

LEVI ANDRÉS BONILLA RAVE

**ESTIMATIVAS, PELO MÉTODO QUÍMICO, DA SORÇÃO, DESSORÇÃO,
LIXIVIAÇÃO E DE DOSES DO DIURON EM DIFERENTES SOLOS**

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

Orientador: Antônio Alberto da Silva

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

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

T

B715e
2022 Bonilla Rave, Levi Andrés, 1992-
Estimativas, pelo método químico da sorção, dessorção,
lixiviação e de doses do diuron em diferentes solos / Levi Andrés
Bonilla Rave. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (70 f.): il.

Orientador: Antônio Alberto da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.365>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Solos - Movimento de herbicidas. 3. Solos
- Lixiviação. 4. Impacto ambiental. I. Silva, Antônio Alberto da,
1950-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.
III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

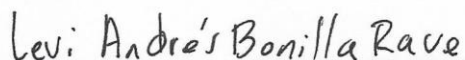
LEVI ANDRÉS BONILLA RAVE

**ESTIMATIVAS, PELO MÉTODO QUÍMICO, DA SORÇÃO, DESSORÇÃO,
LIXIVIAÇÃO E DE DOSES DO DIURON EM DIFERENTES SOLOS**

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

APROVADA: 01 de abril de 2022.

Assentimento:



Levi Andrés Bonilla Rave

Autor



Antonio Alberto da Silva
Orientador

Dedico este trabalho às pessoas que sempre confiaram em mim, meus pais Maria Orfa Rave Cano e Levi Bonilla Izquierdo, minha namorada Daniela Margarita Echeverri Delgadillo e minha sogra Luisa Helena Delgadillo por me motivarem a cumprir a meta.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe María Orfa Rave Cano por me motivar a melhorar a cada dia como pessoa, tanto humana quanto profissional, por me escrever todos os dias com vozes de encorajamento que devemos sempre olhar para frente e não para trás.

Ao meu pai Levi Bonilla Izquierdo por me aconselhar que todas as coisas podem ser possíveis confiando em Deus trabalhando da melhor maneira sem ferir os outros.

À minha namorada Daniela Margarita Echeverri Delgadillo por ser o amor da minha vida, minha melhor amiga e confidente. Obrigado por tornar tudo um pouco menos difícil por estarmos juntos.

À minha sogra Luisa Helena Delgadillo por confiar em mim e ser tão especial comigo até o último momento. Espero que você se encontre muito orgulhosa lá de cima e satisfeita com o dever cumprido.

À professora Natalia Milena Escobar por me mostrar que sonhos podem se realizar e que fronteiras podem ser ultrapassadas quando as coisas são feitas corretamente, sempre com humildade.

À Universidade Federal de Viçosa por contribuir com minha formação como profissional.

Ao Professor Antônio Alberto da Silva pela orientação e dedicação em transmitir seu conhecimento para outras pessoas da melhor forma possível. Obrigado por abrir as portas para mim desde o primeiro dia em que pisei em solo brasileiro.

Ao Leonardo d'Antonino pelas recomendações, paciência, ensinamentos e por me ajudar a ser mais crítico e objetivo.

A todos os professores que influenciaram o processo de formação deste mestrado.

Aos meus familiares presentes hoje por me enviarem energias positivas sempre que necessário. Ao meu primo Juan David Hoyos Rave por ser meu irmão apesar da distância.

Ao meu avô Dario Rave que hoje brilha como uma estrela por seus bons conselhos quando ainda criança e à minha tia Irma Rave Cano por ser atenciosa com minha mãe até o momento que a vida permitiu.

Aos meus amigos de infância que até hoje o tempo nos permite estarmos juntos.

Ao Felipe Arcila Parra por ser um homem correto e um grande amigo com quem poucos podem contar.

À minha amiga Johana Gómez Arango por sua amizade ao longo dos anos e seus bons votos.

Ao Andrés Felipe Mesa e demais colegas da Universidade Tecnológica de Pereira pela contribuição de minha formação e amizade até hoje.

Aos meus amigos que se tornaram família aqui no Brasil: Argemiro Martins, Vicente Pontes, Alessandro da Costa, Maura Brochado, Paloma Gonçalves, Gabriel Castro, Liss Suárez, Adalin Cezar e todo o grupo de Manejo Integrado de Plantas de Daninhas (MIPD) da UFV porque esse objetivo não seria possível sem o seu apoio e recomendações.

Por fim, agradeço ao Departamento de Química e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa.

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

“Por pior que a vida possa parecer, sempre há algo que você pode fazer e ter sucesso.
Onde há vida há esperança.” (Stephen Hawking)

RESUMO

BONILLA, Levi Andrés, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2022. **Estimativas, pelo método químico da sorção, dessorção, lixiviação e de doses do diuron em diferentes solos.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Compreender as interações dos herbicidas no solo é condição imprescindível para se fazerem recomendações de doses agronômicas e ambientalmente corretas desses pesticidas. Nesta pesquisa foram quantificadas, por cromatografia líquida de alta eficiência, a sorção, dessorção e lixiviação do diuron nos solos avaliados (Latosolo Vermelho Amarelo e Argissolo Vermelho Amarelo) com diferentes teores de matéria orgânica. Além disso, foi conduzido ensaio biológico em casa de vegetação, no qual foram definidas as doses que controlaram com eficiência acima de 80% as plantas daninhas *Eleusine indica* e *Amaranthus hybridus*. Além disso, fez-se a correlação entre os valores dos coeficientes de sorção nos diferentes solos com as doses do diuron que promoveram o controle eficiente acima de 80% dessas plantas. Constatou-se que dentre os atributos dos substratos, a matéria orgânica foi a característica que mais contribuiu com a sorção do diuron aos colóides dos solos, ocorrendo o inverso com a dessorção. Os solos que apresentaram maior teor de matéria orgânica retiveram o herbicida na camada superior (0-5 cm), com menores valores de lixiviação. Além disso, existiu correlação acima de 90% entre os valores dos coeficientes de sorção e as doses necessárias para o controle eficiente (acima de 80%) das plantas daninhas *Eleusine indica* e *Amaranthus hybridus*. Concluiu-se que é possível recomendar doses do diuron, a serem aplicadas em diferentes solos, utilizando os valores do coeficiente de sorção determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. Contudo, é necessário a ampliação da base de dados para ajuste de um modelo matemático.

Palavras-chave: CLAE. Impacto ambiental. Isotermas de Freundlich. K_f . Retenção do herbicida.

ABSTRACT

BONILLA, Levi Andrés, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April 2022. **Estimates, by the chemical method of sorption, desorption, leaching and doses of diuron in different soils.** Advisor: Antonio Alberto da Silva.

