). Reddy & Locke (1998) observaram maior sorção de sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, comparado àquele em sistema convencional de cultivo, devido ao maior teor de carbono orgânico no plantio direto, o que poderia aumentar a permanência do herbicida no solo. Estes autores observaram, ainda, o baixo potencial de biodegradação do

sulfentrazone em solo que não foi exposto anteriormente ao herbicida. O elevado potencial de sorção do sulfentrazone pela matéria orgânica limitou a ação biológica da população de microrganismos, que demonstrou baixa adaptação ao herbicida como substrato.

Objetivou-se estudar o efeito dos sistemas de manejo do solo, convencional e plantio direto, na dissipação e persistência do sulfentrazone em condições de campo.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado na estação experimental de Coimbra e em casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, situada geograficamente a 20° 50' 30'' de latitude sul e a 42° 48' e 30'' de longitude oeste, com altitude de 716 m. O solo do local é Argissolo Vermelho-Amarelo, fase terraço, sendo instalado em um pivô central que possui metade de sua área conduzida há cinco anos sob sistema convencional (PC) e a outra sob sistema de plantio direto (PD) com a sucessão de culturas milho-feijão (verão – inverno) (Tabela 1). Os dados climáticos no período da realização do experimento podem ser observados na Figura 1.

O sulfentrazone é um ácido fraco, que apresenta características de compostos aniônicos, sofrendo ionização em solução aquosa, em função do seu pK e do índice pH do meio. Seu $pK_{(21^{\circ}C)}$ é de 6,56. A porcentagem de ionização da molécula de ácidos fracos em solução aquosa, em função do seu índice de pH e seu pK, foi determinada pela fórmula:

$$\% \text{ de ionização} = (100 / (1 + \text{antilog}_{10}(\text{pK} - \text{pH})))$$

O pH dos solos não foi corrigido; assim, as porcentagens de ionização do sulfentrazone nos solos estudados foram: Argissolo – Plantio convencional (ARG-PC) (6,5%) e Argissolo – Plantio direto (ARG-PD) (9,9%).

Foram demarcadas quatro parcelas de 6 m² cada, duas em área conduzida sob plantio direto e duas sob sistema convencional. A aplicação ocorreu em 15.2.2001, com sulfentrazone (Boral, 500 g L⁻¹) na dose de 600 g ha⁻¹ com pulverizador manual pressurizado por CO₂, munido com barra de seis bicos XR 110.03, espaçados de 0,5 m. A pressão utilizada foi de 3,0 kgf cm⁻², correspondendo à vazão de 200 L ha⁻¹. No intervalo de 24 horas após a aplicação do herbicida ocorreu precipitação pluvial de 5,7 mm no local do experimento. As características físico-químicas do sulfentrazone podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos estudados

Solo avaliado	Análise granulométrica			
	Argila	Silte	Areia fina	Areia grossa
	(dag kg ⁻¹)			
Argissolo – Plantio Convencional (PC)	45	11	15	29
Argissolo – Plantio Direto (PD)	55	19	10	16

Solo avaliado	Classe textural	Análise química			
		t	T	MO	pH H ₂ O
		(cmolc/dm ³)			
Argissolo – PC	Argila	3,32	8,28	2,69	5,40
Argissolo – PD	Argila	4,05	9,00	3,44	5,60

* Análises realizadas nos Laboratórios de Análises Físicas e Químicas de Solo do Departamento de Solos da UFV, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997).

