

GISELLE VAZ DE SOUSA

**COMPORTAMENTO NO SOLO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONE  
APLICADOS ISOLADOS E EM MISTURA**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Sousa, Giselle, 1988-

S725c  
2016 Comportamento no solo dos herbicidas diuron e hexazinone aplicados isolados e em mistura / Giselle Sousa. – Viçosa, MG, 2016.

viii, 58f : 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Solos - Absorção. 3. Solos - Lixiviação.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed 632.954

GISELLE VAZ DE SOUSA

**COMPORTAMENTO NO SOLO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONE  
APLICADOS ISOLADOS E EM MISTURA**

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

APROVADA: 22 de fevereiro de 2016.

---

Alexandre Ferreira da Silva

---

Antônio Augusto Neves

---

Maria Eliana Lopes  
Ribeiro de Queiroz  
(Coorientadora)

---

Antônio Alberto da Silva  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus por me provar sempre que as conquistas são possíveis é recompensatórias diante as inúmeras dificuldades e esforços;
- À Universidade Federal de Viçosa por toda ajuda necessária para que eu conseguisse completar minha graduação e mestrado;
- Aos meus familiares por sempre apoiarem e acreditarem nos meus sonhos;
- À todos os meus professores que engradeceram a minha formação acadêmica e profissional.
- Ao Professor Dr. Antônio Alberto da Silva pela orientação, confiança e pelas suas contribuições à minha formação acadêmica;
- Aos membros da banca pela disposição e contribuição nesse trabalho;
- Aos amigos e companheiros do MIPD: Ana, Ana Beatriz, Autieres, Camila, Cecília, Christiano, Douglas, Elisa, Gustavo, Guilherme, Hellen, Laís, Maria Carolina, Maria Inês, Mariane, Mateus e Natália.
- Aos colegas de trabalho da UFV – CAF: Alexandre, Anna Elisa, Fernanda, Sidian, Daniele, Lilian, Renato, Rosiane e Rui Tarcísio.
- Ao meu namorado Cássio pelo apoio e companheirismo nos momentos difíceis.
- À todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

**A todos vocês muito obrigada!**

## **BIOGRAFIA**

GISELLE VAZ DE SOUSA, filha de Márcia Souza Vaz Correia e Sebastião Silvério de Sousa, nasceu em Belo Horizonte, Minas Gerais, em 27 de fevereiro de 1988. Coursou o ensino fundamental e médio em instituições públicas do município de Contagem, Minas Gerais. Sua formação na área de Química iniciou no ano de 2005 quando cursou o Técnico em Química Industrial na Fundação de Ensino de Contagem (FUNEC). Ingressou no curso de Licenciatura em Química em 2009, na Universidade Federal de Viçosa, Campus Florestal, graduando-se em 21 de setembro de 2013. No ano seguinte, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela mesma universidade, concluindo-o em 22 de fevereiro de 2016.

## ÍNDICE

<b>Resumo.....</b>	<b>v</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. Introdução geral.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Sorção e desorção do diuron, hexazinone e da mistura (diuron + hexazinone) em solos com diferentes atributos.....</b>	<b>4</b>
2.1 Resumo.....	4
2.2 Abstract.....	5
2.3 Introdução.....	6
2.4 Material e métodos.....	9
2.5 Resultados e Discussão.....	13
2.6 Conclusões.....	29
2.7 Bibliografia.....	30
<b>3. Meia-vida da mistura diuron + hexazinone em solos com diferentes atributos.....</b>	<b>33</b>
3.1 Resumo.....	33
3.2 Abstract.....	34
3.3 Introdução.....	35
3.4 Material e métodos.....	37
3.5 Resultados e Discussão.....	41
3.6 Conclusões.....	53
3.7 Bibliografia.....	54
<b>4. Conclusões Gerais.....</b>	<b>58</b>

## RESUMO

SOUSA, Giselle Vaz de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Comportamento no solo dos herbicidas diuron e hexazinone aplicados isolados e em mistura.** Orientador: Antônio Alberto da Silva. Coorientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

A cultura da cana-de-açúcar está entre as mais importantes do Brasil. Para manutenção da produtividade, maior qualidade da matéria prima e menores custos de produção o método químico de controle de plantas daninhas é o mais utilizado nesta cultura. Mesmo com todos os benefícios atrelados ao uso dos herbicidas, na prática são observados inúmeros efeitos adversos ao ambiente decorrentes do uso desses compostos sem o conhecimento de suas interações com a matriz do solo. O comportamento dos herbicidas no solo é influenciado pelos processos de retenção, transformação e transporte dessas moléculas no ambiente. Os processos de retenção e transformação governam o transporte dos herbicidas, por isso podem favorecer ou não a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por esses compostos. O processo de retenção define a disponibilidade dos herbicidas na solução do solo e tem influência direta na meia-vida dos mesmos no solo. Os herbicidas diuron e hexazinone normalmente aplicados em mistura se destacam pela eficiência e espectro de controle de espécies de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. No entanto, existem na literatura poucos estudos sobre o comportamento dessa mistura no solo. Com esse propósito, objetivou-se nesta pesquisa estudar a sorção, dessorção e meia-vida do diuron e hexazinone em solos de diferentes regiões do Brasil, quando aplicados de forma isolada ou em mistura formulada. As amostras dos Latossolo Vermelho-Amarelo foram coletadas nos municípios de Gurupi-TO e de Viçosa-MG, sendo subdivididas e incubadas com diferentes concentrações de matéria orgânica proveniente de esterco bovino. Coletou-se, também, uma amostra de um Organossolo no município de Venda Nova do Imigrante-ES. A meia-vida do diuron e do hexazinone em mistura foi determinada em amostras dos três solos. As isotermas de sorção e dessorção foram construídas utilizando o método batch equilibrium e a identificação e quantificação dos herbicidas nos solos foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector UV-Vis. A meia-vida foi avaliada em períodos de 1, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após aplicação do herbicida na dose equivalente a  $3,0 \text{ kg ha}^{-1}$  do produto comercial Hexazinone-D nortox ( $132 \text{ g kg}^{-1}$  de hexazinone +  $468 \text{ g kg}^{-1}$  de diuron). Em todos os

solos o diuron e o hexazinone apresentaram valores de coeficiente de sorção ( $K_f$ ) maiores quando em mistura. Observou-se relação direta entre adição de esterco ao substrato e valores do  $K_f$ . Maiores valores de dessorção ( $K_{fd}$ ) em relação aos da sorção ocorreram nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas nos municípios de Gurupitô e de Viçosa-MG; indicando liberação gradual no tempo desses herbicidas para a solução dos solos quando se faz adubações orgânicas. Para o Organossolo a dessorção foi muito baixa não sendo possível sua quantificação pelo método utilizado. Os valores de meia vida ( $t_{1/2}$ ) observados permitiram classificar o diuron e o hexazinone como persistente e de persistência intermediária nos solos, respectivamente. Concluiu-se que a utilização dos herbicidas diuron e hexazinone em mistura apresenta vantagens do ponto de vista ambiental porque quando aplicados separados são classificados como lixiviáveis e em mistura não lixiviáveis. A adubação orgânica aumenta a retenção desses produtos na matriz dos solos por interações fracas, uma vez que tanto o processo de sorção como de dessorção são favorecidos nesse caso. Existe relação direta entre o teor de matéria orgânica do solo e meia-vida do diuron. Esta relação é inversa para o hexazinone.

## ABSTRACT

SOUSA, Giselle Vaz de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2016.  
**Diuron and hexazinone behavior isolated and when applied in mixture and the soil.**  
Adviser: Antônio Alberto da Silva. Co-adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

The cultivation of sugarcane is among the most important in Brazil. To maintain productivity, higher quality of raw materials and lower production costs the chemical method of weed control is the most used in this culture. Even with all the benefits related to the use of herbicides, they are observed in practice numerous adverse effects on the environment resulting from the use of these compounds without the knowledge of their interactions with the soil matrix. The behavior of the herbicide in the soil is influenced by the retention, transformation and transport processes of such molecules in the environment. As the processes of retention and transformation govern the transport of herbicides thus may favor or not the contamination of surface and groundwater by these compounds. The retention process defines the availability of herbicides in the soil solution and has direct influence on the half-life of these in the soil. Herbicides diuron and hexazinone normally applied in mixture stand for efficiency and control spectrum of weed species in the culture of sugarcane. However, there are few studies in the literature on the behavior of this mixture into the soil. For this purpose, the objective in this research study the adsorption, desorption and half-life of diuron and hexazinone in soils from different regions of Brazil, when applied alone or in formulated mixture. Samples of latossol were collected in the municipalities of Gurupi-TO and Viçosa-MG, being subdivided and incubated with different concentrations of organic matter from cattle manure. Collected is also one of a Organossol in the city of Venda Nova do Imigrante-ES. The half-life of diuron, hexazinone and the mixture was determined in the three soils samples. The sorption and desorption isotherms were built using the batch equilibrium method and the identification and quantification of herbicides in the soil made by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV-Vis detector. The half-life was assessed at 1, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 and 240 days after application of the herbicide at a dose equivalent to  $3.0 \text{ kg ha}^{-1}$  Commercial product Hexazinone-D Nortox ( $132 \text{ g kg}^{-1}$  + hexazinone  $468 \text{ g kg}^{-1}$  diuron). In all soils diuron and hexazinone had higher sorption coefficient ( $K_f$ ) values when mixed. There was a direct relationship between adding manure to the substrate and values of  $K_f$ . Higher desorption coefficient values ( $K_{fd}$ ) in relation to the sorption occurred in latossol soils

collected in the municipalities of Gurupi-TO and Viçosa-MG; indicating gradual release over time of these herbicides on soil solution when making organic fertilizer. For Organosol desorption was very low it was not possible to quantify the method used. The half-life values ( $t_{1/2}$ ) observed can be classified diuron and hexazinone as persistent and persistence intermediate soils, respectively. It was concluded that the use of diuron herbicides and hexazinone mixture has advantages from an environmental point of view because when applied separated are classified as leachable and non-leachable mixture. The organic fertilization increases the retention of those products in the soil matrix, since both the sorption and desorption are favored in this case. There is a direct relationship between having to soil organic matter and half-life of diuron. This relationship is reversed for hexazinone.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Apesar da cultura da cana-de-açúcar ter grande eficiência na utilização dos recursos disponíveis do meio (água, luz e nutrientes) para o seu crescimento ela precisa ser protegida dos efeitos danosos da competição com as plantas daninhas. Isto ocorre porque essa cultura apresenta na maioria das situações brotação e crescimento lento na fase inicial de seu desenvolvimento. Além disso, a cana-de-açúcar é cultivada em espaçamentos grandes e as principais espécies daninhas predominante nesta cultura são altamente agressivas e normalmente estão presentes na área em alta densidade (PROCÓPIO et al., 2002).

Na cultura da cana-de-açúcar, por ser explorado em grandes áreas, o método químico de controle das plantas daninhas é o mais utilizado. Isto se justifica porque esse método apresenta alta eficiência, rapidez na operação, menor dependência de mão-de-obra e menor custo em relação aos métodos alternativos. Todavia, apesar de todas as vantagens do método químico a utilização dos herbicidas sem o conhecimento de suas interações com os coloides do solo podem afetar o desenvolvimento e o crescimento das culturas. Além disso, resíduos de herbicidas no ambiente podem causar sérios impactos ambientais inviabilizando novos cultivos e, ou a contaminação das águas superficiais e subterrâneas (KUVA et al., 2001).

Ao atingirem o solo os herbicidas podem sofrer diversos processos de transformação, transporte e retenção. Estes processos são influenciados tanto pelas propriedades físicas e químicas do herbicida ( $K_{ow}$ , pKa, S,  $P_v$ ,  $K_H$ ,  $T_{1/2}$  e etc.) quanto pelas do solo (pH, matéria orgânica, CTC, teor de umidade e etc.) e, também, pelas condições climáticas. Dentre esses processos se destaca a sorção que consiste na retenção do herbicida pelos coloides do solo. A sorção influencia os processos de transformação (degradação química e biológica do herbicida) e, também, o transporte do herbicida que pode ocorrer por escoamento superficial, volatilização e lixiviação através do perfil do solo (SILVA et al., 2007).

Estudos referentes ao comportamento dos herbicidas no ambiente procuram entender as interações dos mesmos com os componentes do solo e clima; de tal modo a minimizar eventuais efeitos negativos que esses compostos possam causar ao ambiente. Deste modo, é condição essencial conhecer o comportamento dos herbicidas no ambiente para fazer recomendações técnicas seguras do ponto de vista agrônomo e ambiental. A grande diversidade de solos e clima no Brasil evidencia a necessidade

desses estudos para ser possível a utilização de herbicidas em diferentes tipos de solos para se reduzir os riscos ambientais advindos do uso de herbicidas.

A sorção refere-se ao processo de retenção de moléculas orgânicas pelos coloides do solo. As moléculas sorvidas do herbicida ficam impedidas de se movimentarem tanto para dentro como para fora da matriz do solo. Assim, a sorção controla a quantidade de moléculas presentes na solução do solo. (LAVORENTI et. al, 2003). Em geral, quanto maior a sorção do herbicida pelo solo menor será a sua degradação e mobilidade no perfil do solo.

Quanto à persistência do herbicida no ambiente esta pode ser estimada levando-se em conta a sua meia-vida: tempo necessário para que a concentração aplicada no ambiente (solo ou água) se reduza à metade ( $T_{1/2}$ ). No solo, os herbicidas são degradados por processos químicos e biológicos que podem levar a sua completa mineralização ou a formação de metabólitos. Esses processos de transformação diminuem o tempo que a molécula original mantém sua atividade biológica no solo. Sendo a meia-vida também influenciada pelas propriedades do solo e condições climáticas.

A sorção e a meia-vida determinam os processos de transporte, como a lixiviação, e assim, o comportamento dos herbicidas no ambiente. Por isso, a classificação de um herbicida de acordo com o seu potencial de lixiviação é comumente feita pelo por modelos matemáticos como os propostos por Cohen et al. (1984); Widerson & Kim (1986) e Gustafson (1989). Todos esses modelos levam em consideração a constante de sorção e a persistência (meia-vida) do herbicida no solo.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, a safra 2015/2016 estimada é de 655 milhões de toneladas (CONAB, 2016). A sua produção agrícola sustenta a cadeia sucroenergética, que se destaca entre as principais do agronegócio brasileiro (NEVES, 2014). Apenas para o controle das plantas daninhas nessa cultura, existem no Brasil 40 moléculas registradas no Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) que são recomendados para uso em pré ou pós-emergência das plantas daninhas (BLANCO, 2003). Entre os herbicidas registrados para cana-de-açúcar se destacam: diuron e o hexazinone. Estes na maioria das vezes são aplicados em mistura já comercializada pelas indústrias.

De modo geral as misturas de herbicidas são utilizadas com o intuito controlar grande número de espécies de plantas daninhas infestantes com menores doses. Isto pode resultar em menor toxicidade à cultura, menor efeito residual no solo e redução

nos custos de produção (KRUSE et al., 2000). O uso de misturas de herbicidas com diferentes mecanismos de ação além de aumentar o espectro de controle de plantas daninhas consiste em medida importante para o manejo de plantas daninhas resistentes aos herbicidas (SILVA et al., 2007);

O diuron apresenta amplo espectro de ação, recomendado para aplicação em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas normalmente em misturas com outros herbicidas (hexazinone, MSMA e paraquat). Atua inibindo o processo de fotossíntese das plantas. Apresenta absorção radicular e foliar com menor intensidade. A translocação ocorre através do xilema, com movimentação acrópeta, pela corrente da transpiração. Causa pequena toxicidade a cultura da cana-de-açúcar, apresentando período efetivo de controle médio (residual) de 40 a 70 dias variando de acordo com as características físico-químicas do solo, condições climáticas e doses aplicadas (ARSEGO, 2009). Esse herbicida apresenta baixa solubilidade em água ( $42 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), não é ionizável e seu coeficiente de partição octanol água ( $\log K_{ow}$ ) é de 2,77. É adsorvido pelos coloides de argila e matéria orgânica (RODRIGUES & ALMEIDA, 2011).

O hexazinone é registrado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). É um herbicida residual e de contato, absorvidos prontamente pelas folhas e raízes. Não possui mecanismo de ação conhecido. Sua solubilidade em água é de  $33.000 \text{ mg L}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), o coeficiente de partição octanol água ( $\log k_{ow}$ ) é de 1,17, possui constante de dissociação ( $pK_a$ ) de 2,2 sendo classificado como base fraca (OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009).

Efeitos sinérgicos, antagônicos ou aditivos podem ocorrer quando herbicidas são misturados, alterando assim a ação das moléculas. Vários estudos que avaliam a eficiência das misturas de herbicidas no controle de plantas daninhas são descritos na literatura. No entanto, há poucas informações se as interações entre moléculas implicam em alguma mudança no seu comportamento no ambiente (DIAS et al., 2003). Nesse contexto, torna-se essencial conhecer o comportamento desses herbicidas no solo quando utilizados isolados e em associação. Assim, esta pesquisa teve como o objetivo estudar comportamento (sorção, dessorção e meia-vida) do diuron, hexazinone e da mistura formulada de (diuron + hexazinone) em solos de diferentes atributos, coletados e em diversas regiões do Brasil.

## 2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO DIURON, HEXAZINONE E DA MISTURA (DIURON + HEXAZINONE) EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

### 2.1 RESUMO

No Brasil, a cana-de-açúcar é cultivada em extensas áreas. O método químico para realizar o controle das plantas daninhas nos canaviais é o mais eficiente e de menor custo. Neste se utiliza com frequência herbicidas que persistem no ambiente por longo período. Dentre esses herbicidas se destacam diuron e o hexazinone. Estes normalmente são aplicados em mistura comercializada pela indústria. Nesta pesquisa foi avaliada a sorção e dessorção do hexazinone e do diuron, aplicados de forma isolada e em mistura em amostras de Latossolos Vermelho-Amarelo, uma do município de Gurupi-TO (LVAG) e a outra do município de Viçosa-MG (LVAV). Ambas incubadas com diferentes concentrações de matéria orgânica proveniente de esterco bovino. E também em amostras de um Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES (OR). As isotermas de sorção foram construídas utilizando o método batch equilíbrio e a identificação e quantificação dos herbicidas feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com o detector UV-Vis. Foram observados valores elevados de coeficiente de sorção ( $K_f$ ) para diuron nos solos estudados. Os valores de  $K_f$  do hexazinone encontrados foram baixos para os solos LVAG e LVAV e elevado apenas para o solo OR. Em todos os solos o diuron e o hexazinone apresentaram valores de  $K_f$  maiores quando em mistura. Observou-se relação direta entre adição de esterco ao substrato e valores do  $K_f$ . Maiores valores de dessorção ( $K_{fd}$ ) em relação aos da sorção nos solos LVAG e LVAV indicam liberação gradual desses herbicidas para a solução dos solos quando se faz adubações orgânicas. Para o Organossolo a dessorção foi muito baixa e não pode ser quantificada pelo método utilizado. Isto indica baixa mobilidade desses herbicidas nesse solo. A adição de esterco nos solos LVAG e LVAV aumentou sorção e dessorção desses herbicidas, principalmente quando em mistura. Conclui-se que a incubação dos solos LVAG e LVAV com esterco favorece tanto o processo de sorção quanto ao de dessorção desses herbicidas. Todavia no Organossolo sorção desses é alta e a dessorção muito baixa indicando ligações fortes desses herbicidas com os colóides desse solo.