Understanding the interactions of herbicides in the soil is an essential condition for making recommendations for agronomic and environmentally correct doses of these pesticides. In this research, the sorption, desorption and leaching of diuron in the evaluated soils (Red Yellow Latosol and Red Yellow Ultisol) with different organic matter contents were quantified by high performance liquid chromatography. In addition, a biological assay was carried out in a greenhouse, in which the doses that efficiently controlled *Eleusine indica* and *Amaranthus hybridus* were defined with efficiency above 80%. Furthermore, a correlation was made between the values of the sorption coefficients in the different soils with the diuron doses that promoted efficient control above 80% of these plants. It was found that among the attributes of the substrates, organic matter was the characteristic that most contributed to the sorption of diuron to soil colloids, with the opposite occurring with desorption. Soils with higher organic matter content retained the herbicide in the upper layer (0-5 cm), with lower leaching values. Furthermore, there was a correlation above 90% between the values of the sorption coefficients and the doses necessary for the efficient control (above 80%) of the weeds *Eleusine indica* and *Amaranthus hybridus*. It was concluded that it is possible to recommend diuron doses, to be applied in different soils, using the values of the sorption coefficient determined by high performance liquid chromatography. However, it is necessary to expand the database to adjustment a mathematical model.

Keywords: HPLC. Environmental impact. Freundlich isotherms. K_f . Herbicide retention.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	10
1.1. LITERATURA CITADA	14
2. CAPÍTULO 1. CINÉTICA DA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO DIURON EM DOIS SOLOS E ESTIMATIVA DE DOSES UTILIZANDO ESSES PARÂMETROS.....	16
2.1. RESUMO.....	16
2.2. ABSTRACT.....	17
2.3. INTRODUÇÃO	18
2.4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
2.6. CONCLUSÕES	41
2.7. REFERÊNCIAS.....	42
3. CAPÍTULO 2. LIXIVIAÇÃO DO DIURON EM DOIS SOLOS CONDICIONADOS COM ESTERCO BOVINO.....	46
3.1. RESUMO.....	46
3.2. ABSTRACT.....	47
3.3. INTRODUÇÃO	48
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	49
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.6. CONCLUSÕES	66
3.7. REFERÊNCIAS.....	67
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	70

1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de pesticidas é amplamente utilizado na agricultura para a redução de pragas, plantas daninhas e patógenos, diminuindo assim as perdas econômicas causadas por estes organismos. Os herbicidas são substâncias químicas utilizadas no controle de plantas daninhas as quais geram interferência no desenvolvimento das culturas devido à competição pelos nutrientes, água, luz e espaço. O controle químico é a técnica mais utilizada no Brasil para diminuir ou cessar o crescimento das plantas daninhas. Quando aplicadas nas doses e épocas corretas do ano, essas substâncias geram um efeito retardado no desenvolvimento das plantas daninhas, o que também pode levar à sua morte. Além de apresentar um controle efetivo nas linhas de plantio e alto desempenho operacional, ocorre a redução na demanda de mão de obra a qual seria ineficiente no controle de plantas daninhas nas extensas áreas agricultáveis do Brasil utilizando capina manual (OLIVEIRA E BRIGHENTI, 2018).

No entanto, é necessário compreender as interações que os herbicidas apresentam com o perfil do solo antes de sua aplicação, pois o destino final desses pesticidas será na maioria das vezes no solo, seja ele aplicado por via aérea, por pulverização em pré e pós-emergência. Contudo o uso inadequado dos herbicidas gera preocupação devido ao fato que podem gerar contaminação no meio ambiente, encontrando-se resíduos nas águas subterrâneas (OLIVEIRA E BRIGHENTI, 2011; ROCHA., 2013; SWARTJES., 2020). Esses resíduos são encontrados de maneira constante em herbicidas que possuem alta solubilidade em água e menor capacidade de sorção, sendo lixiviados através do perfil do solo com mais frequência quando ocorrem fortes chuvas (PASSOS et al., 2019).

No momento em que o herbicida entra em contato com o solo, este pode sofrer uma série de processos físico-químicos como a sorção-dessorção, lixiviação, fotodegradação, volatilização, degradação química e biológica, escoamento superficial, os quais geram influência no destino do agroquímico no ambiente (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

O processo de sorção é um dos principais fatores responsáveis pelo controle das plantas daninhas e movimentação dos herbicidas na solução do solo. Por meio da sorção, o herbicida pode ser retido aos colóides do solo, mas, quando a sorção ocorre de forma intensa, poucas moléculas do composto estariam disponíveis para absorção pelas raízes das plantas daninhas diminuindo a absorção na solução do solo, o que apresentaria menor eficiência de controle do herbicida.

Algumas forças são responsáveis pela sorção dos herbicidas no solo: as forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas (SILVA et al., 2007; OLIVEIRA e

BRIGHENTI, 2011; RUBIO-BELLIDO, 2018). Estas forças são encarregadas pela atração do herbicida ao solo ou a matéria orgânica presente nesse substrato. Vários mecanismos foram postulados para a sorção de diuron pelos solos, incluindo a adsorção física por forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio, as quais podem ocorrer tanto via oxigênio carbonílico quanto no hidrogênio amino da molécula do herbicida (GIORI et al, 2014). Todavia, as frações ácido húmico e humina da matéria orgânica são as principais responsáveis pelo aumento da sorção e redução da dessorção do diuron no solo. Pontes de hidrogênio (diuron-ácido húmico) e partição hidrofóbica (diuron-humina) são sugeridas como os principais mecanismos de sorção do diuron, sendo correlacionadas positivamente com os teores de matéria orgânica (PETTER et al., 2016).

Por outro lado, o processo de dessorção ocorre quando a molécula sorvida retorna à solução do solo, tornando-a mais disponível a absorção pelas plantas. Quando há excesso de herbicida na solução do solo, as raízes das plantas não estão na capacidade de absorver todas as moléculas ali presentes, o que geraria um movimento descendente do herbicida com a água através do perfil do solo denominado lixiviação. Em solos com baixos teores de matéria orgânica (MO) e argila, a lixiviação pode gerar contaminação de corpos de água subterrâneos suscitando preocupação ambiental (SILVA et al., 2007; RONQUIM., 2010; PÉREZ et al., 2020). Assim, a adição de MO como o esterco bovino, ajuda a melhorar a sorção, reduzir a dessorção e conseqüentemente a lixiviação dos herbicidas em solos com baixos teores desse componente do solo. Desta forma, ocorre o aumento da capacidade de troca de cátions (CTC), contribuindo na retenção de umidade e disponibilização de nutrientes em regiões tropicais, o que permite que sejam absorvidos pelas raízes das plantas melhorando seu crescimento (RONQUIM., 2010; ROCHA et al., 2013.; ZANDONANI et al., 2014).