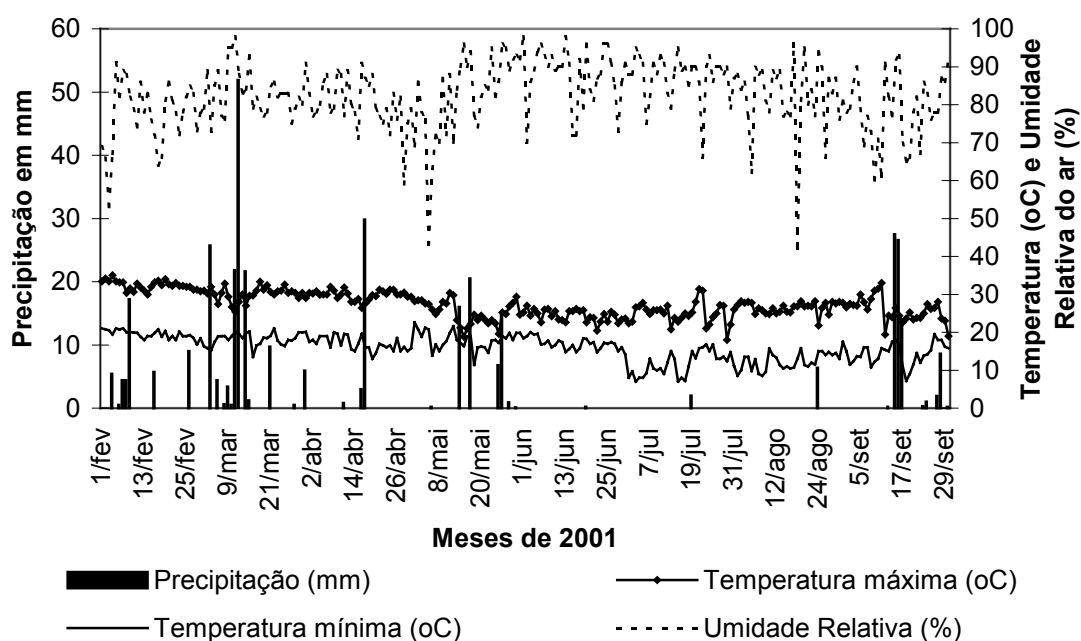


Figura 2 - Temperatura máxima e mínima, umidade relativa do ar e precipitação na área experimental durante a realização do trabalho de persistência do sulfentrazone no solo.

Tabela 2 - Características físico-químicas da molécula de sulfentrazone

Peso Molecular	Solubilidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)			Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	pKa	Densidade (g cm ⁻³ a 20 °C)
	pH 6,0	pH 7,0	pH 7,5			
387,2	110	780	1600	$1,0 \times 10^{-9}$	6,56	1,66
Grupo químico	Ponto de fusão		Coeficiente de partição (Kow)		pH produto técnico	
Aril-triazolinonas	120-122 °C		9,8 (pH 7,0)		4,78	

Fonte: Grey et al. (1997, 2000), FMC Corp. (1999).

Foram realizadas coletas de solo na camada de 0-10 cm de profundidade aos 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias após a aplicação (DAA). As amostras foram secas à sombra, passadas em peneira de 2 mm e posteriormente armazenadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a última coleta, realizou-se a extração do sulfentrazone das amostras e posterior quantificação por cromatografia líquida, sendo, também, realizado bioensaio.

Quantificação do sulfentrazone por HPLC

O sulfentrazone utilizado neste trabalho, fornecido pela FMC Química do Brasil Ltda., possuía 91,02% de pureza. A quantificação do sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência com coluna C_{18} e a detecção por espectrofotometria em ultravioleta foram feitas segundo técnica descrita por Ohmes & Mueller (1999), com algumas modificações. A fase móvel foi constituída por acetonitrila:água (60:40), com razão de fluxo de $1,0\text{ mL min}^{-1}$ e comprimento de onda de 214 nm. O cromatograma do extrato do herbicida em metanol pode ser observado na Figura 2. A resposta do detector em função da concentração mostrou linearidade entre 0,1 e $100\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 3).

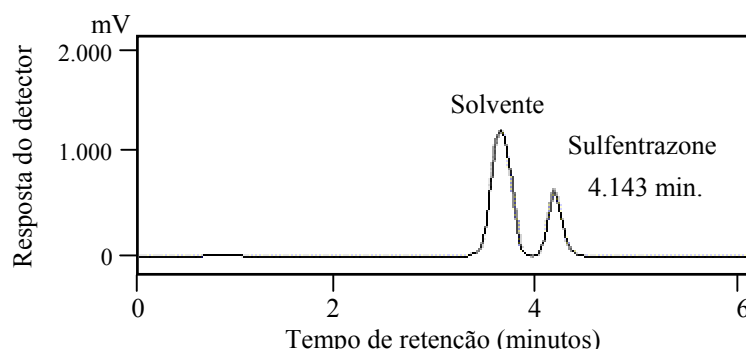


Figura 2 - Cromatograma do extrato do herbicida sulfentrazone em metanol.

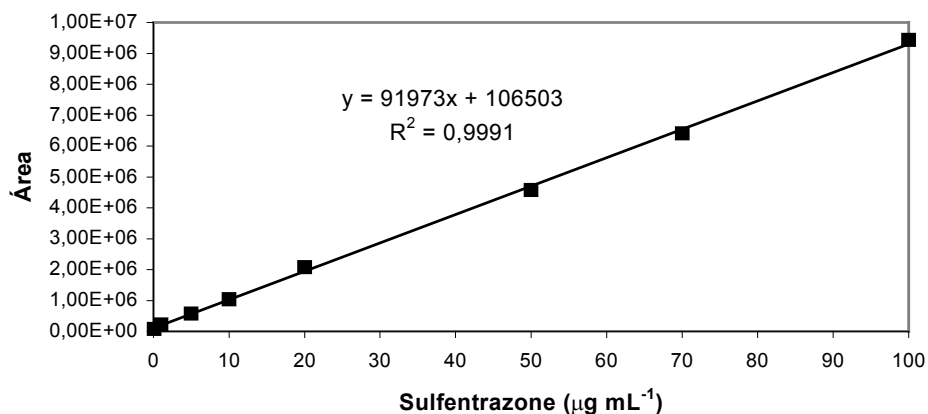


Figura 3 - Curva das concentrações de sulfentrazone, utilizadas na determinação da curva-padrão por cromatografia líquida (HPLC).