**Palavras-chave:** Herbicida, comportamento no solo, impacto ambiental.

# **SORPTION AND DESORPTION OF DIURON, HEXAZINONE AND MIX (DIURON + HEXAZINONE) IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES**

## **2.2 ABSTRACT**

In Brazil are extensive areas cultivated with sugarcane. The method more efficient and less costly to perform the control of weeds plants in the cane fields is the chemical. This is used frequently herbicides that persist in the environment for long periods. Among these herbicides diuron stand and hexazinone. These are usually applied in admixture marketed by the industry. This research quantified the sorption and desorption of hexazinone and diuron applied in isolated form and mixed in Latossol samples the municipality of Gurupi-TO (LVAG) and of Viçosa-MG (LVAV); both incubated with different concentrations of organic matter from cattle manure and also on samples of an Organossol the city of Venda Nova Immigrant-ES (OR). The sorption isotherms were built using the batch equilibrium method and the identification and quantification of herbicides in the soil made by high performance liquid chromatography (HPLC). High values were observed sorption coefficient ( $K_f$ ) for diuron in soils. The  $K_f$  values of hexazinone found were low for the LVAG and LVAV soils and high ground just for OR. In all soils diuron and hexazinone had higher  $K_f$  values when mixed. There was a direct relationship between adding manure to the substrate and values of  $K_f$ . Higher desorption values ( $K_{fd}$ ) in relation to the sorption in LVAG and LVAV soils indicate gradual release over time of these herbicides on soil solution when making organic fertilizer. For Organosolo desorption it was very low and can not be measured by the method used. This indicates very low mobility of these herbicides in this soil. The increase in manure LVAG, LVAV soils and increased sorption and desorption of these herbicides, especially when mixed. We conclude that incubation of LVAG, LVAV soil with manure and favors both the sorption to the desorption such as herbicides. However in Organosolo sorption of these is high and desorption very low indicating strong links these herbicides with the bump that soil.

**Keywords:** herbicide, behavior in soil, environmental impact

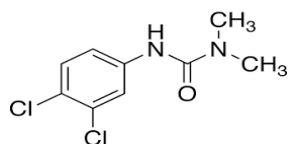
## 2.3 INTRODUÇÃO

Um dos principais componentes do custo de produção da cana-de-açúcar refere-se aos gastos com o controle das plantas daninhas. Isto ocorre porque essa cultura apresenta brotação e crescimento lentos na fase inicial, é cultivada em espaçamentos grandes. Por isso, essa cultura precisa estar livre das plantas daninhas por um período longo durante a sua fase de implantação (KUYA et al., 2001). Além disso, as principais espécies daninhas infestantes dessa cultura são altamente agressivas e normalmente estão presentes na área em alta densidade (PROCÓPIO et al., 2002).

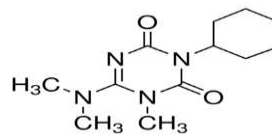
No Brasil para o controle das plantas daninhas na cana-de-açúcar existem 40 moléculas herbicidas registradas no Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BLANCO, 2003). Dentre esses produtos registrados para a cana-de-açúcar se destacam: diuron e o hexazinone. Estes herbicidas na maioria das vezes são aplicados em mistura já comercializada pelas indústrias. O diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) pertence ao grupo químico das ureias substituídas. Aplicado em pré e pós-emergência. Caracteriza-se por ser não iônico, portanto, não dissociável. Apresenta solubilidade de 42 mg L<sup>-1</sup> em água e coeficiente de partição octanol água (log Kow) de 2,77 (RODRIGUES & ALMEIDA, 2011). Controla grande número de espécies de plantas daninhas mono e dicotiledôneas. Atua inibindo o processo da fotossíntese e, normalmente é utilizado em misturas com outros herbicidas (hexazinone, MSMA e paraquat). Apresenta absorção radicular e foliar com menor intensidade. A sua translocação ocorre através do xilema, com movimentação acrópeta, pela corrente da transpiração. Causa pequena toxicidade a cultura da cana-de-açúcar, apresentando período efetivo de controle médio (residual) de 40 a 70 dias variando de acordo com as características físico-químicas do solo, condições climáticas e doses aplicadas (ARSEGO, 2009).

O hexazinone (3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona) pertencente ao grupo químico triazinona. É registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). É absorvido prontamente pelas folhas e raízes. Não possui mecanismo de ação conhecido. Sua solubilidade em água é de 33.000 mg L<sup>-1</sup> (25 °C), o coeficiente de partição octanol água (log kow) é de 1,17, possui constante de dissociação (pKa) de 2,2 sendo classificado como base fraca (OLIVEIRA JR, & REGITANO, 2009). Normalmente o diuron e o hexazinone são aplicados no campo em

mistura formulada visando maior espectro de controle de espécies de plantas daninhas (QUEIROZ et. al, 2009).



**Diuron**



**Hexazinone**

**Figura 1.** Fórmulas estruturais dos herbicidas Diuron e Hexazinone

Os estudos do comportamento de herbicidas no solo têm como objetivo conhecer as interações entre os atributos dos solos e dos herbicidas que afetam direta ou indiretamente a eficiência de controle das plantas daninhas por esses compostos e, também, seus eventuais efeitos negativos que possam causar ao ambiente (SILVA et.al 2007).

Para se avaliar o comportamento de herbicidas no ambiente são necessários estudos dos processos de sorção, transformação e transporte do herbicida no ambiente. Estes processos interagem entre si, embora, inicialmente, devam ser avaliados de forma isolada.

Quando um herbicida é totalmente sorvido aos coloides este não fica livre na solução do solo. Nesta condição o herbicida não pode ser absorvido pelas plantas ou se movimentar (ser lixiviado) na matriz do solo. A sorção engloba os três mecanismos responsáveis pela diminuição da disponibilidade do herbicida na solução do solo: adsorção, absorção e precipitação, uma vez que esses não podem ser distinguidos no solo (SILVA et. al, 2007).

O processo de adsorção é interfacial. Neste ocorre à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares a uma superfície que pode ser os coloides do solo (SCHWARZENBACH, 1993). A adsorção se refere à atração de um soluto pela superfície de um colóide por forças de atrações físicas e químicas que podem permitir o retorno desse composto à solução do solo para manter um equilíbrio. Na absorção ou partição as moléculas da substância penetram na estrutura dos componentes do solo por dissolução na superfície sólido-líquido ou na solução do solo. Já na precipitação ocorre a formação de um composto componente do solo insolúvel na solução do solo

(OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009). Nesses dois casos o herbicida dificilmente retornará a solução do solo.

A distribuição de uma substância química entre o solo e a fase aquosa é um processo complexo e resulta de vários fatores tais como: a natureza química da substância, as características do solo e fatores climáticos (precipitação, temperatura, luz solar e vento). Assim, os numerosos fenômenos e mecanismos envolvidos no processo de sorção de uma substância pelo solo não podem ser completamente definido por um modelo simplificado. No entanto, esse fornece informações valiosas sobre o impacto ambiental que a sorção de uma substância pode causar. Mesmo que esse não abranja todos os casos possíveis ambientalmente (GREEN, 1990).

Quando sorvida a molécula de um herbicida pode retornar a solução do solo, processo esse conhecido como dessorção (LAVORENTI et. Al, 2003). A reversibilidade do processo sortivo se relaciona com a intensidade da dessorção. A sorção pode ser completamente reversível ou em outros casos, somente parte do herbicida sorvido retorna à solução do solo, dando origem ao fenômeno denominado histerese (OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009).

A avaliação da dessorção tem como objetivo quantificar a taxa de reversibilidade do herbicida sorvido à solução do solo. Esta informação é de grande relevância, uma vez que o processo de dessorção também desempenha papel importante no comportamento de uma substância no solo, tanto do ponto de vista agrônômico, quanto ambiental. Todavia, quando aplicados em mistura os herbicidas podem ter comportamento diferente no ambiente. A competição por sítios de adsorção do solo ou uma possível interação entre eles podem influenciar na disponibilidade de suas moléculas na solução do solo. Assim, afetam sua mobilidade e conseqüentemente seu destino no ambiente (DIAS et. al, 2013).

Vários estudos independentes de sorção e dessorção desses herbicidas já foram realizados em vários tipos de solos brasileiros (QUEIROZ et. al, 2009; ROCHA et. al, 2013). No entanto, há poucas informações do comportamento desses herbicidas quando aplicados em mistura. Neste trabalho foi avaliada a sorção e dessorção do diuron, hexazinone e da mistura formulada de (diuron + hexazinone) em amostras de solos com diferentes atributos, coletados em diversas regiões do Brasil. Para isso, foram definidas as constantes de sorção ( $K_f$ ) que expressa à relação entre a quantidade de herbicida sorvido no solo e a quantidade de herbicida na solução de equilíbrio e a constante de

dessorção ( $K_{fd}$ ) que expressa a relação entre a quantidade de herbicida que permanece sorvida no solo e a quantidade de herbicida na solução de equilíbrio.

Acredita-se que o conhecimento dessas constantes para os diferentes solos possa permitir recomendações seguras desses herbicidas garantindo a sustentabilidade de sistemas de cultivos quando se faz o controle químico das plantas daninhas.

## **2.4 MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Herbicida no Solo e na casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa.

### **2.4.1 Reagentes**

Todos os solventes utilizados eram grau HPLC e os demais reagentes de grau analítico ao menos. O cloreto de cálcio foi fornecido pela Vetec, Brasil. O Diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) e o hexazinone (3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4 (1H,3H)-diona) foram obtidos da Sigma-Aldrich, Alemanha. A partir da diluição de uma solução padrão estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> do diuron e do hexazinone em metanol, foram feitas as soluções de trabalho em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

### **2.4.2 Amostras de solos**

Amostras de três solos: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi – TO (LVAG), Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa – MG (LVAV) e Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante – ES (OR) foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm. Estas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. Antes disso, as amostras dos solos LVAG e LVAV foram incubadas com esterco bovino fresco por 30 dias, em cinco proporções volume por volume. A seguir, na tabela 1, estão apresentados os tratamentos avaliados e na tabela 2, os resultados das análises químicas físicas das amostras de dos solos.

**Tabela 1.** Incubação dos solos LVAG e LVAV com diferentes proporções solo/esterco bovino

Tratamentos	Solo	Proporção Solo/Esterco Vol./Vol.	Tratamentos
1	LVAG <sup>1</sup>	1,00/0,00	LVAG 1.0
2	LVAG	1,00/0,25	LVAG 1.1
3	LVAG	1,00/0,50	LVAG 1.2
4	LVAG	1,00/0,75	LVAG 1.3
5	LVAG	1,00/1,00	LVAG 1.4
6	LVAV <sup>2</sup>	1,00/0,00	LVAV 1.0
7	LVAV	1,00/0,25	LVAV 1.1
8	LVAV	1,00/0,50	LVAV 1.2
9	LVAV	1,00/0,75	LVAV 1.3
10	LVAV	1,00/1,00	LVAV 1.4

<sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG

**Tabela 2.** Resultados das análises químicas e físicas das amostras dos solos avaliados

Solo	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	CTC	V	m	MO
	H <sub>2</sub> O	mg dm <sup>-3</sup>		-----	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-----		(t)	%		dag kg <sup>-1</sup>
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	5,5	2,0	168	1,0	0,8	0,0	4,13	2,23	35	0	2,75
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	5,7	7,9	470	1,7	1,5	0,0	3,14	4,40	58	0	3,35
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	6,0	15,2	780	2,3	1,7	0,0	2,48	5,99	71	0	4,54
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	6,3	29,6	1170	2,6	2,7	0,0	2,15	8,29	79	0	4,82
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	6,5	64,0	1530	3,1	3,0	0,0	1,16	10,0	90	0	5,90
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	5,1	5,2	29	1,8	0,6	0,1	3,47	2,47	42	4	1,76
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	5,5	15,6	360	2,4	1,3	0,0	2,97	4,62	61	0	2,63
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	5,9	31,8	670	3,3	1,7	0,0	2,15	6,71	76	0	3,60
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	6,2	47,9	940	3,5	2,5	0,0	1,98	8,40	81	0	4,82
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	6,6	61,6	1550	4,2	3,4	0,0	1,32	11,6	90	0	6,40
OR <sup>3</sup>	4,4	18,9	310	4,7	3,0	1,5	36,1	9,99	19	15	33,3
EB <sup>4</sup>	6,7	179	5300	4,9	7,9	0,0	2,15	26,4	92	0	20,4
Solo	Argila	Silte	Areia	Classificação Textural							
	-----	%	-----								
LVAG 1.0	35	10	55	Franco-argilo-arenosa							
LVAG 1.1	38	7	55	Argilo-arenosa							
LVAG 1.2	35	11	54	Franco-argilo-arenosa							
LVAG 1.3	36	11	53	Argilo-arenosa							
LVAG 1.4	34	13	53	Franco-argilo-arenosa							
LVAV 1.0	46	17	37	Argila							
LVAV 1.1	46	18	36	Argila							
LVAV 1.2	41	18	41	Argila							
LVAV 1.3	41	23	36	Argila							
LVAV 1.4	41	14	44	Argila							
OR	8	15	77	Franco-arenoso							

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V = Índice de Saturação de Bases; m = Índice de Saturação de Alumínio; MO = Matéria orgânica do solo <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES; <sup>4</sup>/Esterco bovino.

### 2.4.3 Determinação do Tempo de equilíbrio

A determinação dos tempos necessários para o equilíbrio da sorção e a avaliação da sorção e dessorção do diuron e do hexazinone nos solos foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000). Inicialmente foi determinado o tempo de equilíbrio da sorção, sendo esse o tempo a partir do qual a concentração da solução analisada permanece constante. Para isso, foi utilizado uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de herbicida nos ensaios do diuron e hexazinone isolados e uma solução contendo  $0,22 \text{ mg L}^{-1}$  de hexazinone e  $0,78 \text{ mg L}^{-1}$  de diuron para os ensaios com a mistura. Sendo essa a proporção recomendada na bula comercial do produto. Todas as soluções foram obtidas a partir de soluções estoques de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de diuron e hexazinone preparadas com o padrão analítico de alta pureza.

Em seguida, adicionou-se 10 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo. Os tubos foram colocados sob agitação por diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 24 e 30 horas) na temperatura de  $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm, por quatro minutos. Posteriormente, parte do sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ , para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

As estimativas de cinética de sorção foram ajustadas de acordo com a equação que descreve a velocidade de uma reação de primeira ordem  $[A] = [A_0]*(1-e^{-kt})$ , onde  $[A_0]$  é concentração inicial do herbicida,  $k$  a constante de velocidade,  $t$  o tempo em horas e  $[A]$  a concentração em um determinado tempo.

### 2.4.4 Cinética de sorção

Para avaliar a sorção dos herbicidas isolados, foram preparadas soluções de trabalho de diuron e hexazinone nas concentrações de: 0,10; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Já para avaliação da sorção da mistura foram preparadas soluções de trabalho hexazinone/diuron nas concentrações 0,11/0,39; 0,22/0,78; 0,44/1,56; 0,66/2,34; 0,88/3,12 e 1,10/3,90  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Em seguida, 10,0 mL dessas soluções foram adicionadas em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo, os quais foram agitados à temperatura de  $27 \pm 2$

°C pelo tempo de equilíbrio determinado. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por quatro minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica.

Amostras controle contendo diuron e hexazinone em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M (sem solo) foram submetidas as mesmas etapas dos ensaios de sorção, afim de verificar a estabilidade das substâncias na solução de CaCl<sub>2</sub> e sua eventual adsorção na superfície dos recipientes de ensaio.

A quantidade de herbicida sorvido ao solo ( $C_s$ ) em mg kg<sup>-1</sup> foi calculada por diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo ( $C_p$ ) em mg L<sup>-1</sup> e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_e$ ) em mg L<sup>-1</sup>. De posse dos valores de  $C_e$  e de  $C_s$ , foi ajustada a equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que  $K_f$  e  $1/n$  são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados submetidos à análise de regressão para interpretação dos resultados.

#### **2.4.5 Cinética de dessorção**

Nos ensaios de dessorção foi retirado todo o sobrenadante dos tubos deixando os mesmos vertidos por oito horas. Em seguida foram adicionados a estes 10,0 mL de uma solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> isenta dos herbicidas. Esses tubos foram submetidos à nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm, por quatro minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica. De posse dos resultados das isotermas de dessorção o índice de histerese foi calculado dividindo-se o  $1/n$  de sorção por  $1/n$  de dessorção, segundo Peruchi et al. (2015).

#### **2.4.6 Condições Cromatográficas**

A quantificação do diuron e do hexazinone foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo a líquido da Shimadzu, modelo LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i.). As condições cromatográficas para a análise foram as descritas por Queiroz et al., (2008), sendo a fase móvel

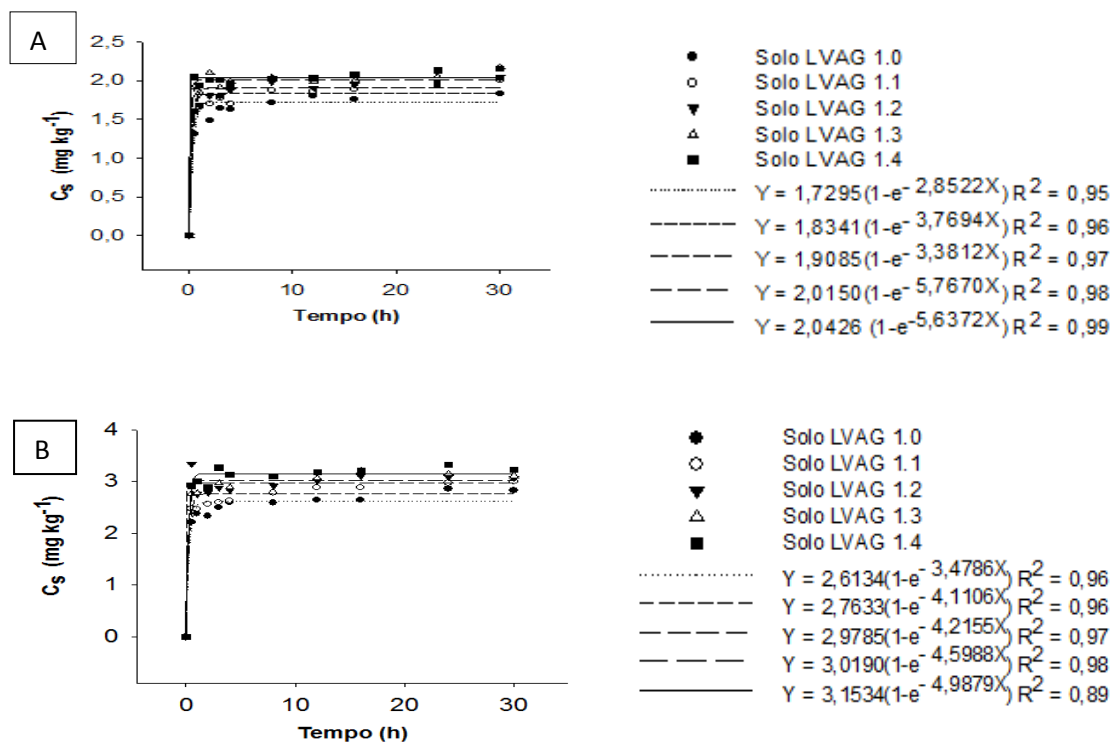
composta por água e metanol na proporção 30:70 (v/v); fluxo de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $100 \text{ }\mu\text{L}$ ; comprimento de onda de  $247 \text{ nm}$ . O tempo de retenção do diuron e hexazinone nessas condições foi determinado e a quantificação realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de calibração externa. A identificação foi realizada pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico do diuron e hexazinone.

Uma amostra branco que compreendeu o sistema solo + solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  isenta de herbicida foi analisada nas mesmas condições cromatográficas, afim de verificar se há artefatos no método analítico, bem como possíveis efeitos matriciais causados pelo solo.