Dentre os herbicidas mais utilizados está o diuron (3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilureia) (Figura 1). É um herbicida de uso pré-emergente e não iônico (não doa nem recebe prótons) o qual permanece na sua forma molecular. Pertence ao grupo químico das fenilureias, é um herbicida de translocação apoplástica, o qual é absorvido pelas raízes e translocado via xilema até as folhas das plantas para depois penetrar a célula e chegar ao cloroplasto. Seu modo de ação consiste na ligação da molécula do herbicida na proteína D1 do fotossistema II (FSII), bloqueando a transferência de elétrons entre a molécula plastoquinona Q_A e plastoquinona Q_B interrompendo o fluxo de elétrons até o fotossistema I (FSI). Tal fato causa o declínio da taxa de fixação de gás carbônico (CO_2) poucas horas depois do tratamento e da produção de trifosfato de adenosina (ATP) importantes para o crescimento das plantas (SILVA et al., 2007; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

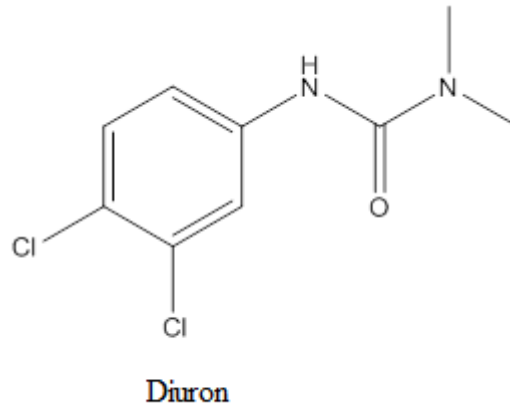


Figura 1. Fórmula estrutural do diuron

Além disso o diuron apresenta baixa solubilidade em água ($S_w = 42 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C), constante de dissociação ácida ($\text{pK}_a = 13,18$), coeficiente de partição octanol - água (K_{ow} de 589), coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc} médio de 480 mL g^{-1}) e persistência de 3 meses a 1 ano (ARAUJO et al., 2012; RODRIGUES; ALMEIDA, 2018; CHEMICALIZE, 2022; PPDB, 2022). Estratégias de manejo específicas no controle de plantas daninhas pelo diuron são de importância em climas tropicais, onde a molécula pode ser dissipada por volatilização, escoamento e lixiviação.

O diuron é recomendado para o controle de gramíneas e eudicotiledônias, como demonstrado na Tabela 1, nas culturas do abacaxi, café, milho, citros, mandioca etc., além de grande demanda nas culturas de algodão e cana de açúcar (GIACOMAZZI; COCHET 2004; SILVA et al., 2007; RODRIGUES; ALMEIDA, 2018).

Na Tabela 1, pode-se observar que a recomendação do diuron é baseada somente na textura do solo. Porém, há trabalhos na literatura que demonstram que o comportamento desse herbicida no perfil do solo é influenciado principalmente pelo teor de matéria orgânica (ROCHA et al., 2013).

Tabela 1. Espécies de plantas daninhas controladas e recomendação de doses do diuron.

ALVO BIOLÓGICO		DOSE (kg i.a. ha ⁻¹)		
Nome comum	Nome Científico	Solo leve	Solo médio	Solo pesado
Mentrasto	<i>Ageratum conyzoides</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Apaga-fogo	<i>Alternanthera tenella</i>	1,6	-	-
Caruru-rasteiro	<i>Amaranthus deflexus</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Caruru-de-mancha	<i>Amaranthus viridis</i>	1,6	2,0 - 2,4	-
Caruru-roxo	<i>Amaranthus hybridus</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Picão-preto	<i>Bidens pilosa</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-marmelada	<i>Brachiaria plantaginea</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-carrapicho	<i>Cenchrus echinatus</i>	1,6	2,0 - 2,4	-
Tiririca	<i>Cyperus sesquiflorus</i>	1,6	2,0 - 2,4	-
Pega-Pega	<i>Desmodium adscendens</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-colchão	<i>Digitaria horizontalis</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-amargoso	<i>Digitaria insularis</i>	1,6	-	-
Capim-colchão	<i>Digitaria sanguinalis</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-pé-de-galinha	<i>Eleusine indica</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Picão-branco	<i>Galinsoga parviflora</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Macela-branca	<i>Gnaphalium spicatum</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Capim-favorito	<i>Rhynchelytrum repens</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Poaia-branca	<i>Richardia brasiliensis</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Malva-branca	<i>Sida cordifolia</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Guanxuma-branca	<i>Sida glaziovii</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Guanxuma	<i>Sida rhombifolia</i>	1,6	2,0 - 2,4	2,0 – 3,2
Maria-pretinha	<i>Solanum americanum</i>	1,6	-	-

Fonte: MAPA (2021).

Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a sorção, dessorção e lixiviação do diuron em dois solos brasileiros modificados com a adição de esterco bovino, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

1.1.LITERATURA CITADA

ARAUJO, I. C. L.; MELO, V. D. F.; ABATE, G.; DOLATTO, R. G. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1312-1317, 2012.

CHEMICALIZE- Instant Cheminformatics Solutions. **Diuron**. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation>>. Acesso em: 1 jun 2022.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004.

HOU, K.; WANG, G.; ZHU, Y.; EZZATAHMADI, N.; FU, L.; TANG, A.; XI, Y. Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron. **Applied Clay Science**, v. 181, p. 105243, 2019.

MACHADO, C. S.; FREGONESI, B. M.; ALVES, R. I.; TONANI, K. A.; SIERRA, J.; MARTINIS, B. S.; SEGURA-MUÑOZ, S. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 25, p. 20160-20172, 2017.

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

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Controle de plantas daninhas: métodos físico, mecânico, cultural, biológico e alelopatia. **Embrapa Milho e Sorgo-Livro técnico (INFOTECA-E)**, 2018.

PASSOS, A. B. R.; SOUZA, M. F.; SARAIVA, D. T.; DA SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L.; CARVALHO, F. P.; SILVA, D. V. Effects of liming and Urochloa brizantha management on leaching potential of picloram. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 1, p. 1-8, 2019.

PÉREZ-LUCAS, G.; GAMBÍN, M.; NAVARRO, S. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. **Journal of Environmental Management**, v. 273, p. 111179, 2020.

PETTER, F. A.; FERREIRA, T. S.; SINHORIN, A. P.; LIMA, L. B. D.; MORAIS, L. A. D.; PACHECO, L. P. Sorção e dessorção de diuron em latossolo sob a aplicação de biochar. **Bragantia**, v. 75, p. 487-496, 2016.

PPDB – Pesticides Properties Database. **Diuron**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/260.htm>>. Acesso em: 10 feb 2022

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, p. 231-238, 2013.

ROMAN, E.S.; VARGAS, L.; RIZZARDI, M.A.; HALL, L.; BECKIE, H.; WOLF, T.M. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Berthier, 2007.

RONQUIM, Carlos C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Territorial-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2010.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, p. 178-179, 2007.

SWARTJES, F. A., VAN DER AA, M. Measures to reduce pesticides leaching into groundwater-based drinking water resources: An appeal to national and local governments, water boards and farmers. **Science of The Total Environment**, v. 699, p. 134186, 2020.

ZANDONADI, D. B.; SANTOS, M. P.; MEDICI, L. O.; SILVA, J. Ação da matéria orgânica e suas frações sobre a fisiologia de hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v. 32, p. 14-20, 2014.