O solo das duas parcelas de cada sistema de manejo foi misturado e homogeneizado, sendo então retiradas três amostras de 20g de cada época de coleta, para extração do sulfentrazone. As soluções contendo sulfentrazone extraído, conforme será descrito no item a seguir, foram centrifugadas a 650xg por 10 min, para separação do solo, e posteriormente concentradas em evaporador rotativo a 50 °C. As soluções foram recuperadas em 10 mL de metanol, sendo posteriormente passadas por colunas de fase sólida para separação da clorofila e filtradas em filtro Milipore com membrana de 0,45 µm de poro e, em seguida, injetadas no cromatógrafo (HPLC). A quantificação do sulfentrazone presente nas amostras foi realizada pela comparação das áreas obtidas nas amostras com a equação da curva-padrão. Os resultados foram extrapolados para µg g⁻¹ e para g ha⁻¹ (considerando a camada de 0-10 cm).

O ranqueamento do sulfentrazone quanto ao seu potencial de lixiviação foi realizado utilizando-se o índice proposto por Gustafson (1989): $GUS = \log t_{1/2} * (4 - \log K_{foc})$, em que GUS representa um índice adimensional, $t_{1/2}$ representa a meia-vida do herbicida no solo, em dias, e K_{foc} representa o coeficiente de sorção de Freundlich normalizado para o teor de carbono orgânico do solo. Herbicidas com GUS < 1,8 são considerados não-lixiviadores, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviadores; aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados intermediários.

Extração do sulfentrazone do solo

Foi realizado um experimento objetivando a adaptação da técnica de extração do sulfentrazone do solo proposta por Ohmes & Mueller (1999).

Amostras de solo (40g) foram fortificadas com 12,5 µg g⁻¹ de sulfentrazone, homogeneizadas e deixadas em repouso para evaporação do solvente. Em seguida, foram tratadas sob agitação com metanol, variando o tempo de contato, a quantidade de solvente e a quantidade de extrações. Os tratamentos foram os seguintes: uma extração com 40 mL de metanol com os tempos de agitação de 15 min, 30 min e 16 horas; uma extração com 80 mL de metanol com os tempos de agitação de 1 e 16 horas; e duas extrações com 40 mL de metanol cada, com as agitações de 15 + 15 min ou 30 + 15 min, possuindo dois brancos, contendo 40 mL de metanol com 12,5 µg mL⁻¹ de sulfentrazone, sendo agitados por 1 e 16 h. Os extratos finais foram centrifugados a 650xg por 10 min, para separação do solo, e posteriormente concentrados em

evaporador rotativo a 50 °C. As soluções foram recuperadas em 10 mL de metanol, e todos os testes foram realizados em triplicatas.

A determinação do sulfentrazone foi realizada conforme descrito no item anterior. Os melhores resultados para extração do sulfentrazone foram obtidos para: a) agitação de 40 g do solo com 40 mL de metanol por 30 min (98,4% de recuperação) e b) duas extrações em 40 g de solo, com 40 mL de metanol cada, com as agitações de 30 + 15 min (98,7% de recuperação). Utilizou-se o procedimento com uma extração (a), pela melhor aplicabilidade e economia de solvente.

Quantificação do sulfentrazone por bioensaio

A determinação da curva-padrão foi feita em sala de crescimento, utilizando-se o sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*), híbrido AG 2051, espécie que se mostrou altamente sensível ao sulfentrazone em ensaios preliminares. A areia lavada foi utilizada como substrato em vasos de 100 cm³, que recebeu as seguintes doses do herbicida em 100 g do substrato: 0; 0,9; 1,8; 2,7; 6,3; 90; 135; 180; 270; 405; 540; e 720 g ha⁻¹. Após a adição das concentrações do herbicida, realizou-se o plantio de cinco sementes pré-germinadas da planta indicadora.

Os vasos foram colocados em sala de crescimento, mantendo-se o substrato com umidade na capacidade de campo, realizando-se três irrigações ao longo do dia. A adubação foi feita com solução contendo o adubo comercial Ouro Verde completo em dias alternados, na dose de 4 g por litro de água, sendo adicionados 20 mL desta solução por vaso do bioensaio. Quinze dias após a instalação do experimento, efetuou-se a coleta das plantas, determinando-se o comprimento da parte aérea. Após a separação da parte aérea das raízes, estas foram acondicionadas separadamente em sacos de papel e colocadas para secar em estufa de circulação de ar, a 65 °C, até obterem massa constante. Ao final da secagem do material (aproximadamente 72h) procedeu-se à pesagem, e os resultados foram analisados estatisticamente.