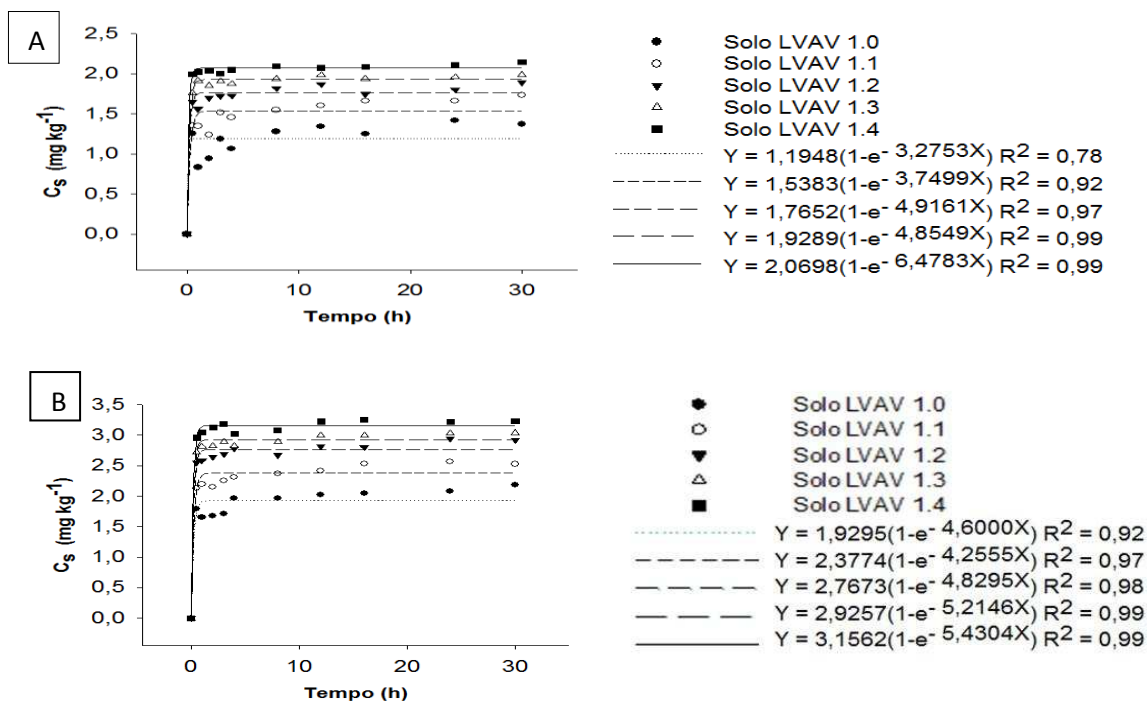
## **2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.5.1 Tempo de equilíbrio**

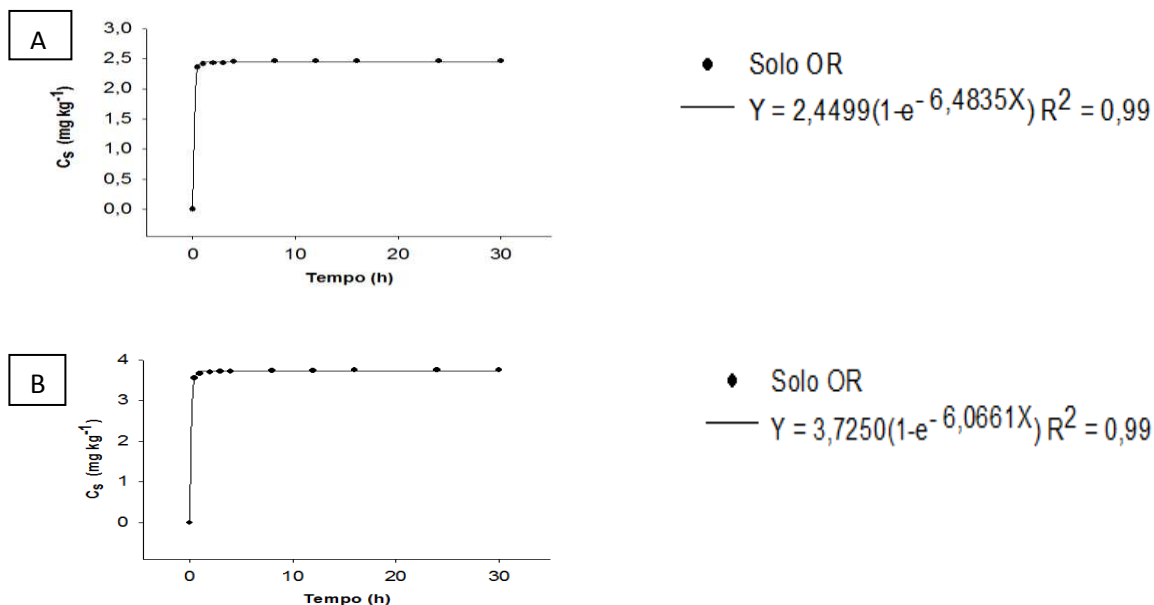
O tempo de equilíbrio da sorção de ambos herbicidas, isolados e em mistura, foi atingindo antes das 8 horas de agitação para todos os solos. Com o objetivo de padronizar o tempo para todos os solos, garantir a confiabilidade dos ensaios e por questões operacionais nos estudos de sorção e dessorção foi selecionado o tempo 12 horas. Nas Figuras 2,3 e 4 são apresentados os resultados da determinação do tempo de equilíbrio para o diuron isolado e em mistura. Na Tabela 3 se encontra os parâmetros encontrados quando o diuron atinge o equilíbrio nos solos avaliados.



**Figura 2.** Cinética da sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO - LVAG (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1) em função do tempo.



**Figura 3.** Cinética da sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1) em função do tempo.



**Figura 4.** Cinética da sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR) em função do tempo.

**Tabela 3.** Valores das estimativas de cinética de sorção para o diuron isolado e em mistura nos solos utilizados

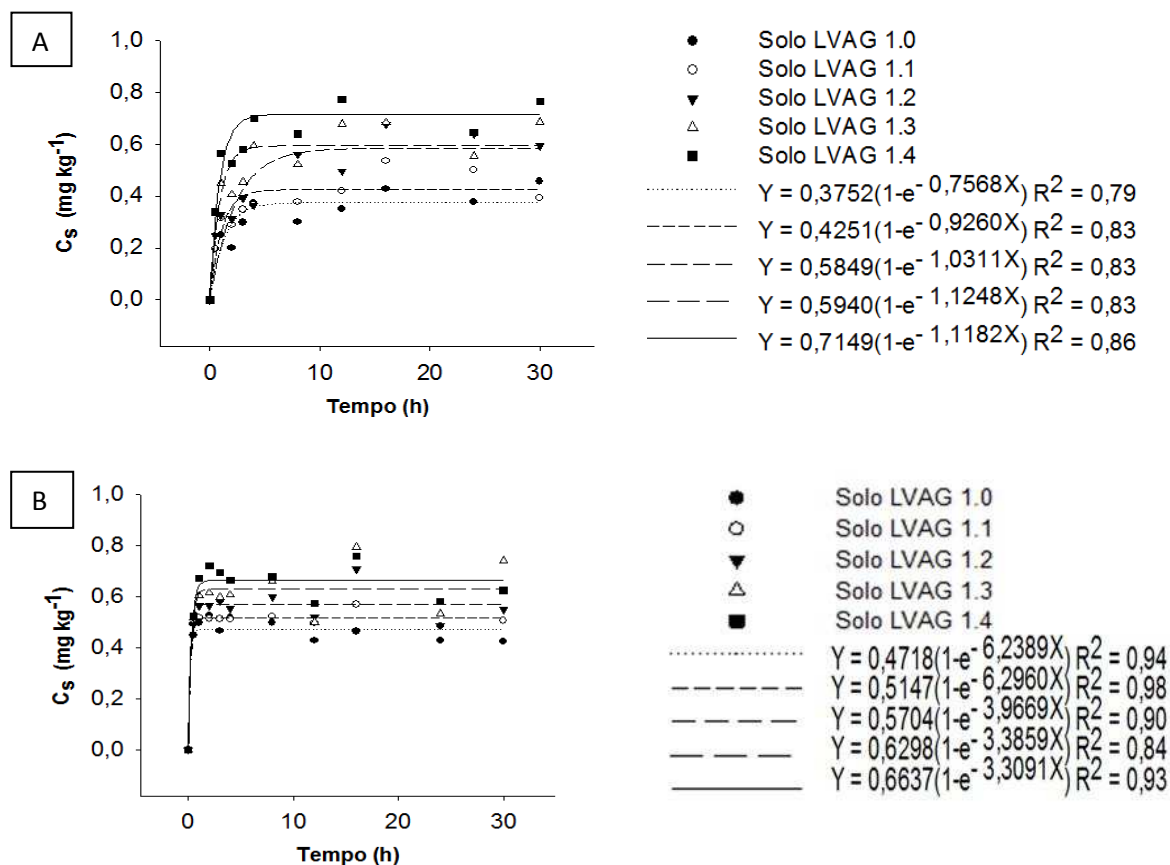
Solo	Diuron Isolado		Diuron Mistura	
	[A <sub>0</sub> ] (mg kg <sup>-1</sup> )	k	[A <sub>0</sub> ] (mg kg <sup>-1</sup> )	k
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	1,73	2,85	2,61	3,45
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	1,83	3,77	2,76	4,11
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	1,91	3,38	2,98	4,22
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	2,02	5,77	3,02	4,60
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	2,04	5,64	3,15	4,99
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	1,20	3,28	1,93	4,60
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	1,54	3,75	2,38	4,26
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	1,77	4,92	2,77	4,83
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	1,93	4,86	2,93	5,22
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	2,07	6,48	3,16	5,43
OR <sup>3</sup>	2,45	6,48	3,72	6,07

[A<sub>0</sub>] é concentração inicial do herbicida e k a constante de velocidade. <sup>1</sup>/Latosolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latosolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

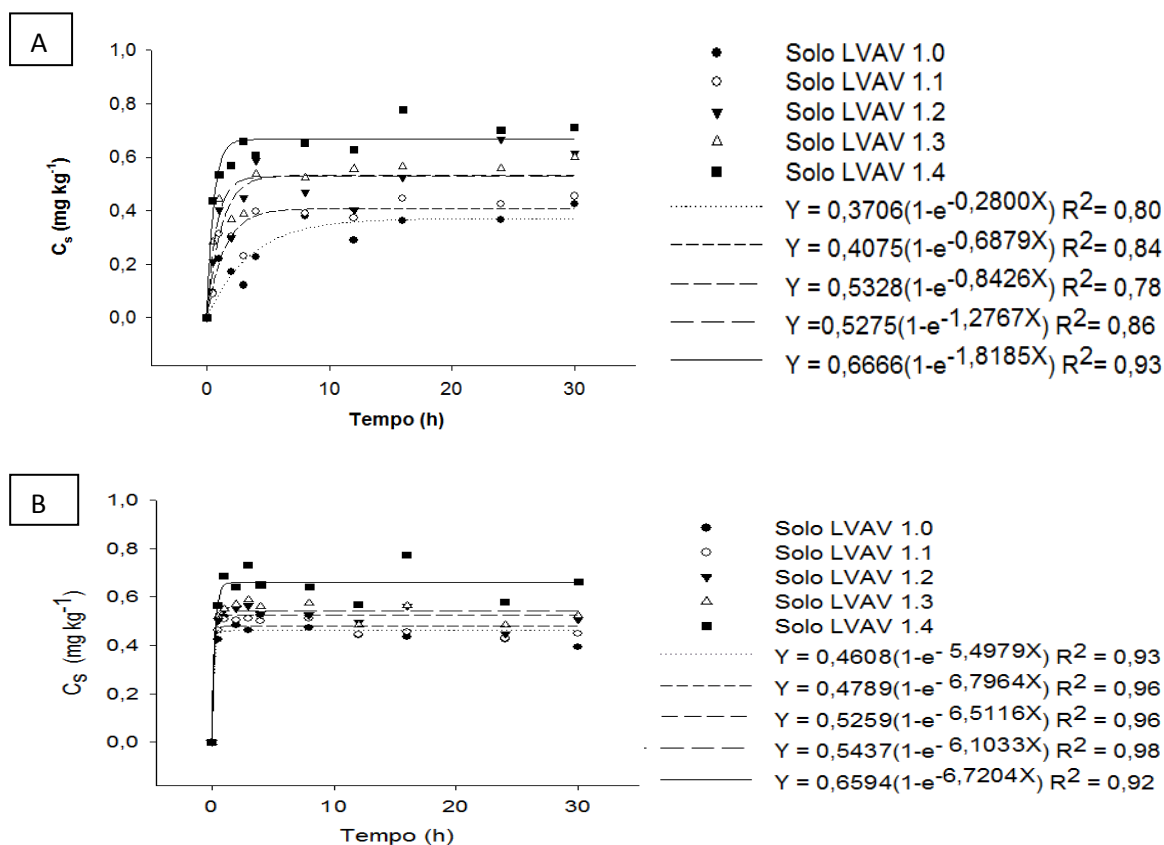
As estimativas de cinética de sorção do diuron tanto para o herbicida isolado quanto em mistura apresentaram fase inicial rápida (até o tempo de agitação de quatro horas) e após esse tempo uma fase lenta. Liu et al. (2010), atribuíram essa cinética de sorção do diuron ao fato de que no início há grande número de sítios de sorção

disponíveis no solo e, na fase seguinte, os sítios superficiais vagos são difíceis de serem ocupados devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução. Assim, a presença do hexazinone não alterou a cinética de sorção desse herbicida.

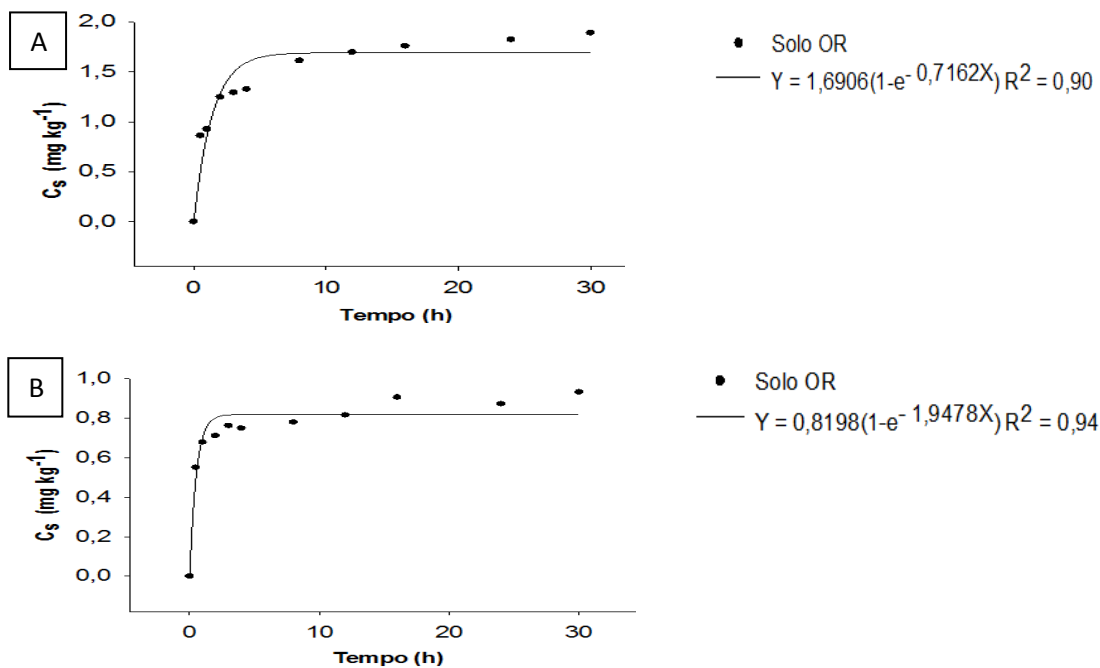
Nas Figuras 5,6 e 7 são apresentados os resultados da determinação do tempo de equilíbrio para o hexazinone isolado e em mistura. Na Tabela 4 se encontra os parâmetros encontrados quando o hexazinone atinge o equilíbrio nos solos avaliados.



**Figura 5.** Cinética da sorção para o hexazinone isolado (A) e para o hexazinone em mistura (B) em amostras de um Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO - LVAG (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1) em função do tempo.



**Figura 6.** Cinética da sorção para o hexazinone isolado (A) e para o hexazinone em mistura (B) em amostras de um Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1) em função do tempo.



**Figura 7.** Cinética da sorção para o hexazinone isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR) em função do tempo.

**Tabela 4.** Valores das estimativas de cinética de sorção para o hexazinone isolado e em mistura nas amostras dos solos avaliados

Solo	Hexazinone Isolado		Hexazinone Mistura	
	[A <sub>0</sub> ] (mg kg <sup>-1</sup> )	k	[A <sub>0</sub> ] (mg kg <sup>-1</sup> )	k
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	0,38	0,76	0,47	6,24
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	0,43	0,93	0,52	6,30
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	0,59	1,03	0,57	3,97
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	0,59	1,13	0,63	3,39
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	0,71	1,12	0,66	3,31
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	0,37	0,28	0,46	5,50
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	0,41	0,69	0,48	6,80
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	0,53	0,84	0,53	6,51
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	0,53	1,28	0,54	6,10
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	0,67	1,82	0,66	6,72
OR <sup>3</sup>	1,69	0,72	0,82	1,94

[A<sub>0</sub>] é concentração inicial do herbicida e k a constante de velocidade. <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

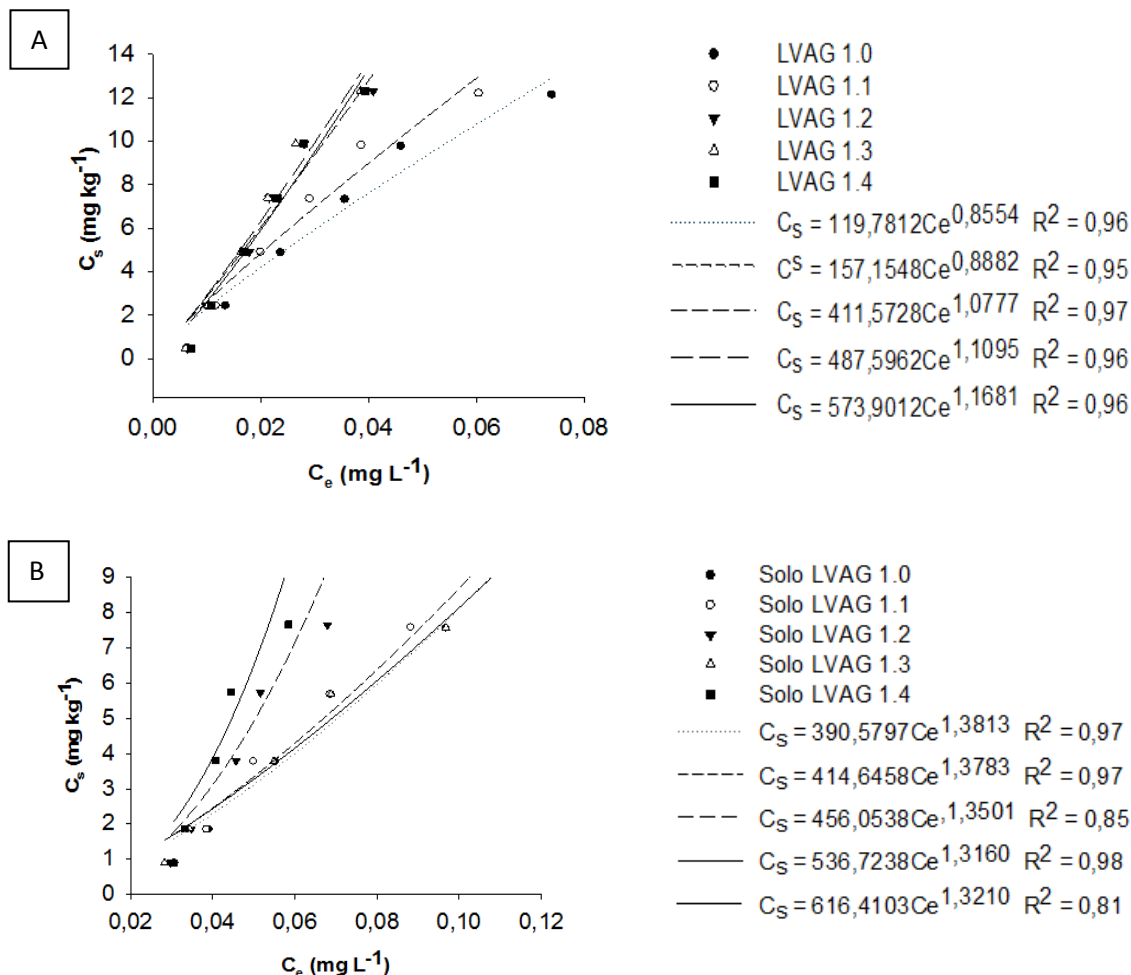
As estimativas de cinética de sorção para o hexazinone isolado e em mistura também apresentaram uma fase inicial rápida seguida de uma fase lenta. No entanto, a fase rápida se deu em uma velocidade menor que para o diuron. Por isso, o tempo em que esse herbicida levou para atingir o equilíbrio de sorção foi superior (Figuras 5, 6 e 7).