2. CAPÍTULO 1. CINÉTICA DA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO DIURON EM DOIS SOLOS E ESTIMATIVA DE DOSES UTILIZANDO ESSES PARÂMETROS

2.1.RESUMO

No Brasil as doses de herbicidas recomendadas levam em consideração somente a textura dos solos. Em razão disso, tem-se observado com frequência em condições de campo baixa eficiência de controle e intoxicação de culturas por estes pesticidas. Propôs-se nesta pesquisa a utilização dos coeficientes de sorção de solos em substituição aos valores da textura do solo. Este parâmetro é definido avaliando-se as interações entre os coloides do solo e a molécula do herbicida. Sabe-se que o conhecimento destas interações é fundamental para se entender o comportamento dos pesticidas no solo. Utilizando-se do método *batch equilibrium*, foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência a capacidade de sorção e dessorção do herbicida diuron visando prever a sua retenção no perfil de dois solos (Latossolo Vermelho-Amarelo e Argissolo Vermelho Amarelo), com diferentes teores de matéria orgânica. As doses que controlaram com eficiência as plantas daninhas *Eleusine indica* e *Amaranthus hybridus* foram definidas por ensaio biológico conduzido em casa de vegetação. Constatou-se que a cinética de sorção do diuron apresentou duas etapas, a primeira rápida e a segunda lenta. Os solos os quais apresentam maior teor de matéria orgânica retiveram mais o herbicida, com maior valor de sorção e menores valores de dessorção. A sorção do diuron correlacionou-se positivamente com o teor de matéria orgânica nos materiais de solos, ocorrendo o inverso com a dessorção. Além disso, existe correlação positiva (> 90%) entre as doses do diuron, que controlaram com eficiência acima de 80% as plantas daninhas, e os valores dos coeficientes de sorção dos materiais de solos avaliados. Concluiu-se que utilizando os valores dos coeficientes de sorção, determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, é possível estimar com precisão as doses do diuron a serem recomendadas, as quais controlam de modo eficiente plantas daninhas em diferentes solos.

Palavras-chave: CLAE. Histerese. Isotermas de Freundlich. K_f . Retenção do herbicida.

2.2.ABSTRACT

The use of herbicides has increased to reduce the interference imposed by weeds on crops efficiently and at a lower cost. Understanding the interactions of these pesticides with soil colloids is essential for recommendations to be made agronomically efficient and environmentally sound. In this research, using the batch equilibrium method, the sorption and desorption capacity of the diuron herbicide were quantified by high performance liquid chromatography to predict its retention in the profile of two soils. The efficiency of diuron in weed control was also evaluated. The soils were a Latossolo Vermelho-Amarelo and a Argissolo Vermelho Amarelo with different contents of organic matter. Diuron sorption kinetics showed two stages, the first fast and the second slow. An equilibrium time of 8 hours was considered. Diuron sorption was positively correlated with organic matter content in soil materials, with the inverse occurring with desorption. The estimation of the dose that controlled 80% of the weed species (*Eleusine indica* and *Amaranthus hybridus*) was carried out by biological tests in a greenhouse. It was concluded that soils with higher organic matter content retain the herbicide in the upper layer, with higher sorption and lower desorption values. In addition, it was also concluded that using the values of the sorption coefficients, determined by high performance liquid chromatography, it is possible to accurately estimate the diuron doses to be recommended, which efficiently control weeds in different soils.

Key-words: HPLC. Hysteresis. Freundlich isotherms. K_f . Herbicide retention.

2.3.INTRODUÇÃO

Os herbicidas tornaram-se produtos químicos de grande importância no controle de plantas daninhas na agricultura contemporânea (WANG e KELLER, 2009). Esses compostos podem sofrer uma série de processos físicos e químicos como, a degradação (química e biológica), a retenção, a volatilização, o transporte, a sorção-dessorção, a lixiviação e o escoamento superficial, afetando corpos de água e sedimentos (LOUCHART; VOLTZ; ANDRIEUX, 2000; GIACOMAZZI; COCHET, 2004; BARRA CARACCILO et al., 2005; RUBIO-BELLIDO; MORILLO; VILLAVERDE, 2016). Desta forma é necessário entender como atua o diuron no solo por meio da sorção e dessorção em solos alterados com esterco bovino, ou seja, adição de matéria orgânica (MO).

O controle de plantas daninhas, a disponibilidade e a mobilidade dos herbicidas na solução do solo são influenciados pelo processo de sorção. A sorção acontece quando a molécula do herbicida apresenta interações com a superfície do solo sendo retida pelos seus coloides por meio de forças que envolvem ligações hidrofóbicas e de troca, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (SILVA et al., 2007; INOUE et al. 2008; MENDES et al., 2016). No entanto, em climas tropicais onde os solos apresentam baixa retenção devido à falta de nutrientes, parte da molécula do herbicida pode ser dessorvida e retornar novamente à solução do solo (INOUE et al. 2006).

Assim, a incorporação de MO, como o esterco bovino promove alterações nos atributos químicos e físicos do solo como: a troca de cátions (CTC), pH, porosidade e densidade do solo, além do fornecimento de N e de outros nutrientes favorecendo o aumento da aeração, permeabilidade e infiltração da água no solo. O esterco bovino enriquece solos com baixos teores de matéria orgânica e contribui a mitigar a lixiviação dos herbicidas. Quando a MO interage com o solo, esta atua como adsorvente o qual interfere nos processos de retenção e transformação das moléculas orgânicas gerando mudanças na mobilidade, degradação e persistência do herbicida (BENOIT et al., 2008.; ROCHA et al., 2013.; GAONKAR et al., 2019).

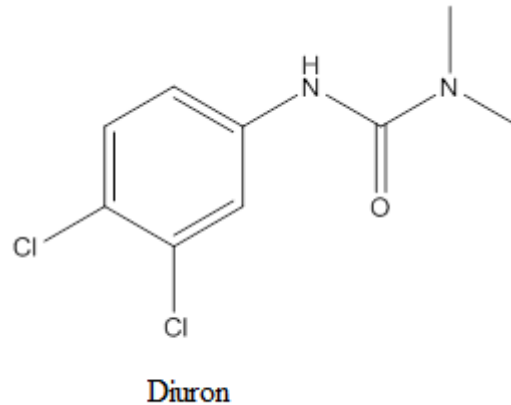


Figura 1. Fórmula estrutural do diuron

O diuron (3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilureia) é um herbicida pre-emergente não iônico derivado da fenilureia comumente utilizado no controle de plantas daninhas presentes em culturas da cana-de-açúcar, abacaxi, algodão, trigo, milho, soja, eucalipto, café e frutas cítricas (CASTILLO et al., 2006, MAPA, 2020). Seu mecanismo de ação consiste em inibir a fotossíntese das plantas ligando-se à proteína D1 no local de acoplamento da proteína Q_B impedindo a produção de oxigênio, sendo facilmente absorvido do solo pelas raízes e translocado para as folhas por meio do xilema. Assim, o herbicida impede o transporte de elétrons no fotossistema II (FSII) e a produção de compostos de alta energia, como o trifosfato de adenosina (ATP), usado nos processos metabólicos da planta (GIACOMAZZI; COCHET 2004.; SILVA et al., 2007; SHARMA et al., 2010.; MANSANO et al., 2016.; TEJADA et al., 2017).