O delineamento estatístico utilizado foi o inteiramente casualizado com 12 tratamentos, correspondendo às doses do herbicida, com cinco repetições cada. As características avaliadas por planta foram comprimento da parte aérea e biomassa seca da parte aérea e das raízes. Outra característica estudada foi a proporção do comprimento da parte aérea obtida em relação à testemunha sem herbicida. As variáveis

significativas na obtenção da curva-padrão foram o comprimento da parte aérea e a proporção do comprimento da parte aérea em relação à testemunha.

Após obtenção da curva-padrão, por análise log-logística (Seefeldt et al., 1995) (Figura 4), realizou-se o bioensaio para quantificação do sulfentrazone presente no solo nas diferentes épocas de amostragem e nos sistemas de manejo do solo, convencional e plantio direto. Cem gramas das amostras de solo foram colocados em vasos com capacidade de 100 cm³, adicionando-se água até atingir a capacidade de campo; em seguida foram plantadas cinco sementes pré-germinadas da planta indicadora por vaso, constituindo-se a unidade experimental.

Os vasos foram colocados em sala de crescimento, mantendo-se o solo na capacidade de campo, realizando-se três irrigações com água ao longo do dia. Foi adicionada solução nutritiva a cada cinco dias, contendo o adubo comercial Ouro Verde completo (na dose de 4 g por litro de água, sendo adicionados 20 mL desta solução por vaso do bioensaio). Quinze dias após a instalação do experimento, efetuou-se a coleta das plantas, semelhantemente ao descrito na determinação da curva-padrão.

O delineamento estatístico utilizado foi o inteiramente casualizado, com nove tratamentos, correspondendo às épocas de coleta, e uma testemunha sem herbicida, e quatro repetições. As características avaliadas por planta foram o comprimento da parte aérea e a proporção de crescimento aéreo em relação à testemunha sem herbicida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A característica avaliada na planta indicadora que melhor respondeu à presença do sulfentrazone no substrato foi o comprimento da parte aérea e sua relação com o comprimento da parte aérea da testemunha sem herbicida, o que já era esperado, devido ao mecanismo de ação do sulfentrazone, o qual não afeta diretamente o acúmulo de matéria seca no sistema radicular. A dose do sulfentrazone necessária para reduzir 50% do comprimento da parte aérea da planta indicadora (I_{50}) foi de 120,4 g ha⁻¹ (Figura 4).

A persistência do sulfentrazone no solo foi afetada pelo seu sistema de manejo, sendo observada a meia-vida ($t_{1/2}$) de 36 dias no plantio direto e de 64 dias no convencional (Figura 5). A variação na persistência do sulfentrazone pode estar relacionada com o teor de matéria orgânica do solo e à atividade microbiana neste, a qual também é afetada pelo teor de carbono orgânico e pelas condições micro e macroclimáticas no solo, diferentes nos dois sistemas de manejo do solo (Tabela 1).

Reddy & Locke (1998) observaram maior sorção do sulfentrazone no solo em sistema de plantio direto, quando comparado ao solo sob sistema convencional de cultivo, devido ao maior teor de carbono orgânico no plantio direto. Os autores ainda sugerem que essa maior sorção poderia proporcionar maior permanência do herbicida no solo, em virtude da limitação na ação biológica da população de microrganismos ao substrato.