A presença do diuron na mistura alterou a cinética de sorção do hexazinone (Tabela 4). Em mistura, o tempo necessário para esse atingir o equilíbrio foi menor. Isso pode ser explicado pelo fato de que as moléculas de diuron ocupa os sítios de sorção do solo em uma velocidade maior que as do hexazinone.

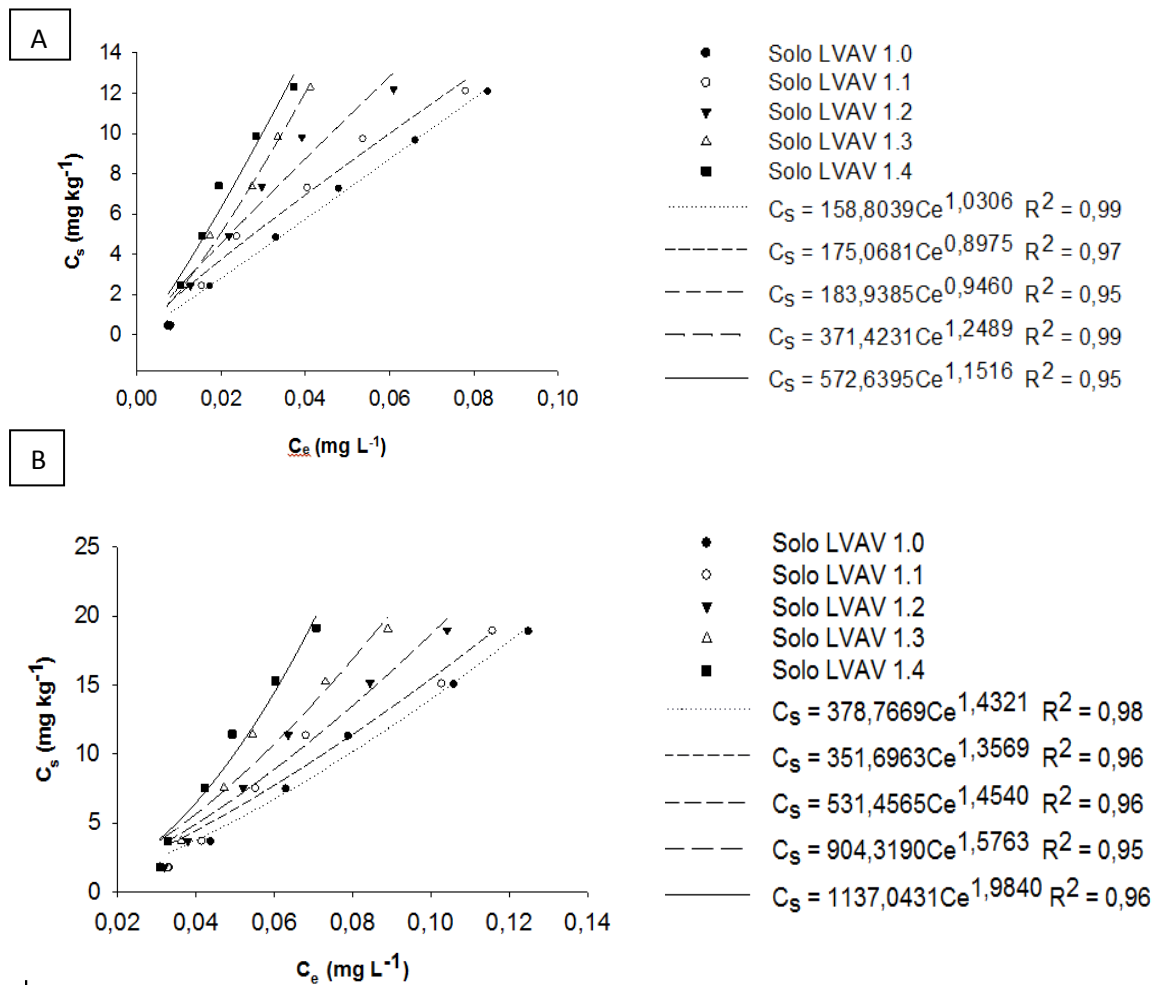
As amostras controle não apresentaram diferenças entre as concentrações iniciais e as concentrações finais dos herbicidas após 12 horas de agitação. Portanto, os herbicidas são estáveis na solução de CaCl<sub>2</sub> e não são adsorvidos na superfície dos recipientes de ensaio.

## 2.5.2 Cinética de sorção

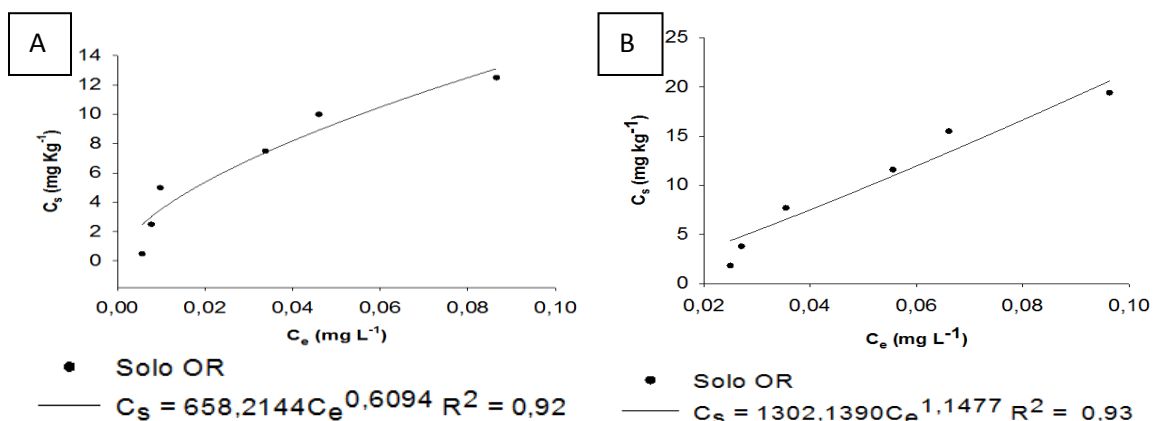
Os resultados dos ensaios de cinética de sorção para o diuron isolado e em mistura são apresentados nas Figuras 8, 9 e 10. Os valores do coeficiente de sorção ( $K_f$ ) e dos expoentes das equações de sorção ( $1/n$ ) obtidos pelas equações de Freundlich estão relacionados na Tabela 5 a seguir.



**Figura 8.** Sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO - LVAG (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1).  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em mg kg<sup>-1</sup> e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 9.** Sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1).  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 10.** Cinética da sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR).  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Tabela 5.** Parâmetros de Freundlich para a sorção do diuron puro e em mistura para as mostras dos solos avaliados.

Solo	Sorção Diuron			Sorção Diuron Mistura		
	$K_f$	1/n	$R^2$	$K_f$	1/n	$R^2$
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	119,78	0,86	0,96	390,58	1,38	0,97
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	157,15	0,89	0,95	414,65	1,38	0,97
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	411,57	1,08	0,97	456,05	1,35	0,85
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	487,60	1,11	0,96	536,72	1,32	0,98
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	573,90	1,17	0,96	616,41	1,32	0,81
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	158,80	1,03	0,99	378,77	1,43	0,98
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	175,07	1,00	0,97	351,70	1,36	0,96
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	183,94	0,95	0,95	531,46	1,45	0,96
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	371,42	1,25	0,99	904,32	1,58	0,95
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	572,64	1,15	0,95	1.137,04	1,98	0,96
OR <sup>3</sup>	658,21	0,61	0,92	1.302,14	1,15	0,93

$K_f$ , coeficientes de sorção; 1/n, expoentes das equações de sorção <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Os coeficientes de sorção obtidos para o diuron isolado e em mistura foram maiores para o solo OR. Esse possui o maior teor de matéria orgânica entre os solos avaliados. Segundo Rocha et. al., (2013), a relação positiva entre teores de carbono orgânico e sorção desse herbicida é relatada por vários autores. O diuron é uma molécula não iônica e possui propriedades hidrofóbicas assim como vários compostos presentes na fração orgânica do solo. Por isso, os mecanismos de partição hidrofóbica e ligação de hidrogênio são favorecidos entre esses e a sorção se torna maior.

A matéria orgânica do solo (MOS) apresenta acentuada capacidade de sorver herbicidas (STEVENSON, 1972). Essa pronunciada reatividade da MOS está relacionada principalmente com sua elevada área superficial específica e presença de vários grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e aminas, e estruturas alifáticas e aromáticas (KUCKUK et al., 1997).

Outro atributo do solo que influencia na sorção dos herbicidas não ionizáveis como o diuron, mas que pode apresentar polaridade é a capacidade de troca catiônica (CTC) que está associada aos minerais da fração argila. Esses minerais são formados por camadas de óxidos de silício e alumínio capazes de se ligarem aos cátions presentes no solo e a outras moléculas polarizadas que apresentam cargas parciais positivas. Assim, a maior sorção do diuron no solo LVAV argiloso em relação ao solo LVAG arenoso é explicada. Esses resultados corroboram com as ideias Oliveira et al., (2009)

que diz que de maneira geral, a sorção de herbicidas ao solo aumenta com o incremento da CTC.

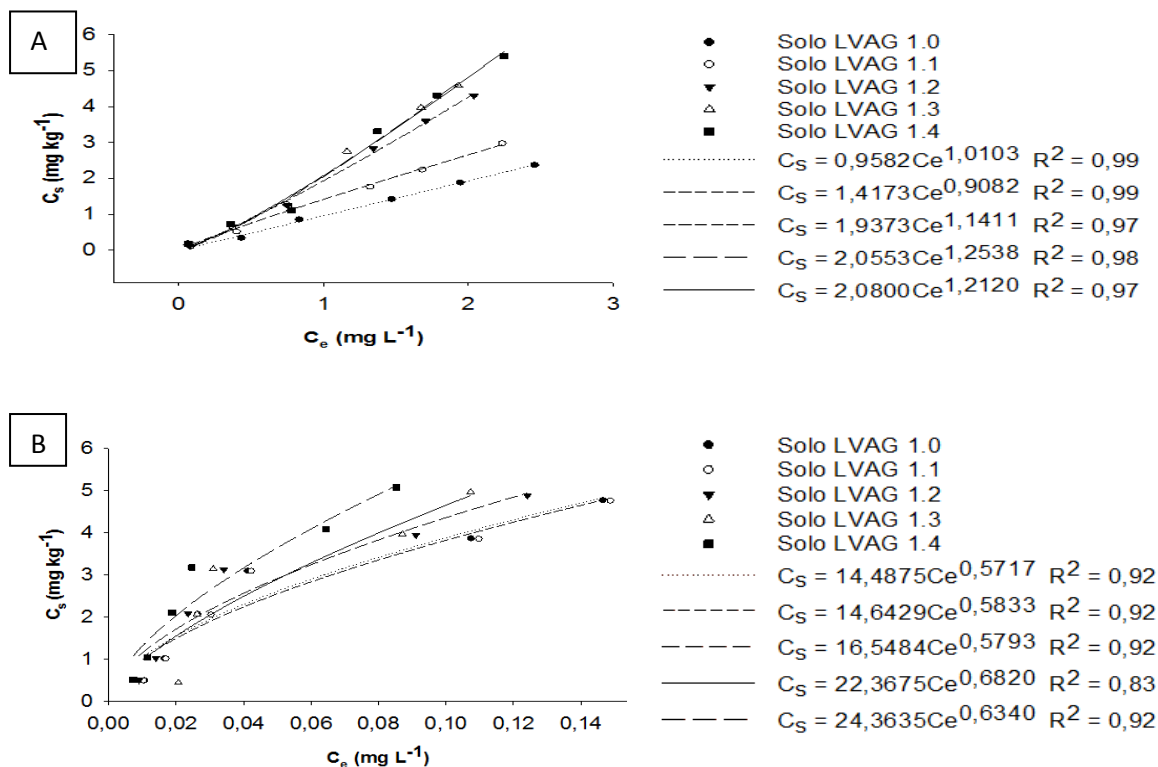
Para todos os solos avaliados o diuron em mistura apresentou maiores coeficientes de sorção ( $K_f$ ) em relação ao produto isolado nos solos avaliados. Demonstrando assim, que o hexazinone não compete com o diuron pelos sítios de sorção do solo. Ao invés disso favorece a sorção do diuron. Como os herbicidas diuron e hexazinone possuem propriedades distintas a sorção desses ao solo envolvem mecanismos diferentes que ocorrem simultaneamente. Além disso, pode ocorrer interações entre os herbicidas quando já sorvidos, uma vez que não foi observada diminuição da concentração desses nas amostras controle em que a mistura foi agitada sem solo pelo mesmo tempo.

Os valores de  $1/n$  para todos os solos foram maiores para o diuron em mistura. Para Arsego (2009) isso indica maior dependência da sorção com a concentração do herbicida. E por isso, existem limitações no número de sítios de sorção, principalmente quando a concentração é maior. Essas limitações indicam possível competição entre os herbicidas em concentrações elevadas.

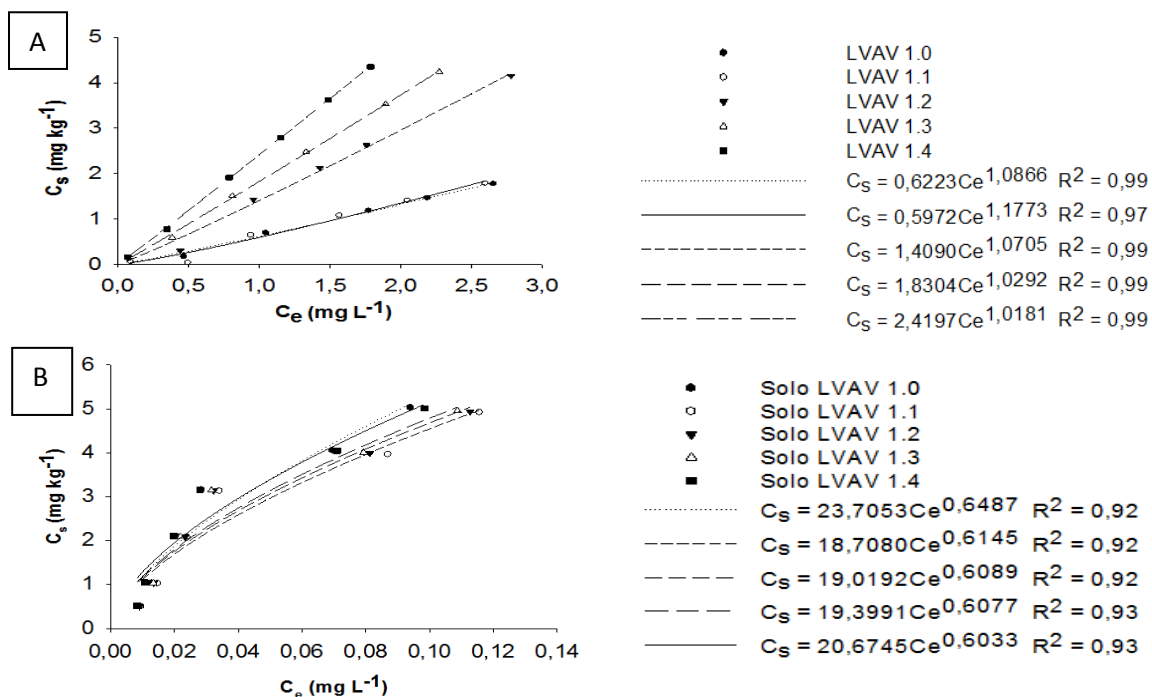
A incubação dos solos LVAG e LVAV com esterco proporcionou aumento da sorção do diuron isolado e em mistura. Isso porque esse incrementou ao solo matéria orgânica e CTC. Esses atributos como discutidos anteriormente favorecem a sorção do diuron. O aumento do pH do solo com esse tratamento não influencia na sorção do diuron, pois esse é um herbicida não iônico. A matéria orgânica proveniente do esterco possui características diferentes daquela presente no solo OR sendo o material de origem e os estados de decomposição distintos. Por isso, observa-se maior sorção para o solo LVAV 1.4 em relação ao solo OR (Tabela 5) que possui maior teor de matéria orgânica.

De acordo com a classificação do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) para a capacidade de sorção de agentes químicos no solo os valores de  $K_f$  observados para o diuron isolado e em mistura são considerados de grande a elevado nas amostras dos solos avaliados.

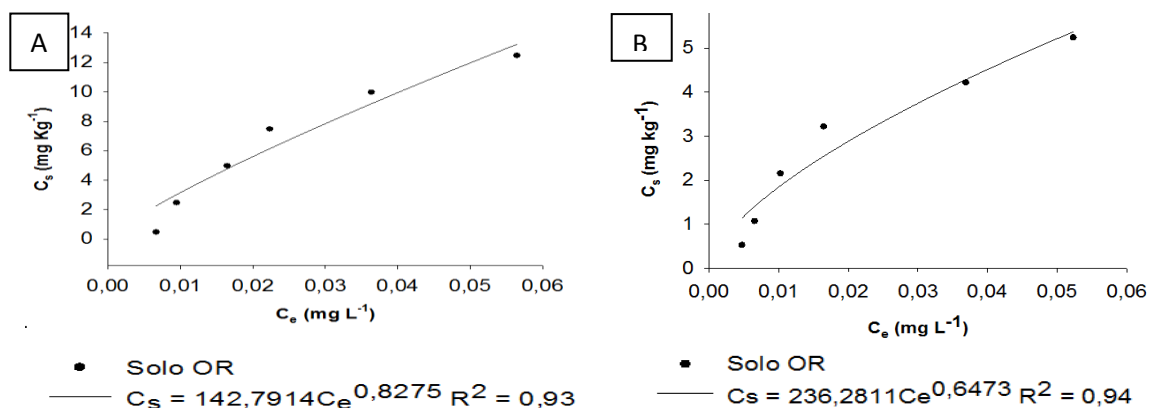
Os resultados dos ensaios de cinética de sorção para o hexazinone isolado e em mistura são apresentados nas Figuras 11, 12 e 13. Os valores do coeficiente de sorção ( $K_f$ ) e dos expoentes das equações de sorção ( $1/n$ ) obtidos pelas equações de Freundlich estão relacionados na Tabela 6 a seguir.