Este herbicida apresenta baixa solubilidade em água ($S_w = 42 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C), constante de dissociação ácida ($\text{pK}_a = 13,18$), coeficiente de partição octanol - água (K_{ow} de 589) e coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc} médio de 480 mL g^{-1}) (;RODRIGUES; ALMEIDA, 2018; CHEMICALIZE, 2022). A sua alta persistência no ambiente (tempo de meia-vida média superior a 300 dias) faz com que seja comumente encontrado em matrizes de solos, água e sedimentos (FIELD et al., 2003; BARRA CARACCILO et al., 2005; WANG; KELLER, 2009; EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017).

Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o comportamento do diuron ao adicionar esterco bovino em dois solos brasileiros com diferentes atributos por meio da avaliação da sorção e dessorção utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Um bom conhecimento desses processos e sua relação com a ação desse herbicida poderia

tornar seu uso mais eficaz nos solos estudados, aumentando sua eficiência agronômica, bem como a redução dos danos ao ambiente por ele causados.

2.4.MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de dois solos sem histórico de utilização de herbicidas foram coletadas na camada de 0-20 cm do perfil de duas localidades na cidade de Viçosa, MG. As amostras coletadas foram peneiradas e acondicionados em caixas com volume de 150 L e incubados com esterco bovino, curtido e peneirado, por um período de 30 dias, com as seguintes proporções solo/esterco (v/v): 1:0, 0,75:0,25 e 0,6:0,4. Essas proporções foram feitas com os dois solos iniciais, totalizando seis tipos de solos. Depois do período de incubação os materiais foram secos ao ar, peneirados em peneira com malha de 5 mm e em seguida enviados ao laboratório para serem caracterizados química e fisicamente (Tabela 1). Também, deu-se sequência no laboratório de herbicida no solo DAA/UFV às análises de sorção dos materiais de solo coletados.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e um Argisolo Vermelho Amarelo (PVA).

Solos	Solo:Estерco	MO	pH	P	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Al³⁺	H+Al	Areia	Silte	Argila	Textura solo
% esterco	(v:v)	%	(H₂O)	mg/dm⁻³	mg/dm⁻³	cmol_c dm⁻³	cmol_c dm⁻³	cmol_c dm⁻³	cmol_c dm⁻³	%	%	%	
										(kg/kg)	(kg/kg)	(kg/kg)	
LVA 0%	1:0	0,66	4,88	1,0	4	0,27	0,66	0,00	2,3	25,7	3,2	71	Muito argilosa
LVA 25%	0,75:0,25	4,08	6,43	47,5	783	4,15	2,15	0,00	1,1	33,1	2,5	64,3	Muito argilosa
LVA 40%	0,60:0,40	5,27	6,84	87,6	1.228	5,70	3,08	0,00	0,5	32,2	12,7	55,1	Argiloso
PVA 0%	1:0	1,71	5,51	1,7	103	1,95	0,59	0,00	2,9	45,1	6,4	48,5	Argilo arenosa
PVA 25%	0,75:0,25	4,08	6,41	62,4	930	4,74	2,46	0,00	1,8	45,8	7,7	46,4	Argilo arenosa
PVA 40%	0,60:0,40	5,53	6,75	113,7	1.308	6,02	3,30	0,00	1,1	43,2	7,7	49	Argilo arenosa

Fonte: Análises realizados no Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante da Universidade Federal de Viçosa; MO = matéria orgânica, pH = potencial hidrogeniônico, P = fosforo, K⁺ = íon potássio, Ca²⁺ = íon cálcio, Mg²⁺ = íon magnésio, Al³⁺ = íon alumínio

Condições cromatográficas e validação do método.

A validação do método de quantificação, seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), tempo de equilíbrio, avaliação dos fatores sorção - dessorção do diuron nas amostras de solos foi realizada na Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Viçosa, MG, Brasil) segundo as recomendações da OECD (2000) (INMETRO, 2016).

No estudo de seletividade foi feita a comparação dos cromatogramas isentos de herbicida e fortificados com diuron numa concentração de 10 mg L⁻¹, para observar se não ocorria nenhuma alteração no tempo de retenção do herbicida com a matriz do solo.

O método de calibração externa por meio da curva analítica foi utilizado para identificar e quantificar o herbicida comparando o tempo de retenção da amostra com o padrão analítico de diuron. A curva analítica foi constituída do padrão diuron em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ em concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 mg L⁻¹, sendo feitas injeções das soluções em triplicata.

O LD e LQ foram determinados pelas seguintes equações:

$$LD = \frac{(3,3)(s)}{S} \text{ (Equação 1)}$$

$$LQ = \frac{(10)(s)}{S} \text{ (Equação 2)}$$

Em que:

s = desvio padrão dos brancos

S = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

O padrão analítico do diuron tinha $\geq 98.0\%$ de pureza química (Sigma - Aldrich, Brasil). A determinação do tempo de equilíbrio da sorção do diuron foi realizada pelo método *Batch Equilibrium*. Para isto foi preparada uma solução de 10 mg L⁻¹ de diuron. Esta solução foi obtida a partir de uma solução estoque de 1.000 mg L⁻¹ de diuron e preparada em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Posteriormente 2 g de solo foram pesados e colocados em tubos de centrífuga de polipropileno, em triplicata. Em seguida 10 mL da solução de CaCl₂ com diuron foi adicionada nos tubos. As amostras foram vedadas e colocadas em agitação vertical a uma temperatura de (27 ± 2°C) nos tempos de 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 20; e 24 h. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm pelo tempo de 7 min. O sobrenadante foi retirado com uma pipeta volumétrica e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45µm e colocado em um vial, para posterior análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O tempo de equilíbrio foi considerado quando a

concentração da solução analisada permaneceu constante no solo. Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão para interpretação dos resultados e determinação do tempo de equilíbrio.

A determinação quantitativa do diuron foi realizada em um sistema de CLAE, (modelo Shimadzu LC 20AT, Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD-M20A, Shimadzu, Japão), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula). As condições da análise cromatográfica foram fase móvel água e acetonitrila 50:50 (v/v), fluxo de 1,12 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, comprimento de onda de 254 nm e temperatura de coluna de 30°C.

Estudo de sorção

Na avaliação da sorção, utilizou-se das concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; e 10 mg L⁻¹, as quais foram preparadas a partir da mesma solução estoque do herbicida em CaCl₂ 0,01mol L⁻¹. Posteriormente, foram pesados 2 g de solo e adicionados a tubos de centrifuga com 10 mL de cada solução em triplicata. As amostras foram vedadas e colocadas em agitação vertical a uma temperatura de 27 ± 2°C pelo tempo de equilíbrio determinado anteriormente (8 h). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 7 min. Todo o sobrenadante foi retirado com uma pipeta volumétrica e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45µm e coletado em um vial, para a análise em CLAE.