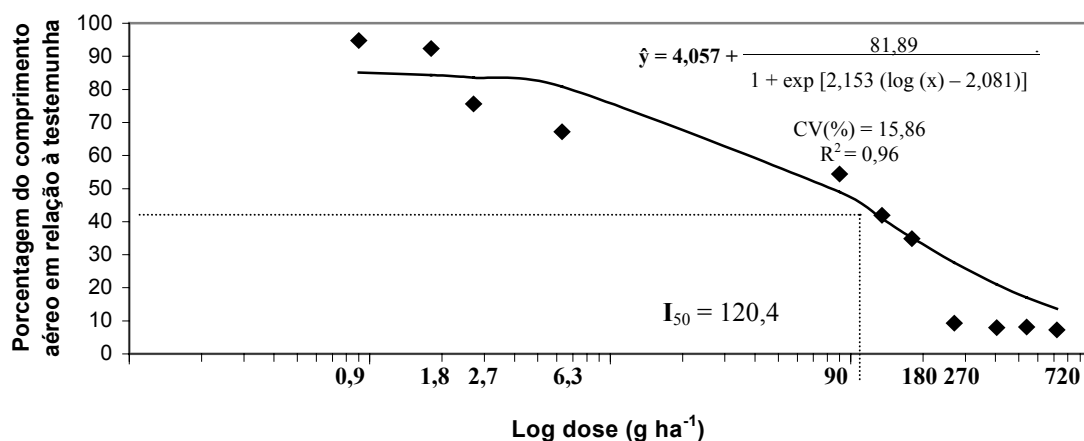
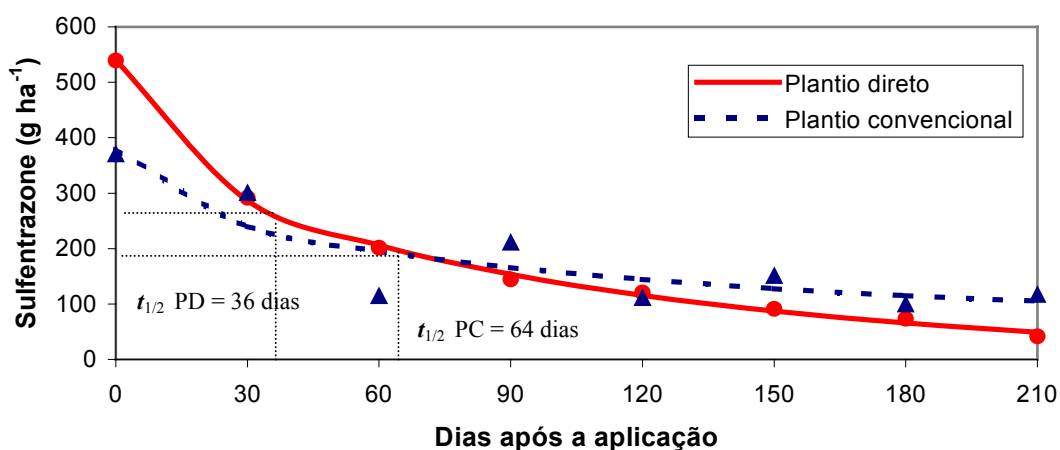


Figura 4 - Curva de dose-resposta da proporção do comprimento da parte aérea do sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*), híbrido AG 2051, sob doses crescentes do sulfentrazone.



Plantio direto – $\hat{y} = 539,88 - 53,74^{**}(\text{tempo})^{0,5} + 1,37^{**}(\text{tempo})$ $R^2=0,99$ $t_{1/2} = 36$ dias

Plantio convencional – $\hat{y} = 379,66 - 29,43^{*}(\text{tempo})^{0,5} + 0,72^{ns}(\text{tempo})$ $R^2=0,80$ $t_{1/2} = 64$ dias

Figura 5 - Resíduo do sulfentrazone no solo em função do tempo após a aplicação e do sistema de manejo do solo, determinado pelo método analítico.

No entanto, em condições tropicais, mesmo ocorrendo maior sorção do sulfentrazone no plantio direto ($K_f = 6,396$ e $K_{foc} = 320,6$) do que no plantio convencional ($K_f = 4,575$ e $K_{foc} = 293,27$) (dados não publicados), não houve aumento da permanência do sulfentrazone no solo, havendo, entretanto, maior dissipação no plantio direto do que no plantio convencional (Figura 5).

Ao se calcular o índice de GUS (GUSTAFSON, 1989), no ranqueamento do sulfentrazone quanto ao seu potencial de lixiviação nos dois sistemas de manejo, observa-se no plantio direto $GUS = 2,33$ e no convencional $GUS = 2,77$, mostrando, assim, lixiviação intermediária. Entretanto, no plantio convencional o índice está muito próximo do limite inferior para ser classificado como lixiviador ($GUS > 2,8$).

A degradação do sulfentrazone no solo é lenta e caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo, semelhantemente ao observado por Ohmes et al. (2000) em condições de clima temperado. Esses autores, ainda, observaram que a meia-vida do sulfentrazone no solo variou de 24 a 113 dias, sendo influenciada pela disponibilidade de umidade no solo. Injúrias na cultura do algodoeiro foram constatadas no ano seguinte à aplicação de sulfentrazone, quando a meia-vida foi superior ou igual a 85 dias. A degradação do sulfentrazone em condições laboratoriais foi mais lenta em solo autoclavado que em solo de superfície e subsuperfície não-autoclavado, com meia-vida de 198, 93 e 102 dias, respectivamente. A diferença na degradação entre solo autoclavado e não-autoclavado implica que esta foi influenciada por mecanismos microbiológicos.