**Figura 11.** Sorção para o hexazinone isolado (A) e para o hexazinone em mistura (B) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO - LVAG (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1).  $C_S$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 12.** Sorção para o hexazinone isolado (A) e para o hexazinone em mistura (B) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1).  $C_S$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 13.** Cinética da sorção para o diuron isolado (A) e para o diuron em mistura (B) em amostras de um Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR).  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Tabela 6.** Parâmetros de Freundlich para a sorção do hexazinone puro e em mistura para os solos utilizados

Solo	Sorção Hexazinone			Sorção Hexazinone Mistura		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	0,96	1,01	0,99	14,49	0,57	0,92
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	1,42	0,91	0,99	14,64	0,58	0,92
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	1,94	1,14	0,97	16,55	0,58	0,92
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	2,06	1,25	0,98	22,37	0,68	0,83
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	2,08	1,21	0,97	24,36	0,63	0,92
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	0,62	1,09	0,99	23,71	0,65	0,92
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	0,60	1,18	0,97	18,71	0,61	0,92
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	1,41	1,07	0,99	19,02	0,61	0,92
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	1,83	1,03	0,99	19,40	0,61	0,93
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	2,42	1,02	0,99	20,67	0,60	0,93
OR <sup>3</sup>	142,79	0,83	0,93	236,28	0,65	0,94

$K_f$ , coeficientes de sorção;  $1/n$ , expoentes das equações de sorção <sup>1</sup>/Latosolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latosolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Segundo classificação proposta pelo IBAMA os valores  $K_f$  determinados para o hexazinone isolado ou em mistura nos solos LVAG e LVAV caracterizam uma sorção baixa. Para o solo OR essa é considerada grande e elevada para o hexazinone isolado e em mistura, respectivamente. A maior sorção do hexazinone no solo OR também é

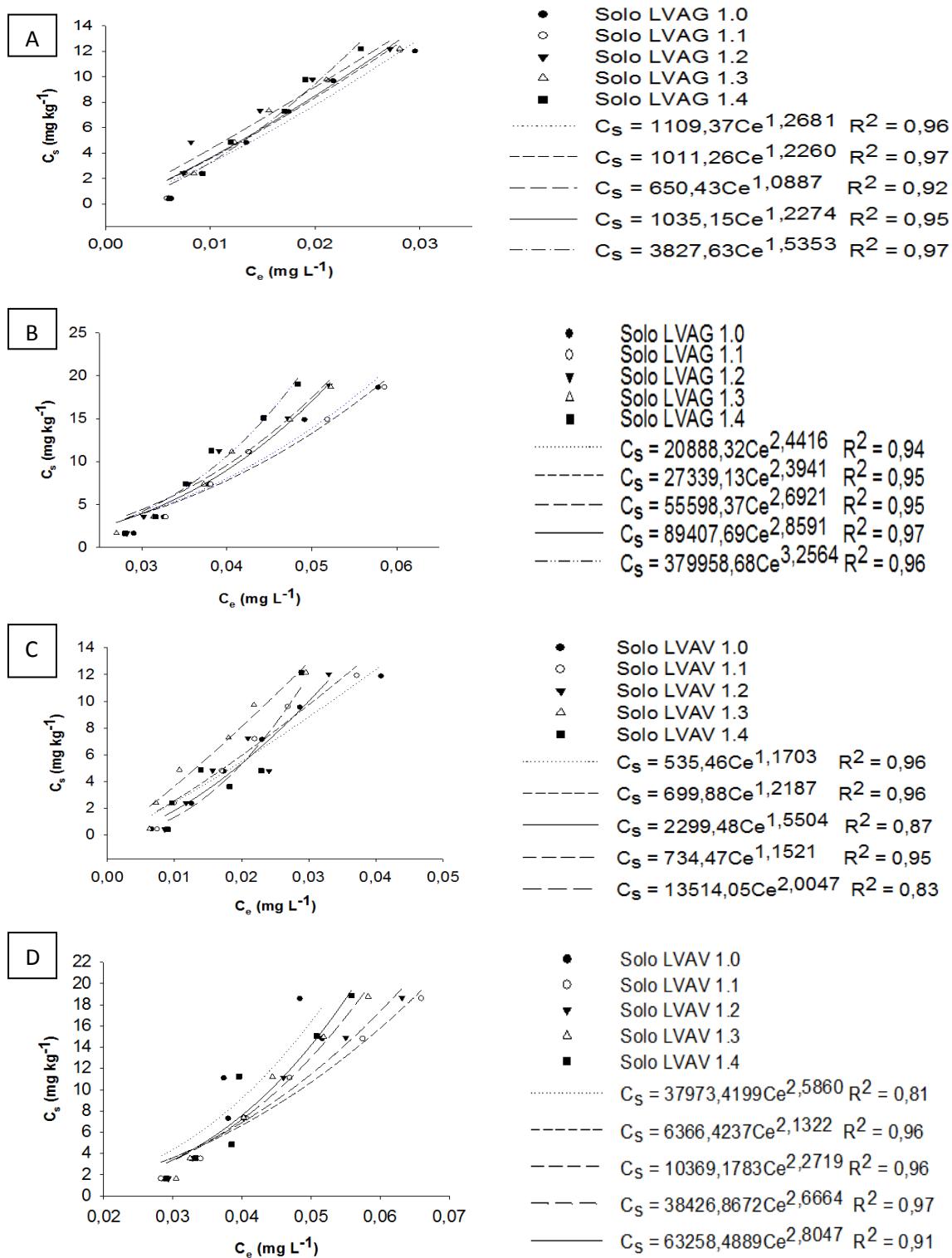
devido a suas características hidrofóbicas. Esse herbicida é classificado como base fraca e apresenta pKa de 2,2 e no pH dos solos utilizados de 4,4 a 6,6 suas moléculas estão desprotonadas não apresentando carga líquida. Assim, os mecanismos favorecidos na sorção são aqueles que ocorrem entre os compostos hidrofóbicos da matéria orgânica do solo e o herbicida.

Entre os solos LVAG e LVAV os valores de  $K_f$  para o hexazinone isolado foram maiores no solo LVAG e em mistura no solo LVAV (tabela 6). Portanto, quando isolado a sorção do hexazinone não é afetada pelo teor de argila do solo, sendo o principal atributo do solo que governa a sorção nesse caso o teor de matéria orgânica. Considerando que o solo LVAG possui maior teor de matéria orgânica e menor teor de argila em relação ao solo LVAV. Já em mistura o teor de argila do solo aumenta a sorção do hexazinone. Isso porque as interações entre as moléculas dos herbicidas podem promover formação de carga parcial positiva nas moléculas de hexazinone promovendo os mecanismos que envolvem os minerais da fração argila do solo.

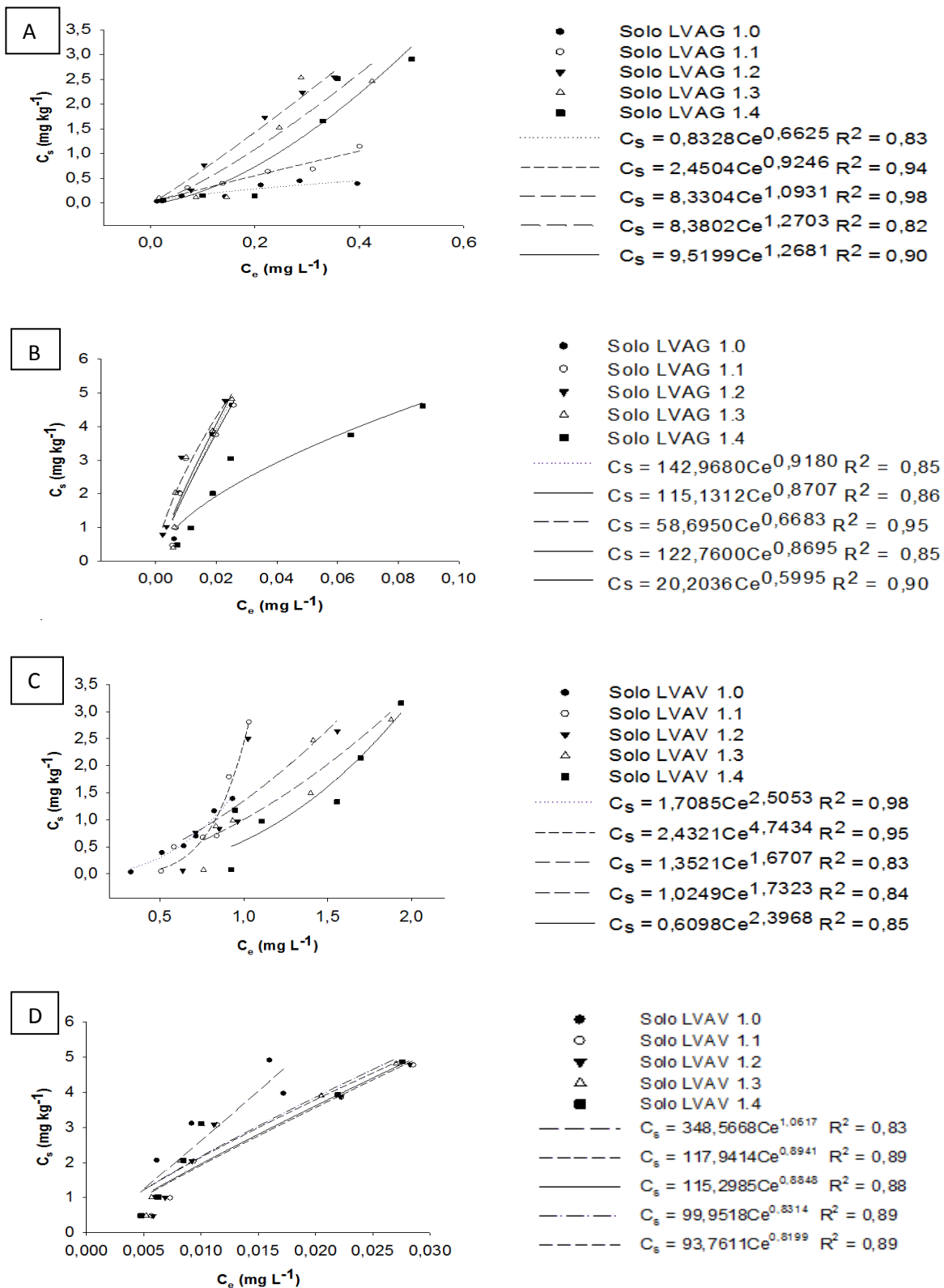
Para todos os solos o hexazinone em mistura é mais sorvido, assim como o diuron. Alves, (2012) também observou esse comportamento para a mistura glyphosate e ametrine. Quando isolados o glyphosate apresentou alta sorção e o ametrine baixa, já em mistura a sorção de ambos foi maior.

### **2.5.3 Cinética de dessorção**

Os resultados dos ensaios de cinética de dessorção para o diuron isolado e em mistura são apresentados na Figura 14 e para o hexazinone na Figura 15. Os valores do coeficiente de dessorção ( $K_{fd}$ ) e dos expoentes das equações de dessorção ( $1/n$ ) e índice de histerese obtidos pelas equações de Freundlich estão relacionados nas Tabelas 7 e 8 a seguir.



**Figura 14.** Dessorção para o diuron isolado (A e C) e para o diuron em mistura (B e D) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO- LVAG e um Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1)  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 15.** Dessorção para o hexazinone isolado (A e C) e para o hexazinone em mistura (B e D) em Latassolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO- LVAG e um Latassolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG - LVAV (1.0 - sem esterco; 1.1 - proporção solo esterco 1:0,25; 1.2 - proporção solo esterco 1:0,5; 1.3 - proporção solo esterco 1:0,75; 1.4 - proporção solo esterco 1:1).  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $mg\ kg^{-1}$  e  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $mg\ L^{-1}$ .

**Tabela 7.** Parâmetros de Freundlich para a dessorção e índice de histerese do diuron puro e em mistura para os solos utilizados

Solo	Dessorção Diuron				Dessorção Diuron Mistura			
	$K_{fd}$	1/n	$R^2$	H	$K_{fd}$	1/n	$R^2$	H
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	1.109,37	1,27	0,96	0,67	20.888,3	2,44	0,94	0,57
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	1.011,26	1,23	0,97	0,72	27.339,1	2,39	0,95	0,58
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	650,43	1,09	0,92	0,99	55.598,3	2,69	0,95	0,50
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	1.035,15	1,23	0,95	0,90	89.407,6	2,86	0,97	0,46
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	3.827,64	1,54	0,97	0,76	379.958,6	3,26	0,96	0,41
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	535,46	1,17	0,96	0,88	379.73,4	2,59	0,81	0,55
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	699,88	1,22	0,96	0,82	6.366,4	2,13	0,96	0,64
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	2.299,48	1,55	0,87	0,61	10.369,1	2,27	0,96	0,64
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	734,47	1,15	0,95	1,08	38.426,8	2,67	0,97	0,59
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	1.3514,5	2,00	0,83	0,57	63.258,4	2,80	0,91	0,71
OR <sup>3</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

$K_{fd}$ , coeficientes de dessorção; 1/n, expoentes das equações de dessorção; H, índice de histerese; ND, não detectado <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

**Tabela 8.** Parâmetros de Freundlich para a dessorção e índice de histerese do hexazinone puro e em mistura para os solos utilizados

Solo	Dessorção Hexazinone				Dessorção Hexazinone Mistura			
	$K_{fd}$	1/n	$R^2$	H	$K_{fd}$	1/n	$R^2$	H
LVAG 1.0 <sup>1a</sup>	0,83	0,66	0,83	1,52	142,97	0,92	0,85	0,62
LVAG 1.1 <sup>1b</sup>	2,45	0,92	0,94	0,98	115,13	0,87	0,86	0,67
LVAG 1.2 <sup>1c</sup>	8,33	1,09	0,98	1,04	58,70	0,67	0,95	0,87
LVAG 1.3 <sup>1d</sup>	8,38	1,27	0,82	0,99	122,76	0,87	0,85	0,78
LVAG 1.4 <sup>1e</sup>	9,52	1,27	0,90	0,96	20,20	0,60	0,90	1,06
LVAV 1.0 <sup>2a</sup>	1,79	2,51	0,98	0,43	348,57	1,06	0,83	0,61
LVAV 1.1 <sup>2b</sup>	2,43	4,74	0,95	0,25	117,94	0,89	0,89	0,69
LVAV 1.2 <sup>2c</sup>	1,35	1,67	0,83	0,64	115,30	0,88	0,88	0,69
LVAV 1.3 <sup>2d</sup>	1,02	1,73	0,84	0,59	99,95	0,83	0,89	0,73
LVAV 1.4 <sup>2e</sup>	0,61	2,40	0,85	0,42	93,76	0,82	0,89	0,74
OR <sup>3</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

$K_{fd}$ , coeficientes de dessorção; 1/n, expoentes das equações de dessorção; H, índice de histerese; ND, não detectado <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1) <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG (Proporção solo: esterco a 1:0, b 1:0,25, c 1:0,5, d 1:0,75, e 1:1); <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Os coeficientes de dessorção  $K_{fd}$  maiores em relação os  $K_f$  da sorção dos herbicidas isolados e em mistura indicam que no equilíbrio sorção-dessorção a dessorção é favorecida nos solos LVAG e LVAV. Já no solo OR a sorção quem é

favorecida. Nesse solo não foi possível quantificar a dessorção, pois os valores encontrados se apresentaram menores que o limite de quantificação do método.

A adição de esterco bovino nos solos pode ser uma alternativa para evitar perdas desses herbicidas por escoamento ou lixiviação, devido ao aumento na sorção. No entanto, a maioria dos ensaios de dessorção apresentaram valores de  $K_{fd}$  maiores com o aumento de esterco incubados nos solos LVAG e LVAV. Como no solo OR a dessorção não ocorre de forma considerável pode se dizer que a qualidade da matéria orgânica influencia também na dessorção. Isso porque no solo em que a matéria orgânica se encontra mais estabilizada, como no OR, os mecanismos que envolvem o processo de sorção são mais fortes.

## **2.6 CONCLUSÕES**

Os valores de  $K_f$  para o diuron e hexazinone são maiores quando aplicados em mistura. Em aplicações isoladas os valores de  $K_f$  para o hexazinone foram baixos para os solos LVAG e LVAV e elevado apenas para o solo OR. Já os valores de  $K_f$  para o diuron isolado foram elevados para todos os solos. Existe relação direta entre adição de esterco ao substrato e valores do  $K_f$ . Os valores do coeficiente de dessorção ( $K_{fd}$ ) foram maiores em relação aos da sorção nos solos LVAG e LVAV. Para o solo Organossolo a dessorção foi muito baixa e por isso não pôde ser quantificada.

## 2.7 BIBLIOGRAFIA

ALVES, PAULO ALEXANDRE DE TOLEDO. Comportamento dos herbicidas ametrina e glifosato aplicados em associação em solo cultivado de cana-de-açúcar. 2012, 90 p. Dissertação de Mestrado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

ARSEGO I.B. Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes. 2009. 66p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9., 2003, Catanduva. Anais. [São Paulo]: Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.

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.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO) Acomp. safra bras. cana-de-açúcar, v. 2 – Safra 2015/16, n.1 – Primeiro Levantamento, Brasília, p. 1-28, abr. 2015.

DIAS, N. M. P.; REGITANO, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; TORNISIELO, V. L. Absorção e translocação do herbicida diuron por espécies suscetível e tolerante de capim-colchão (*Digitaria* spp.). Planta Daninha, v.21, n.2, p.293-300, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro: 1997. 212 p.

GREEN R.E., and Karickhoff S.W., (1990), “Sorption estimates for modeling”, in Pesticides in the Soil Environment: Process, Impacts and Modeling (ed. H.H. Cheng). Soil Sci. Soc. Am., Book Series no. 2, pp.80-101,

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

IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 – Teste para avaliação de mobilidade. Brasília, 1990.

LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO TÉCNICA AGRONÔMICA COOPERSUCAR: PRAGAS DA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR, 1983, Piracicaba. Anais... São Paulo: COOPERSUCAR, 1983. p.59-73.

NEVES, M. et al. Mapeamento e quantificação da cadeia sucorenergética. Mimeo, 2014.

- KRUSE, N.D.; TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A. Herbicidas inibidores da EPSPS: revisão de literatura. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.1, p.139-146, 2000.
- KUCKUK, R.; HILL, W.; NOLTE, J. & DAVIES, A.N. Preliminary investigations into the interactions of herbicides with aqueous humic substances. *Pestic. Sci.*, 51:450-454, 1997.
- KUVA, M. A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. II – Capim Braquiária (*Brachiaria decumbens*). *Planta Daninha*, v. 19, n. 3, p. 323-330, 2001.
- LAVORENTI A.; PRATA, F.; REGINATO J. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. In: CURI, N. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2003. v. 3, p. 335 – 400.
- LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *J. Hazardous Mat.*, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.
- OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo. Viçosa. p.187-248. 2009.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. Paris: 2000. 44 p.
- PERUCHI LM, FOSTIER AH, RATH S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. *Chemosphere* 2015; 119:310–17.
- PROCÓPIO, S. O; SILVA, A.A; PIRES, F. R. Influência da Matéria Orgânica do solo na atividade de herbicidas. *Sociedade Brasileira de Ciências do Solo – Boletim Informativo*, nº 2, p. 13-15,2002
- QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; GOMES, M. A. F.; ROSA, M. A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. *Química Nova*, v.32, n.2, p.378-381, 2009
- QUEIROZ, S.C.N. de; FERRACINI, V.L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A.L. Validação de método, por CLAE, para determinação de hexazinone e diuron em Solo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. Resumos... Águas de Lindóia: SBQ, 2006.
- ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; BORGES, L. G. F. C.; SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A. Sorção e desorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, v.31, n.1, p.231-238, 2013.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 6.ed. Londrina: 2011. 697p.
- SCHWARZENBACH, R.P., P.M. Gschwend, and D.M. Imboden, 1993: *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, New York.

STEVENSON, F.J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.*, 1:333-343, 1972.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-61.

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: KIMOTO, T.; GOTO, R.; KOJIMA, K. (Coord.) Anais... Simpósio Nacional Sobre Manejo Integrado de Plantas Daninhas em Hortaliças. Botucatu: FCA-UNESP, 1992. p. 44-66.

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.

### 3. MEIA-VIDA DA MISTURA DIURON + HEXAZINONE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

#### 3.1 RESUMO

A persistência de herbicidas no solo (meia-vida) é um dos parâmetros utilizados em vários modelos matemáticos mundialmente aceitos para se estimar o potencial de risco de contaminação de águas subterrâneas por esses compostos. Todavia, a meia-vida dos herbicidas no solo depende das características físicas e químicas dos mesmos, das do solo e suas interações com as condições climáticas. Nesse trabalho foi determinada a meia-vida do diuron e do hexazinone quando aplicados em mistura em amostras de solos (LVAG - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO, LVAV - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG e OR - Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES). Para realizar esse estudo as amostras desses solos, coletadas na camada do perfil de 0-20 cm, foram colocadas em vasos revestidos internamente com filmes de polietileno e tratadas com uma dose equivalente a  $3,0 \text{ kg ha}^{-1}$  do produto comercial Hexazinone-D Nortox composto por 132 g de hexazinone +  $468 \text{ g kg}^{-1}$  de diuron. Estes vasos foram mantidos em casa de vegetação recebendo irrigações semanais. Em períodos de 1, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após aplicação do herbicida foram coletadas amostras de solo desses vasos. Após cada coleta as amostras foram secas ao ar e armazenadas em freezer a  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para posterior extração e quantificação do diuron e do hexazinone por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. Os valores de meia vida ( $t_{1/2}$ ) observados permitiram classificar o diuron de persistência intermediária nos Latossolos e persistente no Organossolo. Ao contrário o hexazinone foi classificado como persistente nos Latossolos e de persistência intermediária no Organossolo. Concluiu-se que existe relação direta para o diuron e inversa para o hexazinone entre o teor de matéria orgânica e a meia-vida desses herbicidas nos solos.