O cálculo da concentração de herbicida sorvido ao solo (Cs) em mg kg⁻¹, foi realizado pela diferença entre a quantidade de solução – padrão inicial adicionada ao solo (Cp) em mg L⁻¹ e a quantidade encontrada na solução em equilíbrio (Ce) em mg L⁻¹. Os resultados obtidos foram digitados no programa de SigmaPlot versão 14.0 para a geração das isotermas de sorção utilizando a equação de Freundlich:

$$Cs = K_f * Ce^{1/n} \text{ (Equação 3)}$$

Onde:

Cs: Concentração de diuron sorvido

Ce: Concentração de diuron em equilíbrio

K_f: Coeficiente de sorção

1/n: Grau de linearidade da isoterma

O coeficiente de Freundlich (K_f) foi normalizado ao conteúdo de CO, obtendo-se o coeficiente K_{foc}, respectivamente, conforme apresentado na equação (4)

$$K_{foc} = \frac{(K_f)(100)}{\%CO} \text{ (Equação 4)}$$

% CO é o percentual de carbono orgânico presente no solo obtido dividendo a porcentagem de matéria orgânica por 1,72

Estudo de dessorção

O estudo de dessorção foi realizado adicionando-se 10 mL de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , sem herbicida, nas amostras utilizadas no estudo de sorção as quais foram colocadas em posição invertida por 2 h, para a retirada de toda a fase aquosa remanescente, posteriormente a retirada de todo o sobrenadante. Os tubos foram submetidos à agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que os ensaios de sorção foram realizados. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 7 min. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 μm e coletado em um frasco para as análises em CLAE.

A quantidade do diuron dessorvido foi determinada pela diferença entre a concentração do diuron sorvido no solo antes do estudo de dessorção, e a concentração na solução analisada após o ensaio de dessorção em cada concentração.

O coeficiente de histerese (H) foi calculado pela Equação 5 utilizando os parâmetros de sorção e dessorção derivados das isotermas de Freundlich.

$$H = \frac{\frac{1}{n_{sor}}}{\frac{1}{n_{des}}} = \frac{n_{des}}{n_{sor}} \text{ (Equação 5)}$$

Correlação entre atributos do solo e parâmetros de sorção com eficiência de controle do diuron

Com os dados encontrados no estudo de sorção, foi procedida análise de correlação linear de Pearson com os atributos do solo e eficiência de controle do diuron. Os dados de eficiência de controle foram obtidos por ensaio biológico sendo avaliadas as doses apresentadas na Tabela 2. Os materiais de solo utilizadas no experimento de eficiência de controle foram os mesmos utilizados no experimento de sorção. No experimento de eficiência de controle, estabeleceu-se previamente que um controle de 80% das plantas daninhas foi considerado satisfatório do ponto de vista agrônômico. As espécies utilizadas foram *Eleusine indica* (capim-pé-galinha) e *Amaranthus hybridus* (caruru-roxo). Diante disso, foram correlacionados os valores de K_f com a dose que controlou 80% das espécies avaliadas. Para verificar se os coeficientes de correlação foram significativos foi aplicado teste t de Student

($p < 0.05$). Utilizou-se o software estatístico R[®] versão 4.0.2 (R CORE TEAM, 2021), no processamento da análise de correlação e na aplicação do teste t de Student.

Tabela 2. Doses do diuron aplicadas nos materiais de solo visando 80% de controle das plantas daninhas.

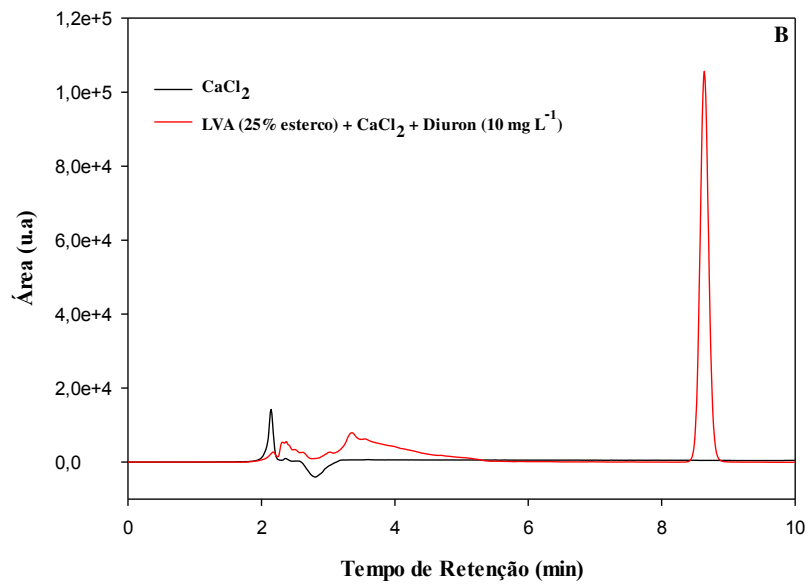
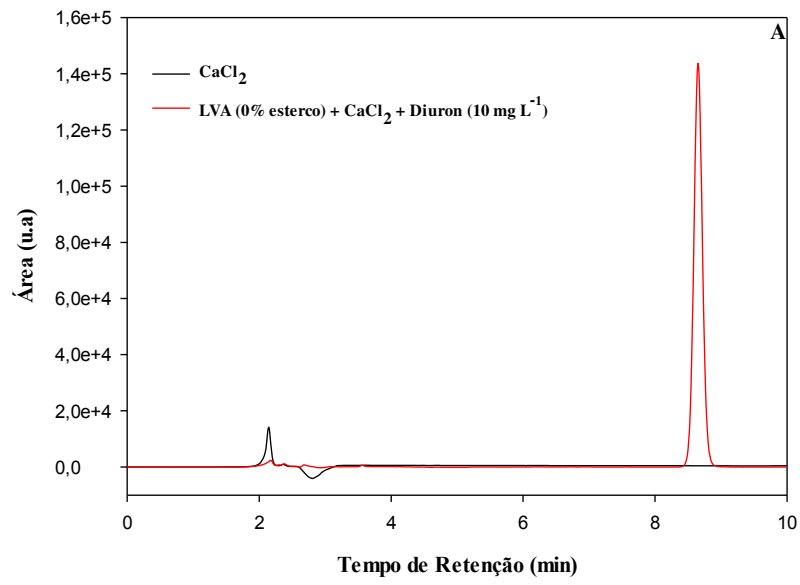
Doses (g i.a. ha ⁻¹)						
1	2	3	4	5	6	7
0	120	240	600	1200	1800	2400

Dados em fase de publicação (Pontes Jr., V.B., 2022).

2.5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação do método cromatográfico

Na figura 1 observam-se os cromatogramas sobrepostos da matriz do solo sem herbicida e com aplicação do padrão de diuron em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, na concentração de 10 mg L⁻¹. O tempo de retenção (t_R) do diuron foi de 8,5 min (Figuras 1 e 2) sendo um método seletivo devido ao fato que não houve interferentes da matriz do solo que afetaram o pico cromatográfico do diuron nos 6 solos estudados.