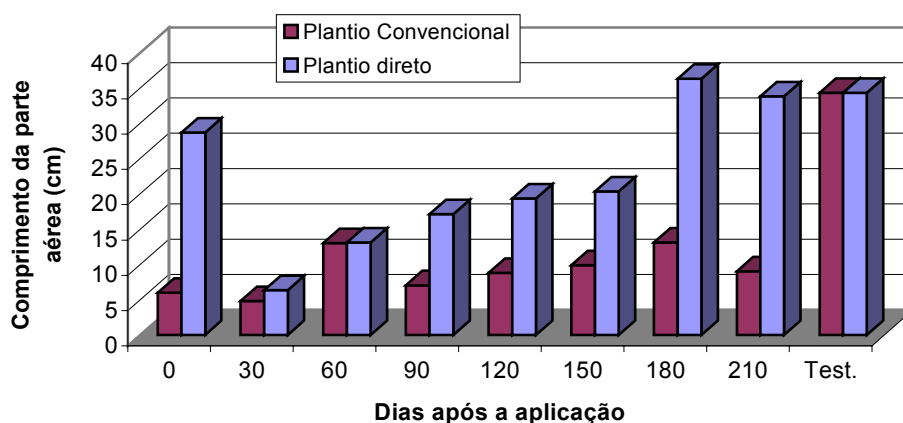
Ocorreu maior degradação do sulfentrazone no solo nos períodos de maior precipitação, observados no período inicial (0 aos 60 DAA) e final (180 aos 210 DAA) (Figura 5), correspondendo a fevereiro a abril e agosto a setembro (Figura 1). A atividade microbiana do solo é favorecida pela maior disponibilidade de umidade ao mesmo, sendo grandemente reduzida em períodos de restrição hídrica, afetando assim a taxa de degradação biológica do herbicida no solo.

Blanco (2002) determinou a persistência do sulfentrazone em dois solos brasileiros, Podzólico Vermelho-Amarelo eutrófico de textura barrenta e Latossolo Vermelho eutrófico de textura argilosa, cujo pH era de 6,4 e 5,8, respectivamente. Foram cultivadas cana-de-açúcar no solo Podzólico Vermelho-Amarelo eutrófico e soja no solo Latossolo Vermelho eutrófico, onde se aplicaram as doses de 600 e 1.200 g ha⁻¹ de i.a. de sulfentrazone. A persistência do sulfentrazone foi de 601 e 704 DAT, respectivamente na menor e maior dose, na área com cana-de-açúcar, e de 376 e

539 DAT, respectivamente na menor e maior dose, na área com soja. Segundo o autor, a maior ou menor persistência do sulfentrazone está diretamente relacionada com a disponibilidade de umidade no solo.

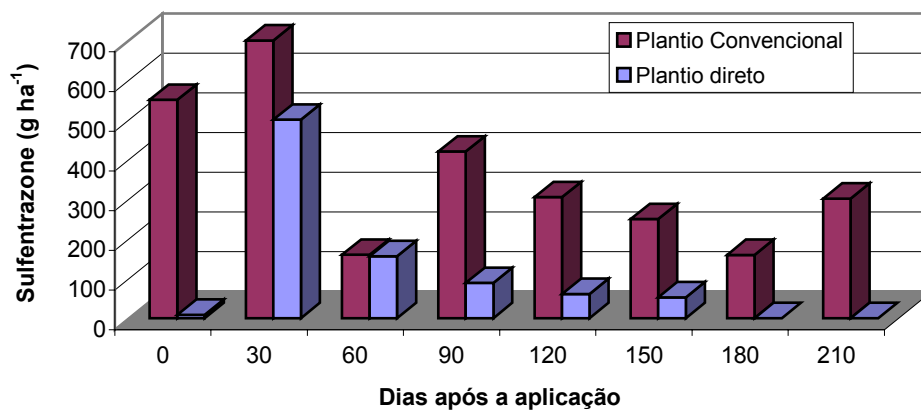
A resposta da planta indicadora no comprimento da parte aérea à presença do sulfentrazone no solo pode ser observada na Figura 6. Constatou-se menor crescimento da planta indicadora ao longo das coletas no plantio convencional, mesmo ocorrendo redução na quantidade do herbicida no solo, como detectado pelo método analítico (extração com metanol e detecção em HPLC) (Figuras 5 e 6).

No entanto, no plantio direto a planta indicadora respondeu com aumento no comprimento da parte aérea ao longo do tempo, indicando menor quantidade do herbicida disponível no solo, devido à sua dissipação. O comprimento da parte aérea aos 180 e 210 DAA não diferiu daquele da testemunha sem herbicida, indicando que o sulfentrazone detectado pelo método analítico não estava disponível na solução do solo, uma vez que o metanol é capaz de extrair mais o sulfentrazone do solo do que a água, por desfazer algumas forças de retenção do herbicida nos constituintes do solo, semelhantemente ao observado aos 0 DAA, pois apenas parte do sulfentrazone presente no solo estava disponível na solução deste, como detectado por bioensaio (Figura 7). Possivelmente, isso aconteceu pelo fato de a coleta ter sido realizada no mesmo dia da aplicação e após a precipitação (5,7 mm), não ocorrendo tempo para o herbicida lixiviado da palha para o solo entrar em equilíbrio com este.



Plantio convencional (CV=13,11%) Plantio direto (CV=8,46%)

Figura 6 - Resposta no comprimento da parte aérea do sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*), híbrido AG 2051, pelo resíduo do sulfentrazone no solo.