**Palavras-clave:** mistura herbicida, impacto ambiental, lixiviação.

## **HALF-LIFE MIX DIURON + HEXAZINONE IN SOILS WITH DIFFERENT ATTRIBUTES**

### **3.2 ABSTRAT**

The persistence of the herbicide in the soil (half-life) is one of parameters used in various worldwide accepted mathematical models to estimate the potential risk of contamination of groundwater by these compounds. However, the half-life of a herbicide in the soil depends on the physical and chemical characteristics of the soil and herbicide and its interactions with climate conditions. In this study it was determined the half-life of diuron and hexazinone when applied in combination in soil samples (LVAG - Latossol the municipality of Gurupi-TO, LVAV - Latossol of Viçosa-MG and OR - Organossol the city of Venda Nova Immigrant-ES). To perform this study, soil samples were collected in the 0-10 cm layer profile, they were placed in pots lined inside with polyethylene film and treated with a dose equivalent to 3.0 kg ha<sup>-1</sup> commercial product Hexazinone-D Nortox composed of 132 g of 468 g hexazinone + diuron kg<sup>-1</sup>. These pots were kept in a greenhouse receiving weekly irrigations. At times of 1, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 and 240 days after herbicide application Soil samples were collected from these vessels. After each sampling, the samples were air dried and stored in a freezer at - 20 ° C for subsequent extraction and quantification of diuron, hexazinone and by high-performance liquid chromatography with UV-Vis detector. The half-life values ( $t_{1/2}$ ) observed can be classified diuron of intermediate persistence in Latossols and persistent in Organossol. Unlike the hexazinone was classified as persistent in Latossols and intermediate persistence in Organossol. It was concluded that there is a direct relation to the diuron and reverse for hexazinone between organic matter content and the half-life of these herbicides in soil.

**Keywords:** herbicide mixture, environmental impact, leaching.

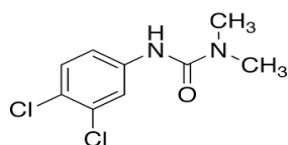
### 3.3 INTRODUÇÃO

Dentre as culturas componentes do agronegócio brasileiro se destaca a cana-de-açúcar que é cultivada em extensas áreas do país. Um dos componentes importante na composição dos custos de produção da cana-de-açúcar se refere aos gastos com o controle das plantas daninhas. Estes podem representar até 30% dos gastos para a produção dessa cultura (LORENZI, 2000). Por diversas razões, como a rapidez na operação, melhor relação custo benefício, segurança para a cultura e a eficiência em épocas chuvosas, o método químico de controle das plantas daninhas na cana-de-açúcar é o mais utilizado. Todavia, esse método, para ser eficiente e seguro do ponto de vista ambiental e técnico precisa ser supervisionado por um profissional. Este precisa ter conhecimento das interações dos herbicidas a serem recomendados com as características físicas e químicas dos solos das lavouras (SILVA et al., 2007)

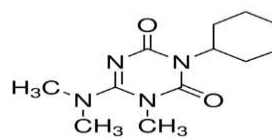
As infestações das lavouras de cana-de-açúcar é composta na maioria das vezes por espécies de plantas daninhas de folhas largas e estreitas o que requer, via de regra, a utilização de combinações de herbicidas para maior espectro de controle (BLANCO, 2003).

Uma das misturas comerciais mais utilizadas para o controle de plantas daninhas na cana-de-açúcar é composta pelo (diuron + hexazinone). O diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) pertence ao grupo químico das ureias substituídas. Causa pequena toxicidade a cultura da cana-de-açúcar, apresentando período efetivo de controle médio (residual) de 40 a 70 dias variando de acordo com as características físico-químicas do solo, condições climáticas e doses aplicadas (ARSEGO, 2009). Controla grande número de espécies de plantas daninhas mono e dicotiledôneas. Atua inibindo o processo da fotossíntese. Apresenta absorção radicular e foliar com menor intensidade. A sua translocação ocorre através do xilema, com movimentação acrópeta, pela corrente da transpiração.

O hexazinone (3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona) pertencente ao grupo químico triazinona é registrado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). É absorvido prontamente pelas folhas e raízes. Não possui mecanismo de ação conhecido.



**Diuron**



**Hexazinone**

**Figura 1.** Fórmulas estruturais dos herbicidas Diuron e Hexazinone

Entre os efeitos negativos percebidos pelos produtores de cana-de-açúcar pela utilização de doses inadequadas desses herbicidas estão os sintomas de intoxicação e a redução de produtividade das culturas e também danos às culturas cultivadas em sucessão ocasionados pela longa ação residual no solo desses herbicidas. Sua permanência e degradação no solo são processos chave na determinação do seu efeito residual, sendo fundamentais para avaliar a eficiência de controle das plantas daninhas (HINZ, 2001).

O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) é definido como o intervalo de tempo em dias para que 50% da dose do herbicida aplicada seja dissipada (SCHWARZENBACH et al., 1993). A dissipação abrange as frações do produto que foram absorvidas pelas plantas e microrganismos e, ou degradadas por processos químicos, biológicos ou físicos (DIAS, 2012).

Do ponto de vista agrônomo o herbicida ideal seria aquele que garante o controle de plantas daninhas, com a maior eficiência possível, durante o período crítico em que ocorrem efeitos danosos das plantas daninhas sobre a cultura, e logo depois se dissipa sem deixar vestígios e sem ocasionar nenhum dano ao ambiente, cumprindo assim também o seu segundo objetivo (OLIVEIRA JR, 2001).

Embora o  $t_{1/2}$  indique apenas o tempo de permanência do herbicida no ambiente; esta variável é de suma importância para se estimar os riscos ambientais advindos do uso desse herbicida. A meia-vida de um herbicida no solo depende das características químicas da molécula, da composição do solo (teor de matéria orgânica, pH e textura), da população de microrganismo, das condições climáticas (temperatura e precipitação) e das práticas culturais adotadas (sistema de plantio e doses aplicadas) (SILVA et al., 2007).

O conhecimento do  $t_{1/2}$  é fundamental para evitar intoxicação de cultivos subsequentes. Além disso, a persistência do produto no solo juntamente com a sorção regula o processo de lixiviação. Sendo essas propriedades utilizadas para classificar um

herbicida quanto ao seu potencial de contaminação das reservas hídricas. Entre os critérios mais divulgados e aceitos para isso está o índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), proposto por Gustafson (1989).

Considerando que existem poucos estudos relacionados ao comportamento das misturas de herbicidas no solo e o grande uso dessas, realizou-se esse trabalho com o objetivo de determinar o t ½ do diuron e hexazinone quando aplicados em mistura em solos com diferentes atributos.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 Amostras de Solos

Para realização deste trabalho amostras de três solos: Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi – TO (LVAG), Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa – MG (LVAV) e Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante– ES (OR) foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm. Estas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, em seguida, submetidas a análises físicas e químicas para devida caracterização dos solos (Tabela 1).

**Tabela 1.** Resultados das análises químicas e físicas das amostras dos solos avaliados

Solo	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	CT C (t)	V	m	MO
LVAG <sup>1</sup>	5,5	2,0	168	1,0	0,8	0,0	4,1	2,23	35	0	2,75
LVAV <sup>2</sup>	5,1	5,2	29	1,8	0,6	0,1	3,5	2,47	42	4	1,76
OR <sup>3</sup>	4,4	18,9	310	4,7	3,0	1,5	36	9,99	19	15	33,28
Solo	Argila			Silte	Areia	Classificação Textural					
	-----			%	-----						
LVAG	35			10	55	Franco-argilo-arenosa					
LVAV	46			17	37	Argila					
OR	8			15	77	Franco-arenosa					

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V = Índice de Saturação de Bases; m = Índice de Saturação de Alumínio; MO = Matéria orgânica do solo <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

### 3.4.2 Montagem do Experimento

Para a determinação da meia-vida da mistura comercial de (diuron + hexazinone) as amostras dos solos foram colocadas em vasos com volume de 1 dm<sup>3</sup> com 10 cm de altura, revestidos internamente com filmes de polietileno (Figura 2). Em seguida foi feita aplicação do herbicida Hexazinone-D Nortox que contém 132 de hexazinone + 468 g de diuron por kg do produto comercial. Para aplicação dos herbicidas utilizou-se um pulverizador de precisão pressurizado a CO<sub>2</sub> e equipados com dois bicos TTI 110.02. A dose do herbicida Hexazinone-D Nortox foi de 3,0 kg ha<sup>-1</sup>. As amostras foram homogeneizadas após a aplicação e no momento da coleta. Após isso, foi feita irrigação dos vasos para umedecimento do solo até próximo à capacidade de campo. As coletas de amostras dos solos nos vasos foram feitas em 9 épocas com intervalos de 30 dias, totalizando 240 dias. A coleta foi realizada em triplicata, e as amostras transferidas para recipientes de cor escura e armazenadas em freezer a -20 °C até o início das análises laboratoriais.



**Figura 2.** Vasos contendo amostras dos solos preparadas para receberem a irrigação e aplicação do herbicida para estudo da meia-vida da mistura diuron + hexazinone no solo

### 3.4.3 Método de Extração

Para extração do herbicida do solo visando quantificação do diuron e hexazinone por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizou-se o método de extração sólido- líquido descrito por Queiroz et al., (2006) com adaptações. Para isso 5,0 g de amostra de solo seco, previamente homogeneizado, foram pesadas em frascos de tampa rosqueável de 50,00 mL. Em seguida a essa amostra foram adicionados 20,00 mL de metanol grau HPLC, deixando esta sob agitação vertical com rotação de 100 rpm por 2 horas. As amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 4 minutos e o sobrenadante filtrado e transferido para um balão de 50,00 mL. Este balão acoplado ao

rotaevaporador, a 40 °C e 120 rpm e o solvente foi totalmente evaporado. O resíduo contido no balão foi recuperado em 2,0 mL de fase móvel metanol:água (70:30) v/v, com auxílio de uma micropipeta volumétrica. Esse foi filtrado em membrana de 45 µm para posterior análise por CLAE.

#### **3.4.4 Análise Cromatográfica**

As determinações do diuron e hexazinone foram realizadas utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência modelo Shimadzu LC 20AT, detector de arranjo de fotodiodo (Shimadzu SPD 20A), coluna C<sub>18</sub> de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d.i., 5 µm de tamanho de partícula). A solução estoque dos herbicidas foram preparadas a partir do padrão de diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) e hexazinone(3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona) obtido da Sigma- Aldrich, Alemanha, na concentração de 1,000 mg L<sup>-1</sup> em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas das análises foram: fase móvel composta de metanol e água 70:30 (v/v); fluxo 1,0 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção 100 µL; temperatura da coluna 30 °C; comprimento de onda: 247 nm. As análises foram realizadas em triplicata. A identificação do pico do diuron e hexazinone foi feita por comparação do tempo de retenção. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de adição de padrão.

#### **3.4.5 Validação**

O método de extração do diuron e do hexazinone aplicados em mistura nas amostras de solos foi validado segundo os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.

A seletividade foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos, após a utilização do método otimizado em solo isento de herbicida e desse fortificado com o hexazinone a 1,0 mg kg<sup>-1</sup> e diuron a 3,5 mg kg<sup>-1</sup>. A linearidade do método na faixa de trabalho foi determinada fortificando as amostras de solos isentas de herbicida em concentrações crescentes para a obtenção de extratos com concentrações determinadas após o procedimento de extração.

Os parâmetros limite de detecção (LD) “concentração mínima da substância de interesse possível de ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão”, dado em função de três vezes o ruído do equipamento, e o limite de quantificação (LQ) “concentração mínima da substância de interesse possível se ser quantificada com exatidão”, dado em função de 10 vezes o ruído do equipamento foram determinados pela relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta do branco e a inclinação da curva analítica segundo Ribani et al., 2004.

O parâmetro precisão foi avaliado por ensaios de: repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade utilizou-se uma concentração do extrato próximo de 2 vezes o limite de quantificação do método no solo com seis repetições, pela mesma analista e mesmo equipamento. Enquanto que a precisão intermediária foi avaliada pela análise das porcentagens de recuperação do herbicida em cada solo e pelo coeficiente de variação (CV) de três dias diferentes (1º, 7º e 14º dia) para uma concentração de aproximadamente 2 vezes o limite de quantificação para o método em cada solo.

A exatidão foi avaliada pelas concentrações finais dos extrato obtidos após a extração dos solos fortificados de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação do método para cada solo.

### 3.4.6 Análise dos dados

A partir das concentrações de cada herbicida, determinadas cromatograficamente, nos diferentes tempos de coleta, foram calculadas a meia-vida ( $t_{1/2}$ ) utilizando a Equação 1, de primeira ordem:

$$C_t = C_o \cdot e^{-kt} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde:  $C_t$  = concentração após tempo (t);  $C_o$  = concentração inicial; k constante de degradação.

A avaliação do potencial de contaminação de água subterrânea pelos herbicidas foi realizada utilizando-se o método proposto por Gustafson (1989) denominado índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score). Esse método calcula o índice de GUS para um dado princípio ativo mediante o fornecimento de valores de coeficiente de sorção ao carbono orgânico ( $K_{foc}$ ) e de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do produto no solo, os quais são posteriormente aplicados à fórmula do índice de GUS (Equação 2).

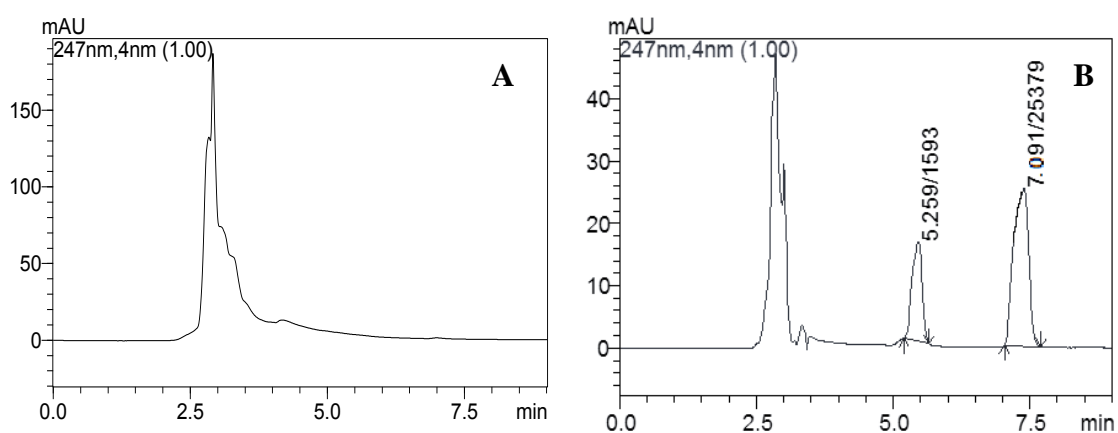
$$\text{GUS} = \log (t^{1/2} \text{ solo}) \times (4 - \log(K_{\text{foc}})) \text{ (Equação 2)}$$

Uma vez determinado o índice de GUS, os herbicidas foram classificados em função dos seguintes critérios: não sofre lixiviação ( $\text{GUS} \leq 1,8$ ); faixa de transição ( $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ ) e, provável lixiviação ( $\text{GUS} \geq 2,8$ ).

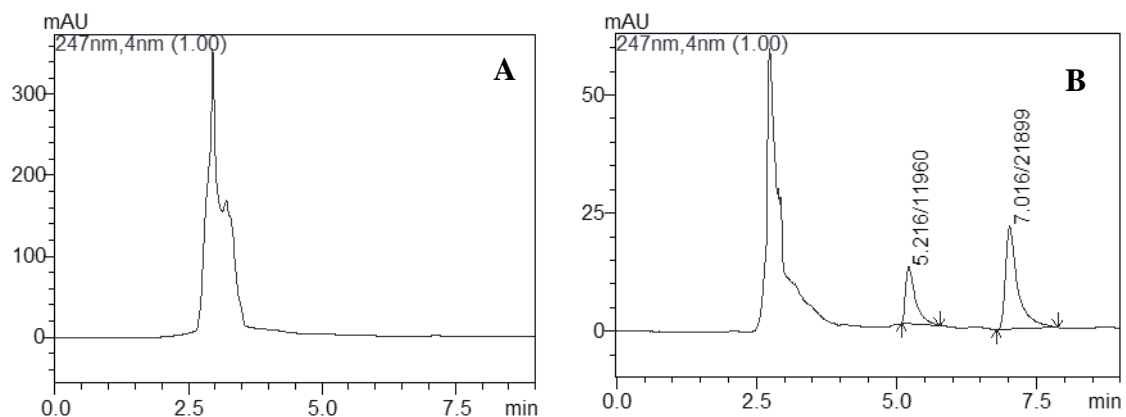
### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.5.1 Validação

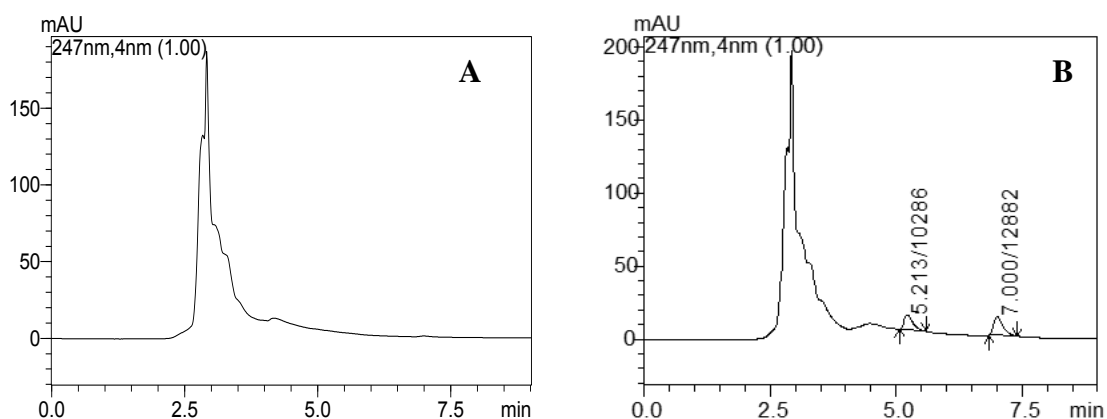
A seletividade de um método é avaliada pela sua capacidade de identificar uma determinada substância na presença de componentes que podem interferir a sua determinação em uma amostra complexa. Os métodos cromatográficos são seletivos quando as substâncias estão suficientemente separadas. Além disso, a presença de outras espécies não pode alterar a resposta para a substância analisada. Pela comparação dos cromatogramas obtidos das amostras de solo isentas dos herbicidas (branco) com os obtidos das amostras de solo fortificadas com os herbicidas (Figura 3,4 e 5) não é possível verificar picos referentes aos compostos presentes na matriz da amostra ou do solvente no tempo de retenção dos compostos analisados ( $t_R \sim 5,2$  min para o hexazinone e  $t_R \sim 7,0$  min para o diuron). Assim, pode se dizer que o método apresentou boa seletividade para os herbicidas analisados.



**Figura 3.** Cromatogramas do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do Município de Gurupitô (A) isento de hexazinone e diuron e (B) com hexazinone ( $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e diuron ( $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tempo de retenção de 5,2 e 7,0, respectivamente.