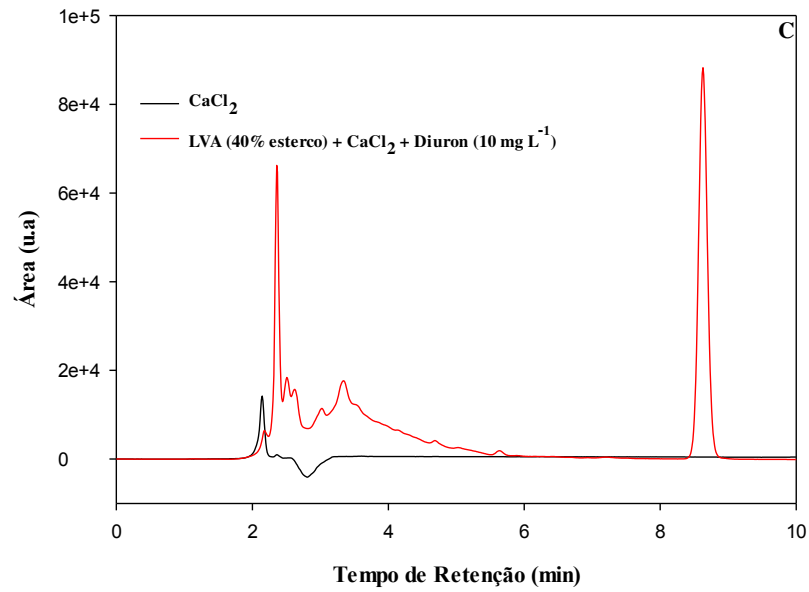
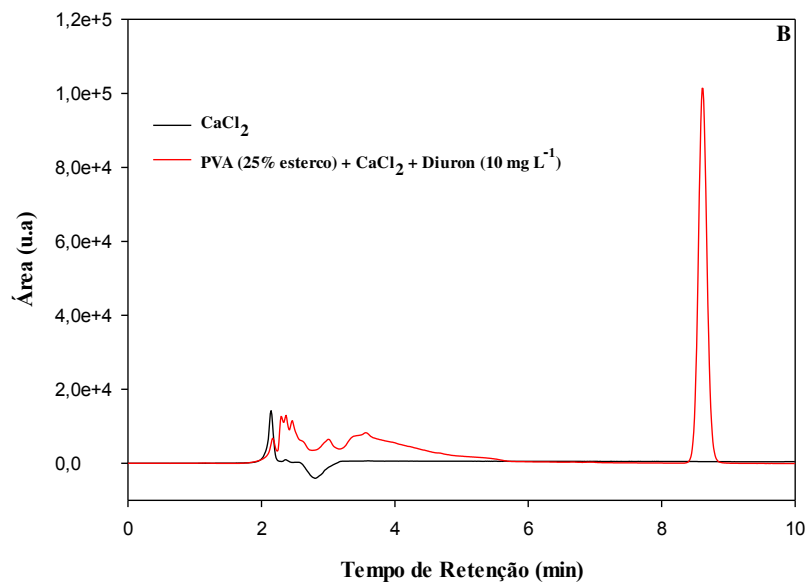
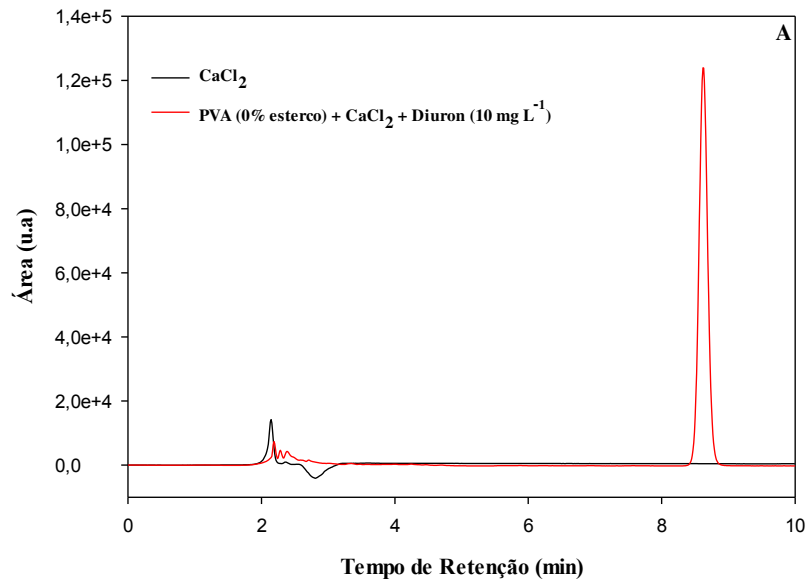


Figura 1. Cromatograma dos Latossolos Vermelhos-Amarelos com teores de esterco (A) 0%, (B) 25% e (C) 40%, fortificados com diuron (10 mg L^{-1}), (t_R) de 8,5 min.



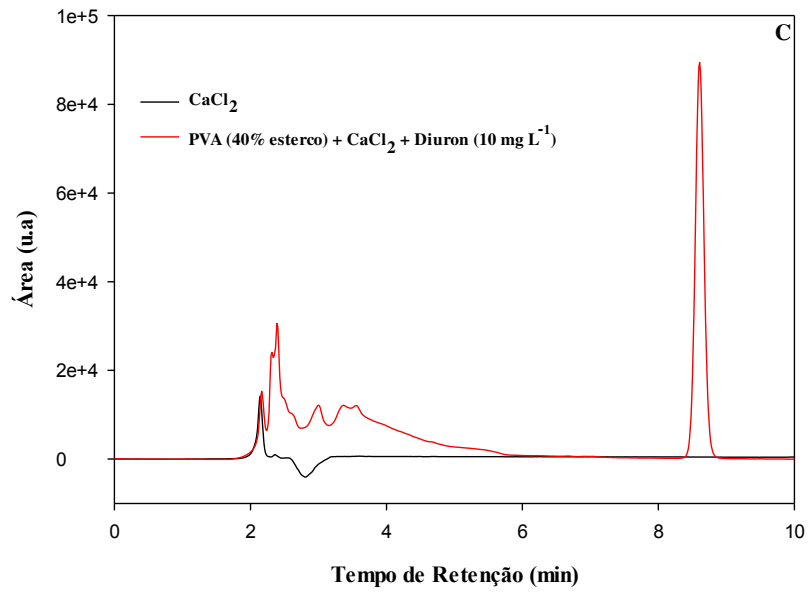


Figura 2. Cromatograma dos Argisolo Vermelhos-Amarelos com teores de esterco (A) 0%, (B) 25% e (C) 40%, fortificados com diuron (10 mg L^{-1}), (t_R) de 8,5 min.

Ao avaliar a linearidade na curva analítica, a mesma apresentou uma faixa de trabalho de 0,1 a 12 mg L⁻¹ (Figura 3), e um coeficiente de determinação $R^2 = 0,99$, sendo um ajuste ideal dos dados de linearidade segundo as recomendações de ANVISA (2012), INMETRO (2020) e Ribani et al. (2004).