Plantio convencional (CV=24,24%) Plantio direto (CV=52,75%)

Figura 7 - Resíduo do sulfentrazone no solo em função do tempo após a aplicação e do sistema de manejo do solo, determinado pelo método do bioensaio com sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*), híbrido AG 2051.

Já no plantio convencional uma quantidade elevada do sulfentrazone foi detectada por bioensaio aos 0 DAA (Figura 7), indicando que o herbicida presente no solo, quantificado por método analítico (Figura 5), estava disponível na solução deste.

A degradação do sulfentrazone no plantio direto foi mais rápida quando analisada por bioensaio (Figura 7) do que por método analítico (Figura 5), indicando que neste sistema de manejo o sulfentrazone presente no solo, extraível com metanol, possui certa força de ligação ou complexação com o solo ou fração orgânica deste, restringindo sua presença na solução do solo. Isso não ocorreu no plantio convencional, uma vez que foi detectado em maiores concentrações por bioensaio do que pela extração com metanol e detecção por HPLC, tornando o sistema de plantio direto mais seguro quanto à não-ocorrência de “carryover”, devido à menor persistência do sulfentrazone ou mesmo à sua retenção nos constituintes do solo e/ou fração orgânica, tornando-o indisponível na solução do solo.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

- A característica avaliada na planta indicadora sorgo-forrageiro (*Sorghum bicolor*) que melhor respondeu à presença do sulfentrazone no substrato foi o comprimento da parte aérea e sua relação com o comprimento da parte aérea da testemunha sem herbicida.

- A degradação do sulfentrazone no solo é lenta e caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo.
- A persistência do sulfentrazone foi influenciada pelo sistema de manejo do solo, sendo observada a meia-vida ($t_{1/2}$) de 36 dias no plantio direto e de 64 dias no convencional.
- No ranqueamento do sulfentrazone quanto ao seu potencial de lixiviação nos dois sistemas de manejo, observou-se no plantio direto $GUS = 2,33$ e no convencional $GUS = 2,77$, havendo, assim, potencial intermediário de lixiviação.
- O uso do sulfentrazone no sistema de plantio direto é mais seguro, pois apresenta menor possibilidade de ocorrência de “carryover”, devido à menor persistência ou mesmo à sua retenção nos constituintes do solo e/ou fração orgânica, tornando-o indisponível na solução do solo.

LITERATURA CITADA

ALBRO, P. W. et al. Determination of the pKa values of metribuzin and three of its metabolites; a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. **J. Agric. Food Chem.**, v. 32, p. 212-217, 1984.

BANKS, P. A.; ROBINSON, E. L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor and metolachlor as affect by weat (*Triticum aestivum*), atraw irrigation. **Weed Sci.**, v. 34, p. 607-611, 1986.

BARROS, A. C.; ALBERTON, M. L.; LIMA, A. A. B. Eficácia e seletividade de misturas em tanque de herbicidas de pré-emergência, em plantio direto na cultura da soja. **R. Bras. Herb.**, v. 1, n. 3, p. 249-254, 2000.

BLANCO, F. M. G. **Persistência do herbicida sulfentrazone em solos cultivados com cana-de-açúcar e soja e seu efeito em culturas sucedâneas**. 2002. 114 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.

BROWN, B. A. et al. Effect of long-term vetch (*Vicia villosa*) cover crop and tillage system on flumeturon dissipation from surface soil. **Weed Sci.**, v. 44, p. 171-175, 1996.

CLAY, D. V. Herbicide residues in soils and plants and their bioassay. In: STREIBIG, J. C.; KUDSK, P. **Herbicide bioassays**. Florida: CRC Press, Inc, 1993. p. 153-172.

COBUCCI, T. Manejo integrado de plantas daninhas em sistema de plantio direto. In: ZAMBOLIM, L. **Manejo integrado fitossanidade: cultivo protegido, pivô central e plantio direto**. Viçosa: 2001. 722 p. Edição dos autores.

- FMC Corp. **Boletim técnico do sulfentrazone**. Campinas: FMC Química do Brasil. 1999. 14 p.
- GREY, T. L. et al. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Sci.**, v. 45, p. 733-738, 1997.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- HANCOCK, S. S. Post-emergent activity of F6285 in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 63, 1994.
- HANCOCK, S. S. Weed spectrum of F6285 in soybeans. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 49, 1992.
- ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Sci.**, v. 42, p. 462-467, 1994.
- McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. p. 35-88.
- OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T. C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Tech.**, v. 14, p. 100-105, 2000.
- OHMES, G. A.; MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **J. AOAC Int.**, v. 82, n. 5, p. 1214-1216, 1999.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Sci.**, v. 46, p. 494-500, 1998.
- RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; FORNAROLLI, D. A. Aplicação de trifluralin em pré-emergência, sobre diferentes quantidades de cobertura morta, no sistema de plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DE PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu, MG. **Resumos ...** Viçosa, MG: SBCPD, 1997. p. 365.
- RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; YADA, I. F. U. Retenção pela palhada de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da soja, em plantio direto. **R.Bras. Herb.**, v. 1, n. 1, p. 67-72, 2000.
- RODRIGUES, B. N. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 445-458, 1999.
- SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. p. 1-34.
- SEEFELDT, S. S.; JENSEN, J. E.; FUERST, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationships. **Weed Tech.**, v. 9, p. 218-227, 1995.