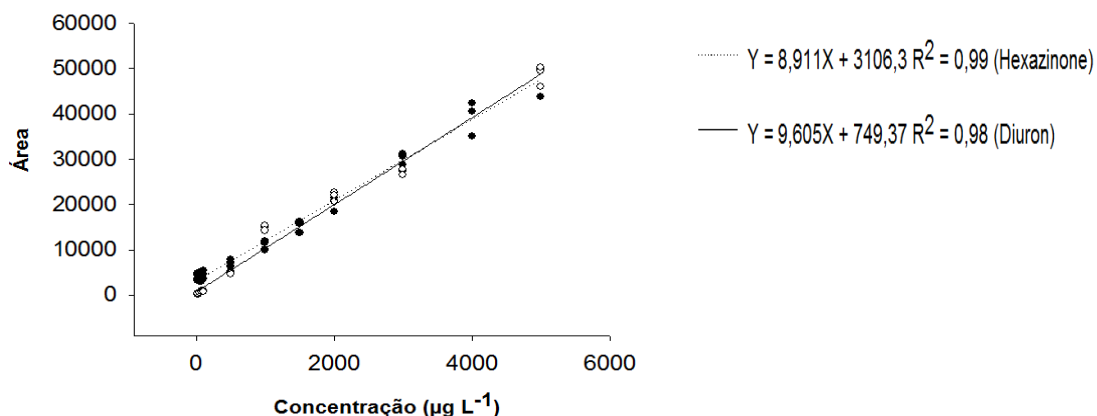


**Figura 4.** Cromatogramas do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo do Município de Viçosa-MG (A) isento de hexazinone e diuron e (B) com hexazinone ( $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e diuron ( $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tempo de retenção de 5,2 e 7,0 minutos, respectivamente.



**Figura 5.** Cromatogramas do extrato do Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES (A) isento de hexazinone e diuron e (B) com hexazinone ( $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e diuron ( $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tempo de retenção de 5,2 e 7,0 minutos, respectivamente.

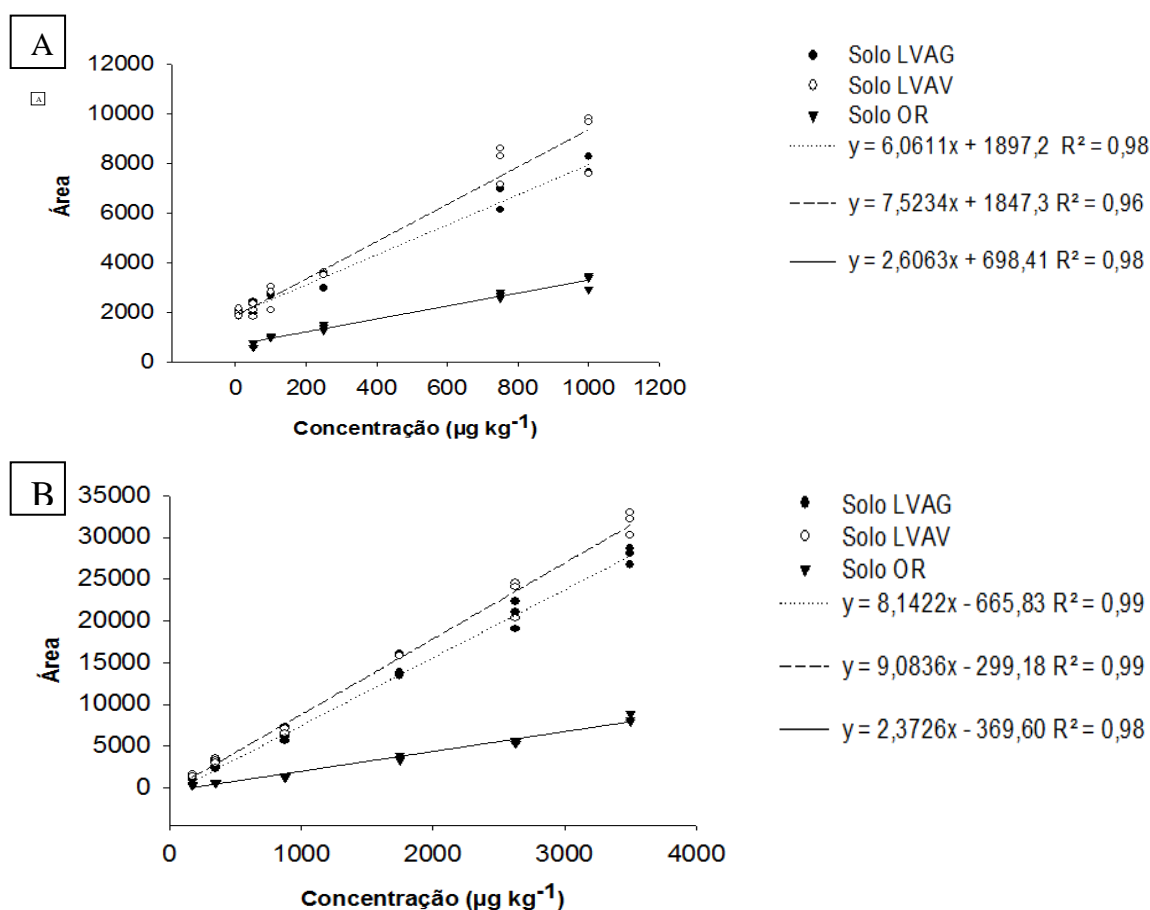
A linearidade na faixa de trabalho da resposta do aparelho foi de  $0,010$  a  $5,000 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6).



**Figura 6.** Linearidade do aparelho para o hexazinone e diuron

A linearidade é a capacidade do método fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto em análise, dentro da faixa de estudo (Ribani et al., 2004).

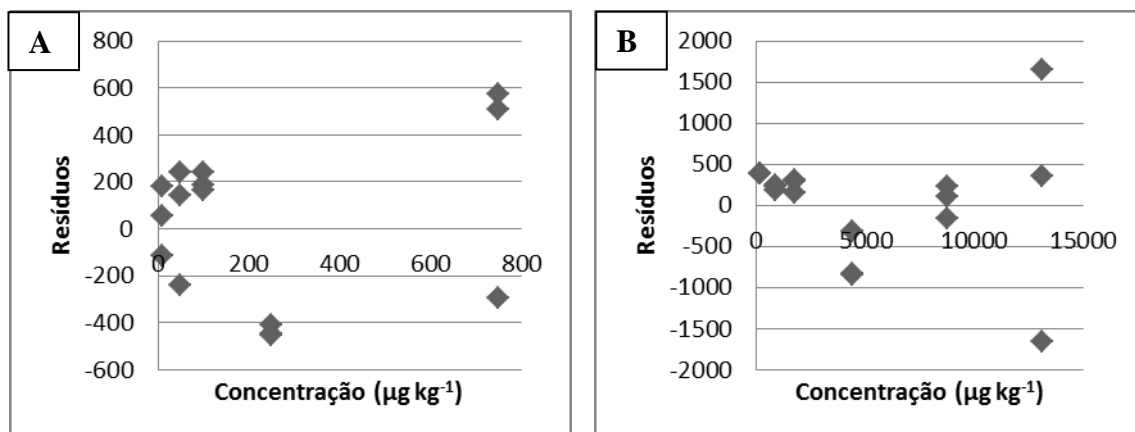
A linearidade do método utilizado para os solos LVAG e LVAV foi de 10 a 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para hexazinone e de 35 a 3500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para o diuron. No solo OR a linearidade do método foi de 50 a 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para hexazinone e de 175 a 3500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para o diuron (Figuras 7). Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) observados em todos os solos foram maiores ou iguais a 0,96 e atendem às normas da ANVISA (2003); INMETRO (2003) e Ribani et al., (2004) os quais recomendam que para se obter um ajuste ideal dos dados de linearidade, esses devem apresentar coeficiente de correlação maior que 0,90.



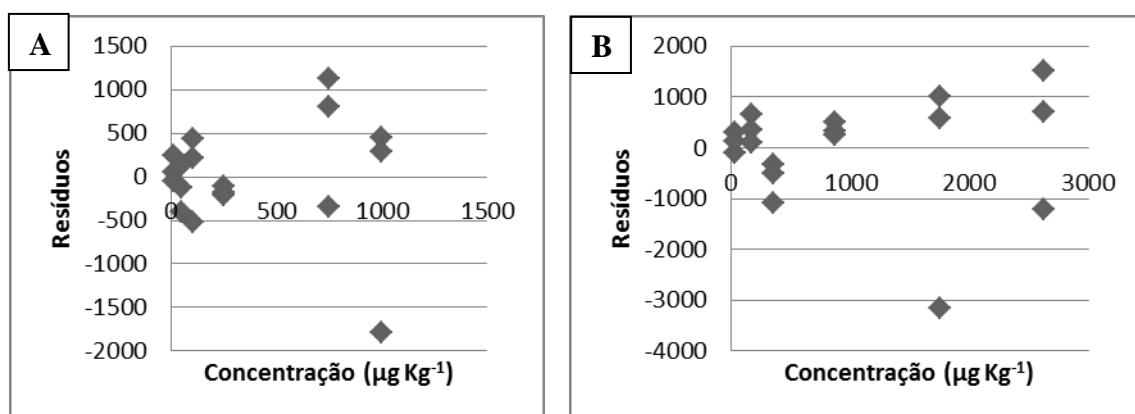
**Figura 7.** Linearidade do método para o hexazinone (A) e diuron (B) nos solos: Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG), Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV) e Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR)

Para verificar se o ajuste linear foi adequado à curva analítica do método, plotou-se o gráfico de resíduos. Problemas no ajuste da curva podem ser detectados pela análise do gráfico dos resíduos como desvios da linearidade, presença de amostras

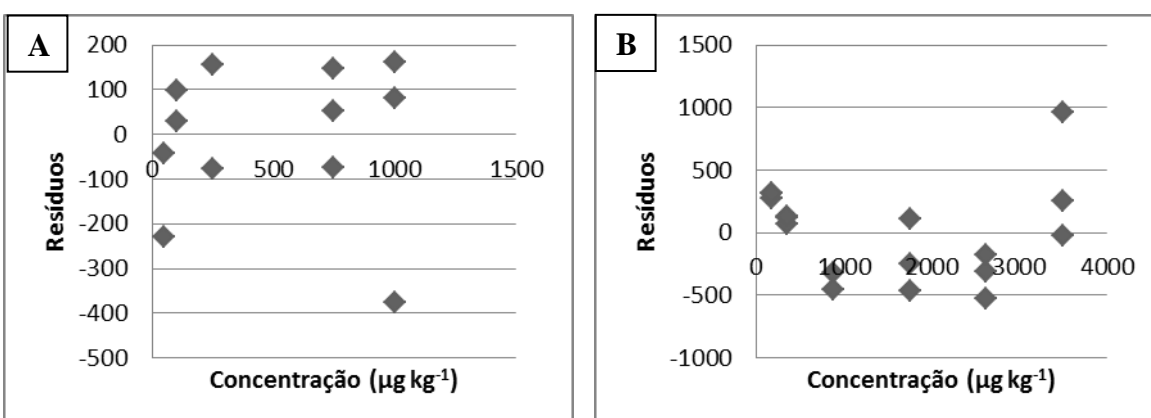
atípicas, heterocedasticidade e dependência entre os erros (Ribeiro et al., 2008). Observa-se (Figuras 8, 9 e 10) a boa distribuição dos resíduos nos três solos. Este comportamento é referente à resíduos que estão normalmente distribuídos.



**Figura 8.** Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de hexazinone (A) na faixa de 10 a 1000 µg kg<sup>-1</sup> e diuron (B) na faixa de 35 a 3500 µg kg<sup>-1</sup> para Latossolo Vermelho-Amarelo de Gurupi-TO (LVAG)



**Figura 9.** Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de hexazinone (A) na faixa de 10 a 1000 µg kg<sup>-1</sup> e diuron (B) na faixa de 35 a 3500 µg kg<sup>-1</sup> para Latossolo Vermelho-Amarelo de Viçosa-MG (LVAV).



**Figura 10.** Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de hexazinone (A) na faixa de 10 a 1000 µg kg<sup>-1</sup> e diuron (B) na faixa de 35 a 3500 µg kg<sup>-1</sup> para o Organossolo de Venda Nova do Imigrante-ES (OR)

**Tabela 2.** Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto para o hexazinone e diuron em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de solo observados.

Parâmetro Avaliado	Hexazinone			Diuron		
	LVAG <sup>1</sup>	LVAV <sup>2</sup>	OR <sup>3</sup>	LVAG	LVAV	OR
Limite de Detecção (LD) $\mu\text{g kg}^{-1}$	4,97	7,58	8,09	25,7	11,3	40,6
Limite de Quantificação (LQ) $\mu\text{g kg}^{-1}$	15,1	23,0	24,5	78,0	34,4	123

<sup>1/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; <sup>2/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3/</sup> Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

**Tabela 3.** Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (CV) obtidos após seis extrações do hexazinone e diuron em amostras dos solos fortificados (repetitividade).

Solo	Hexazinone		Diuron	
	% R	CV (%)	% R	CV (%)
LVAG <sup>1</sup>	97,3	14,8	97,5	3,196
LVAV <sup>2</sup>	87,5	8,90	99,0	6,281
OR <sup>3</sup>	79,5	7,77	99,6	2,930

<sup>1/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; <sup>2/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3/</sup> Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

**Tabela 4.** Porcentagens de recuperação (% R) do e coeficientes de variação (CV) obtidos após análise em diferentes dias, pelo mesmo analista para o hexazinone e diuron (precisão intermediária).

Solo	Hexazinone				Diuron			
	1º dia	7º dia	14º dia	CV (%)	1º dia	7º dia	14º dia	CV(%)
	% R	% R	% R		% R	% R	% R	
LVAG <sup>1</sup>	93,1	96,0	85,0	9,11	98,3	96,9	91,2	5,78
	±7,01	±4,03	±9,24		±5,05	±4,13	±5,23	
LVAV <sup>2</sup>	97,6	99,1	99,6	2,00	96,0	96,1	95,7	3,13
	±2,68	±1,43	±1,29		±2,05	±3,73	±3,51	
OR <sup>3</sup>	97,0	93,0	95,2	5,26	97,0	98,5	98,7	2,12
	±4,69	±5,17	±5,43		±3,13	±1,07	±1,36	

<sup>1/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; <sup>2/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3/</sup> Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

**Tabela 5.** Valores da porcentagem de recuperação e coeficiente de variação obtidos após análise de diferentes concentrações (exatidão).

Solo	Hexazinone				Diuron			
	1xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	2xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	10xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	CV (%)	1xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	2xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	10xLQ $\mu\text{g kg}^{-1}$ % R	CV (%)
LVAG <sup>1</sup>	97,3	98,3	93,1	3,45	97,5	97,7	98,3	2,89
LVAV <sup>2</sup>	87,5	98,0	97,6	6,87	98,9	97,4	96,0	4,98
OR <sup>3</sup>	79,5	96,2	97,0	4,76	99,6	98,7	97,1	3.45

<sup>1/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO; <sup>2/</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3/</sup> Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Os demais parâmetros avaliados estão de acordo com as recomendações do AOAC (2002) para análise de resíduos, com porcentagens de recuperação entre 80 e 115% e coeficientes de variação menores que 15% (Tabela 3, 4 e 5).

O método validado é seletivo, preciso, exato, possui boa linearidade dentro da faixa de trabalho e bons limites de detecção e quantificação, mostrando que o método é adequado para quantificação do hexazinone e diuron nos diferentes solos.

### 3.5.2 Meia-Vida

Após as análises das amostras foram obtidas as curvas de regressão, utilizando o modelo exponencial. As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de regressão, as equações e o coeficiente de determinação para o diuron e hexazinone quando aplicados em mistura nos solos avaliados. A Tabela 6 apresenta os valores das meia-vidas.

**Tabela 6.** Meia-Vidas do diuron e hexazinone nas amostras dos solos avaliados

Solo	$t_{1/2}$ Diuron (Dias)	$t_{1/2}$ Hexazinone (Dias)
LVAG <sup>1</sup>	79	182
LVAV <sup>2</sup>	95	139
OR <sup>3</sup>	114	83

$T_{1/2}$  é o tempo de meia-vida <sup>1/</sup>Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO <sup>2/</sup>Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3/</sup> Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

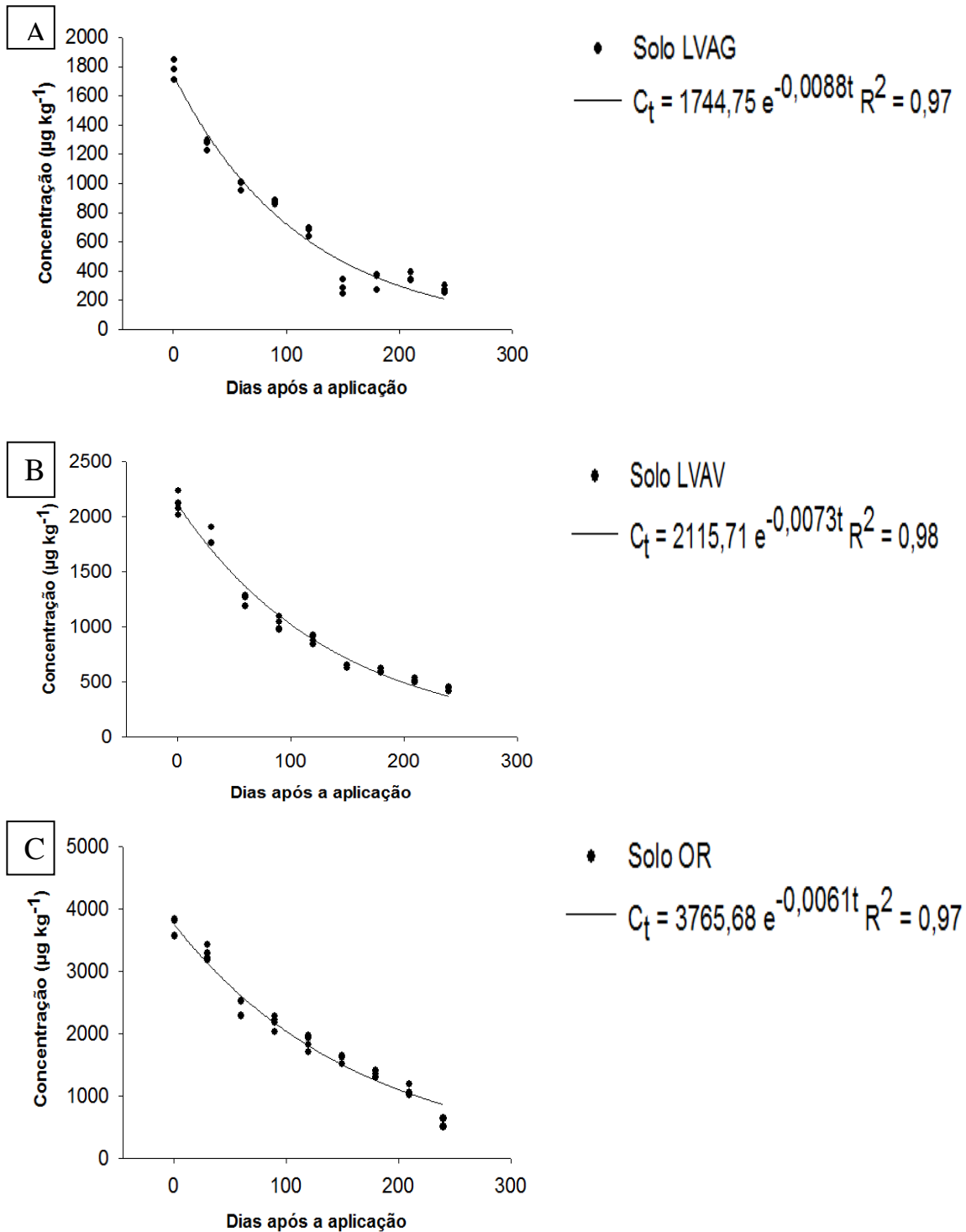
De acordo com a classificação de um herbicida como “persistente” ou “não-persistente” proposta pelo IBAMA (SILVA et al., 2007) de acordo com o  $t_{1/2}$  determinado o diuron é mediantemente persistente em todos os solos avaliados e o hexazinone é persistente no solo LVAG e mediantemente nos demais.