WALKER, R. H. F6285 applied postemergence in soybean. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 47, n. 64, 1994.

WALKER, R. H.; RICHBURG, J. S.; JONES, R. E. F6285 efficacy as affected by rate and method of application. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 45, n. 51, 1992.

WALSH, J. D.; DEFELICE, M. S.; SIMS, B. D. Influence of tillage on soybean (*Glycine max*) herbicide carryover to grass and legume forage crops in Missouri. **Weed Science**, v. 41, p. 144-149, 1993.

WEHTJE, G. et al. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v. 48, 1997. p. 224.

RESUMO E CONCLUSÕES

Com a crescente demanda de tecnologia e produtos “ecologicamente corretos”, várias estratégias de aferição da qualidade ambiental destes têm sido desenvolvidas. Nesse contexto, a descrição detalhada da presença de herbicidas nas fases sólida e líquida é um componente essencial para a compreensão do comportamento dessas moléculas no solo, além de ser um instrumento necessário para a utilização destes no manejo adequado de plantas daninhas, sendo eficaz no ranqueamento e conhecimento do seu potencial de contaminação do ambiente. Desse modo, foram realizados na Universidade Federal de Viçosa quatro experimentos, objetivando avaliar a interação herbicida-ambiente no manejo de plantas daninhas com o herbicida sulfentrazone.

No primeiro experimento foi avaliada a sorção do sulfentrazone na caulinita, goethita, ferridrita, hematita, bauxita e ácidos húmicos, ou seja, nos principais constituintes da fração argila de solos tropicais e em substrato orgânico. No segundo experimento foram determinados os coeficientes de partição, a proporção de sorção e, também, os potenciais de lixiviação desse herbicida em amostras de oito solos brasileiros. No terceiro experimento objetivou-se estudar a influência de diferentes intensidades de cobertura morta do solo na lixiviação de sulfentrazone da palha para o solo, e também neste, em diferentes solos. Já no quarto experimento foi avaliado o efeito dos sistemas de manejo do solo, convencional e plantio direto, na dissipação e persistência do sulfentrazone em condições de campo.

Nas condições de condução dos experimentos, os resultados permitiram concluir que:

- Dos principais constituintes da CTC de solos tropicais estudados, a caulinita (argila silicatada de baixa atividade), a ferridrita (óxido de ferro amorfo) e a goethita (óxido de ferro cristalino) são as que menos contribuem na sorção do sulfentrazone, e os ácidos húmicos (constituente da matéria orgânica), a hematita (óxido de ferro cristalino) e a bauxita (óxidos de alumínio) são os principais responsáveis pela sorção desse herbicida.
- A variável mais coerente para ranquear os solos quanto à capacidade de sorção do sulfentrazone é a proporção deste sorvido em relação à concentração inicial (S_s), sendo a ordem decrescente da sorção a seguinte: ORG-VN (35,81%) > LR-SL (24,51%) > ARG-PD (22,84%) > LVE-SSP (20,77%) > ARG-PC (18,61%) > LVA-JP (16,68%) > LVA-CP (16,18%) > LR-CP (16,05%).
- O sulfentrazone pode ser considerado lixiviador, intermediário ou não-lixiviador, dependendo do solo considerado.
- O sulfentrazone apresenta lixiviação diferenciada entre os solos estudados, sendo a escala de predisposição à lixiviação a seguinte: Argissolo - Viçosa (ARG) > Latossolo Roxo – Capinópolis (LR-CP) > Latossolo Vermelho-Amarelo – João Pinheiro (LVA) > LR – Sete Lagoas (LR-SL).
- A eficiência do sulfentrazone no controle das plantas daninhas, bem como sua persistência, depende das características físico-químicas dos solos e do teor de matéria orgânica destes.
- A persistência do sulfentrazone é influenciada pelo sistema de manejo do solo, sendo observada a meia-vida de 36 dias no plantio direto (3,44% de MO e pH 5,60) e de 64 dias no convencional (2,69% de MO e pH 5,40).
- A degradação do sulfentrazone é lenta e caracterizada pelo declínio gradual na concentração do herbicida no tempo.
- O uso do sulfentrazone é mais seguro, do ponto de vista ambiental, quando aplicado em áreas de plantio direto.