A concentração de diuron e hexazinone reduziu exponencialmente ao longo do tempo em todos os solos avaliados (Figura 11 e 12). A dissipação do diuron seguiu a ordem decrescente para os solos LVAG, LVAV e OR com constantes de dissipação de -0,0088, -0,0073 e -0,0061, respectivamente. A meia-vida do diuron foi menor para solo LVAG com maior taxa de dissipação, maior para o solo OR com taxa de dissipação menor e intermediária para o solo LVAV com taxa de dissipação também intermediária (Tabela 6).

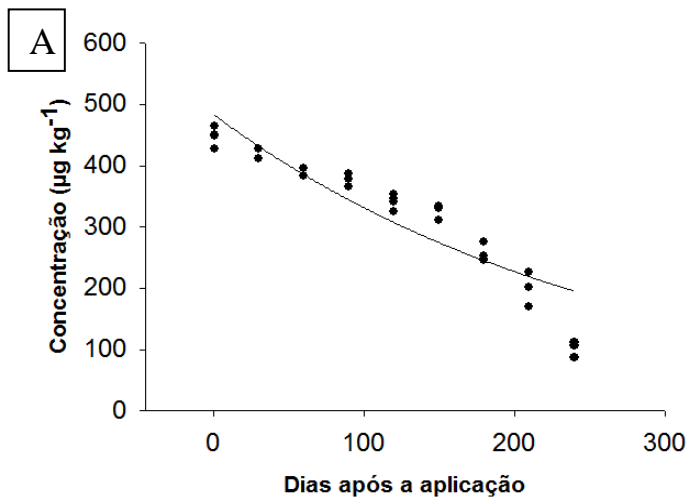
Para o hexazinone as constantes de dissipação seguiram a ordem decrescente para os solos OR, LVAV e LVAG com valores de -0,0084, -0,0050 e -0,0038, respectivamente. A meia-vida do hexazinone foi maior para solo LVAG com taxa de dissipação menor, menor para o solo OR com taxa de dissipação maior e intermediária para o solo LVAV com taxa de dissipação também intermediária (Tabela 6).

A dissipação dos herbicidas no solo LVAG arenosos é mais intensa, pois o diuron é menos sorvido do que em solos argilosos, tornando assim mais disponíveis às plantas e aos microrganismos para a degradação da molécula (INOUE et al., 2011).

Diversos autores citam que os microrganismos do solo podem utilizar os herbicidas como fonte de nutrientes e energia, ou mesmo, modificar a estrutura química do composto, sem obtenção de energia para o seu crescimento, num processo de cometabolismo (MONTEIRO, 1996). Segundo Murray et al.,(1969) herbicidas derivados do grupo das ureias substituídas, os quais possuem o mesmo mecanismo de ação do Diuron foram degradados no solo principalmente por ação de microrganismos. Resultados semelhantes foram observados por Caracciolo et al.(2005) com o diuron. Estes autores avaliaram a meia-vida desse herbicida em solo esterilizado e não esterilizado e constataram valores de 129 e 15 dias respectivamente.

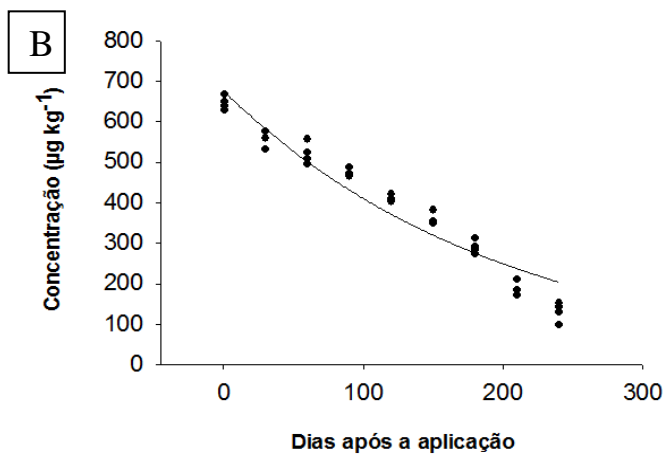


**Figura 11** .Concentração de diuron em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ao longo do tempo A - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (LVAG) B - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG. C - Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.



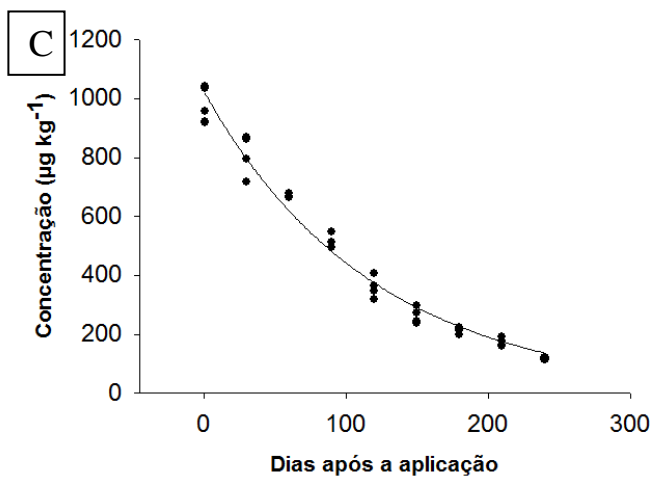
• Solo LVAG

—  $C_t = 483,62 e^{-0,0038t}$   $R^2 = 0,83$



• Solo LVAV

—  $C_t = 676,33 e^{-0,0050t}$   $R^2 = 0,93$



• Solo OR

—  $C_t = 1026,06 e^{-0,0084t}$   $R^2 = 0,98$

**Figura 12.** Concentração de hexazinone em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ao longo do tempo A - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO (LVAG) B - Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG. C - Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Estes fatos sugerem que os microrganismos possam ter grande importância na degradação do diuron. Todavia, é de conhecimento público que a degradação microbiana de herbicidas é um processo biológico que envolve uma série de reações químicas e enzimáticas através da produção das enzimas peroxidases, fenol oxidases e esterases por microrganismos (HAVENS et al., 1995).

Além da degradação microbiana os herbicidas no solo podem ainda, sofrer ação de processos abióticos envolvendo reações de transformações pela luz e reações de hidrólise. A fotodecomposição pode ocorrer tanto no solo, na superfície da planta, na água e também na atmosfera. A fotodegradação inicia-se com a absorção de luz pela molécula resultando na sua quebra, podendo ocorrer de forma direta ou indireta (MILLER & HEBERT, 1987). Na forma direta reações ocorrem quando a molécula absorve energia luminosa. Nas reações de degradação utilizando a luz de forma indireta, os compostos associados às moléculas de herbicida absorvem luz e iniciam uma série de reações que degradam o herbicida.

Já no processo de degradação envolvendo reações de hidroxilação, estas geralmente ocorrem em meio líquido, resultando na quebra das moléculas do herbicida pela entrada de moléculas de água, podendo promover transformações hidrolíticas de ésteres em ácidos, assim como em outros grupos carbônicos. No entanto, as reações de degradação envolvendo a luz e as reações de hidrólise em meio líquido, resultam apenas na degradação parcial do herbicida, sendo que a completa degradação a dióxido de carbono, cloridrato e fosfato é promovida pelos microrganismos (OLIVEIRA JR. & REGITANO, 2009; HAVENS et al., 1995). Provavelmente, a ação dos processos abióticos no processo de degradação da molécula de diuron e hexazinone no solo seja de pouca importância em comparação com os processos biológicos (WSSA, 1994).

No solo OR com maior teor de matéria orgânica o  $t_{1/2}$  do diuron se apresentou maior e do hexazinone menor entre os solos avaliados. Esses resultados podem estar relacionados ao fato de que o diuron estando mais sorvido pelos colóides do solo não esteja disponível para degradação, enquanto o hexazinone é mais degradado devido a maior reatividade desse solo e sua menor sorção. Essa tendência não foi observada nos demais solos. Demonstrando assim, que quando aplicados em mistura o teor de matéria orgânica do solo aumenta a degradação do hexazinone e diminui a degradação do diuron.

No entanto, o diuron é um herbicida não iônico e o hexazinone uma base fraca, e no solo apresentam sorção dependente principalmente, do teor de matéria orgânica

(KARICKHOFF, 1981), e da CTC do solo (OLIVEIRA JR. et al., 2001). Solos com maiores teores de matéria orgânica, provavelmente apresentariam meia-vida maior. Maiores teores de matéria orgânica podem promover maior sorção do herbicida, fazendo com que a molécula fique menos disponível na solução do solo para o processo de degradação, promovidas pelos microrganismos ou por reações químicas (Silva et al., 2007). Foi observado essa tendência para o diuron que no organossolo com maior teor de matéria orgânica (Tabela 1) teve uma maior meia-vida (Tabela 6). Mas nessa mesma condição, o hexazinone apresentou menor meia-vida (Tabela 6).

A menor meia-vida do hexazinone no organossolo pode ser explicado pela maior fertilidade desse solo (Tabela 1). A maior fertilidade favoreceu a degradação de herbicidas, atribuído a maior atividade microbiana em condições de maior fertilidade (Rocha et al., 2013), pois solos com melhor fertilidade podem ter maior atividade da microbiota (SILVA et al., 2010). Microrganismos do solo podem utilizar herbicidas como fonte de nutrientes e energia, ou mesmo, modificar a estrutura química do composto, sem obtenção de energia para seu crescimento em um processo de cometabolismo. Além da menor sorção deste herbicida, o que favorece a disponibilidade aos microrganismos.

Nos solos LVAG e LVAV o diuron apresentou menores valores de  $t_{1/2}$  em relação ao hexazinone apesar dos seus maiores valores de sorção para os mesmos. A formação de resíduos sorvidos ao solo tem como consequência a diminuição da degradação do herbicida e a perda da atividade biológica (CALDERBANK, 1989). Assim, outros fatores responsáveis pela dissipação de um herbicida no ambiente como as condições climáticas (umidade e temperatura) e dose de aplicação podem atuar com maior intensidade para a redução do diuron nesses solos.

Os valores de índice de GUS, calculados com os valores dos coeficientes de sorção normalizados a carbono orgânico ( $K_{foc}$ ) do diuron e hexazinone quando em mistura determinados nos estudos de sorção apresentados no primeiro artigo dessa dissertação para os solos avaliados, são mostrados na Tabela 3. Com base nesses valores, o diuron é classificado como não lixiviável em todos os solos avaliados. O índice de GUS para hexazinone no solo LVAG se encontra na faixa de transição e para os demais solos também é classificado como não lixiviável.

**Tabela 7.** Índice de GUS para o diuron e hexazinone nas amostras dos solos avaliados

Solo	K <sub>oc</sub>	GUS	K <sub>oc</sub>	GUS
	Diuron	Diuron	Hexazinone	Hexazinone
LVAG <sup>1</sup>	24.429,6	- 0,73	906,3	2,35
LVAV <sup>2</sup>	37.018,2	-1,12	2317,2	1,36
OR <sup>3</sup>	6.729,8	0,34	1221,2	1,75

GUS é o índice de GUS ((Groundwater Ubiquity Score) <sup>1</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Gurupi-TO <sup>2</sup>/Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa-MG; <sup>3</sup>/ Organossolo do município de Venda Nova do Imigrante-ES.

Estudos anteriores apresentados por Oliveira Jr, (2009) sobre o potencial de lixiviação desses herbicidas classifica o diuron como de lixiviação intermediária e o hexazinone como lixiviável, sendo esses avaliados isoladamente. Quando em mistura esses herbicidas tem o potencial de lixiviação menor uma vez que a sorção de ambos aumenta quando utilizados em conjunto.

Dentre os vários modelos para prever riscos de contaminação de águas subterrâneas por lixiviação de agrotóxicos se destacam os propostos por Gustafson (1989); Cohen et al., (1984) e Jury et al., (1987). O índice de GUS proposto por Gustafson (1989) tem sido o critério mais adotado pela simplicidade e informações do comportamento do produto analisado.

Várias pesquisas atestam a contaminação de corpos de água com resíduos de herbicidas devido à lixiviação destes (GOODDY et al., 2001; TANABE et al., 2001). Exemplo disso são os resíduos do diuron encontrados em amostras de água na Itália (BACIGALUPO & MERONI, 2007) e na Inglaterra (LAPWORTH & GOODDY, 2006); a presença do tebuthiuron, ametryn, atrazine e simazine em corpos de água do estado de São Paulo (GOMES et al., 2001; ARMAS et al., 2007).

O potencial de contaminação de águas subterrâneas por herbicidas depende das interações de suas moléculas com os atributos dos solos (características físicas e químicas) e das condições climáticas. Estas interações, que serão diferentes para cada ambiente, irão definir a sorção, dessorção e meia-vida das moléculas dos herbicidas e consequentemente a capacidade desses compostos contaminarem ou não águas subterrâneas (HAVENS et al., 1995 e OLIVEIRA & BRINGHENTI, 2011). Dessa forma, o hexazinone que apresenta um valor intermediário para Índice Gus para esses solos, em solos com menores teores de argila e matéria orgânica deve-se ter um cuidado

maior na utilização dessa mistura de herbicidas, mesmo o diuron apresentando um menor risco.

### **3.6 CONCLUSÕES**

O herbicida diuron apresenta persistência intermediária nos Latossolos e persistente longa no Organosolo. Ao contrário do hexazinone que apresenta longa persistência nos Latossolos e persistência intermediária no Organosolo. Existe relação direta para o diuron e inversa para o hexazinone entre o teor de matéria orgânica e a meia-vida desses herbicidas nos solos.

### 3.7 BIBLIOGRAFIA

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

ARMAS, E. D. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. *Quím. Nova.* v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007

ARSEGO I.B. Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes. 2009. 66p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

AOAC International. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. AOAC International 2002, 38p.

BACIGALUPO, M. A. & MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9., 2003, Catanduva. Anais. [São Paulo]: Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.

BOLLAG, J.M. Microbial transformation of pesticides. *Advances in Applied Microbiology*, San Diego, v. 18, n.1, p. 75-130, 1974.

CALDERBANK, A. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v.108, p.71-103, 1989.

CARACCILOLO, A. B. et al. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. *Environmental Pollution*, n.134, p.525-534, 2005.

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.

DIAS, ANA CAROLINA RIBEIRO. Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos. 2012. 121p. Tese (Doutorado) Escola Superior Agricultura “Luiz Queiroz”.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro: 1997. 212 p.

GOMES, M. A. F. et al. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea na microbacia do córrego espriado. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia. e Meio Ambiente*, v. 11, n. 1, p. 65-71, 2001.

GOODDY, D.C. et al. Assessing herbicide concentrations in the saturated and unsaturated zone of a Chalk aquifer in Southern England. *Ground Water*, v. 39, n. 2, p.262-271, 2001.

GUSTAFSON, D. I.; *Environ. Toxicol. Chem.* 1989, 8, 339.

HAVENS P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In. SMITH I. & ALBERT E. *Handbook of weed science management systems*. New York.1995.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v.99, n.3-4, p.225-243, 2001.

INOUE, M.H. et al. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. *Planta Daninha*, v.29, n.2, p.429-435, 2011.

JURY, W.A. et al. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16:422-428, 1987.

IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 – Teste para avaliação de mobilidade. Brasília, 1990.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10:833-846, 1981.

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

LAVORENTI A.; PRATA, F.; REGINATO J. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. In: CURI, N. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2003. v. 3, p. 335 – 400.

LORENZI, H. *Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas*. 3.ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000. 608 p.

LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO TÉCNICA AGRONÔMICA COOPERSUCAR: PRAGAS DA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR, 1983, Piracicaba. *Anais...* São Paulo: COOPERSUCAR, 1983. p.59-73

OLIVEIRA JR, R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.27, n. 2, p.9-13, 2001.

MILLER G C & HEBERT V. R. Environmental photodecomposition of pesticides, in Fate of pesticides in the environment (J. W. BIGGAR & J. N. SIEBER, eds) Agricultural experiment Station Pub. No 3320, Division of Agriculture and Natural Resources, University of California, Oakland, p.75.1987.

MONTEIRO, R.T.R. Biodegradação de herbicidas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, Campinas, 1996. Anais. Campinas, Embrapa/CNPMA.SP, p.120-128. 1996.

MURRAY, D.S. et al. Microbial degradation of five substituted urea herbicides. Weed Sci., 17:52-55, 1969.

OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. ; CONSTANTIN, J. ; INOUE, M. H. (Eds.). Biologia e manejo de plantas daninhas. Curitiba: Omnipax, 2011.

OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.& ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, 2009. p.187-248.

OLIVEIRA JR. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. Weed Res., 41:97-111, 2001.

QUEIROZ, S.C.N. de; FERRACINI, V.L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A.L. Validação de método, por CLAE, para determinação de hexazinone e diuron em Solo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. Resumos... Águas de Lindóia: SBQ, 2006.

RIBANI M, BOTTOLI CBG, COLLINS CH, JARDIM ICSF, MELO LFC. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. Química Nova 2004, 27:771-780.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; BORGES, L. G. F. C.; SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. Planta Daninha, v.31, n.1, p.231-238, 2013.

SCHWARZENBACH, R.P., P.M. Gschwend, and D.M. Imboden, 1993: Environmental Organic Chemistry. Wiley, New York.

SILVA R. S. et al. Biomassa e atividade microbiana em solo sob diferentes sistemas de manejo na região fisiográfica campos das vertentes – MG. R. Bras. Ci. Solo, 34:1585-1592, 2010.

SILVA. A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-61.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, n.8, p. 3847-3852, 2001.

Weed Science Society of America. *Herbicide Handbook*, Seventh Edition. Champaign, IL, 1994.9-5.

#### 4. CONCLUSÕES GERAIS

O comportamento no solo dos herbicidas diuron e hexazinone aplicados em mistura demonstrou ser diferente de quando esses são utilizados isolados. Os processos de retenção e transformação que determinam juntamente com o processo de transporte o comportamento dos herbicidas no solo foram avaliados. A sorção e dessorção responsáveis pela retenção e consequente disponibilidade desses compostos na solução no solo apresentaram coeficientes maiores para o diuron e o hexazinone em mistura. Portanto, as doses recomendadas para esses compostos em mistura devem ser diferentes das recomendadas para os produtos isolados levando em consideração que em mistura esses produtos são mais retidos.

Os herbicidas por possuírem características físicas e químicas distintas apresentaram valores de coeficientes de sorção e dessorção distintos sendo os maiores valores para o diuron. Os diferentes atributos dos solos também caracterizaram valores de coeficiente de sorção e dessorção diferenciados para ambos os herbicidas. O teor de matéria orgânica e o principal atributo do solo responsável pela sorção de ambos, seguido do teor de argila. No entanto, a qualidade da matéria orgânica é um fator determinante. Isso porque a adubação orgânica do solo aumenta a sorção desses compostos, mas não na intensidade com essa ocorre no solo com alto teor de matéria orgânica já estabilizada.

Os coeficientes de dessorção elevados para os solos com adubação orgânica caracterizam interações fracas entre os coloides do solo e os herbicidas. Para o solo com alto teor de matéria orgânica os coeficientes de dessorção são baixos, assim as interações responsáveis pela sorção nesse solo se caracterizam como fortes.

O processo de transformação avaliado pela meia-vida dos herbicidas no solo demonstrou ter uma relação direta com a sorção para o diuron e inversa para o hexazinone. Nos solos com maiores teores de matéria orgânica onde a sorção desses herbicidas são maiores o diuron apresentou a maior meia-vida em relação aos outros solos avaliados, já o hexazinone apresentou menor meia vida dentre os solos.

A aplicação do diuron e hexazinone em mistura tem como principal vantagem do ponto de vista ambiental a diminuição do potencial de contaminação de águas subterrâneas por esses compostos uma vez que esses em mistura são mais sorvidos pelos coloides do solo. Assim, os resultados obtidos com esse trabalho contribuem para uso correto desses compostos tendo em vista a preservação de ecossistemas.