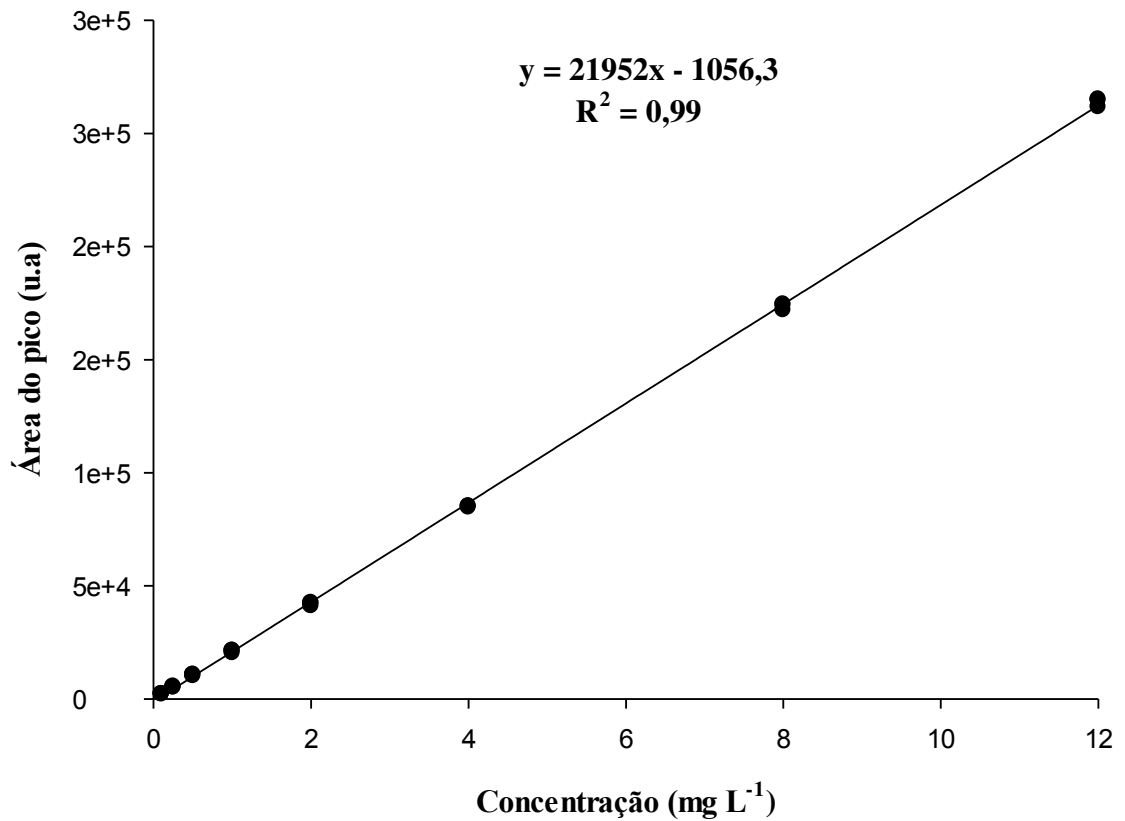


Figura 3 – Curva analítica do diuron em CaCl₂ (0,01 mol L⁻¹), obtida por cromatografia líquida de alta eficiência.

O valor do limite de quantificação (LQ) identificado na Tabela 3 foi onze vezes menor que a concentração de 0,1mg / L⁻¹, sendo a menor quantidade do analito quantificada na amostra.

Tabela 3. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do diuron da curva analítica preparada em CaCl₂

Herbicida	S	DP	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Diuron	21952	24	0,0036	0,0109

S= inclinação da curva analítica. DP= desvio padrão.

A equação da reta $y = mx + b$ em conjunto com a área das diferentes concentrações em triplicata da criação da curva analítica foram de importância na determinação do desvio padrão, do LD e do LQ. O desvio padrão foi determinado pela obtenção da área das três menores concentrações da curva analítica ($0,1\text{mg} / \text{L}^{-1}$), sendo que a inclinação da curva analítica foi encontrada na Figura 2, onde $m = S$. Em razão disso, os dados foram substituídos nas equações (1 e 2).

Cinética de sorção e tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio do diuron foi alcançado dentro de 4 horas de agitação. As curvas de sorção foram lineares levando à saturação do herbicida nos coloides do solo, sendo estabelecido um tempo de 8 h para os seis solos estudados na sorção e dessorção.

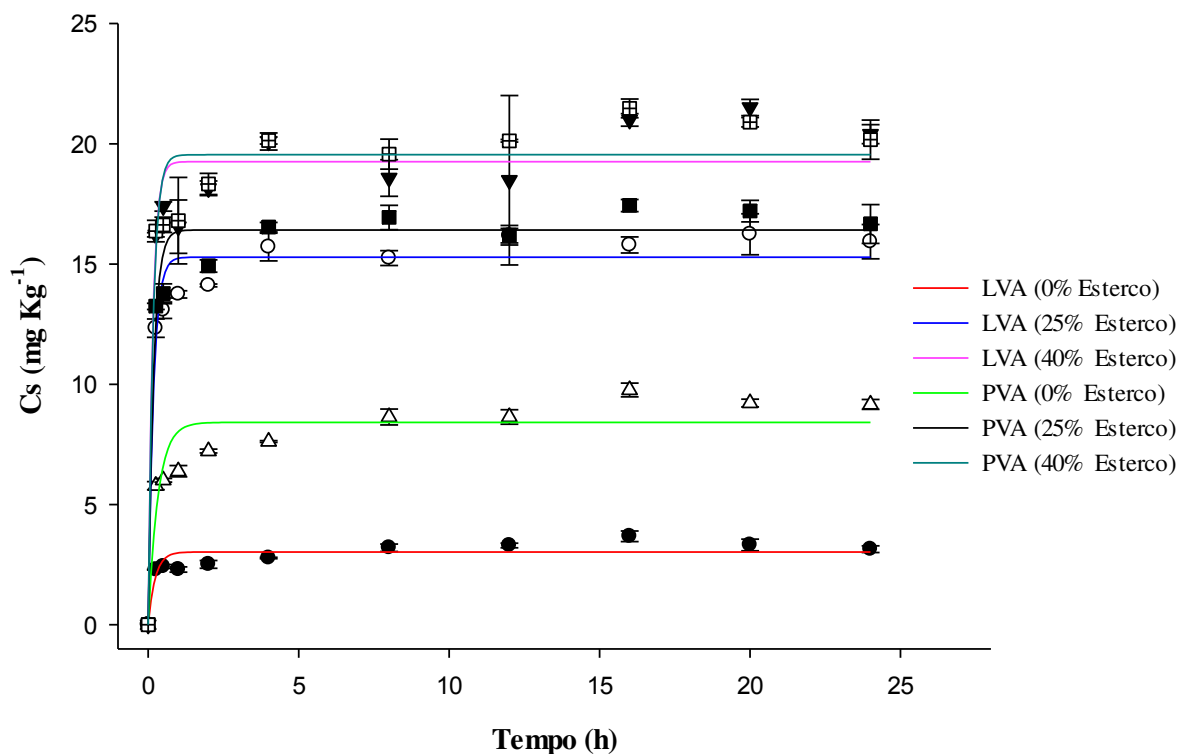
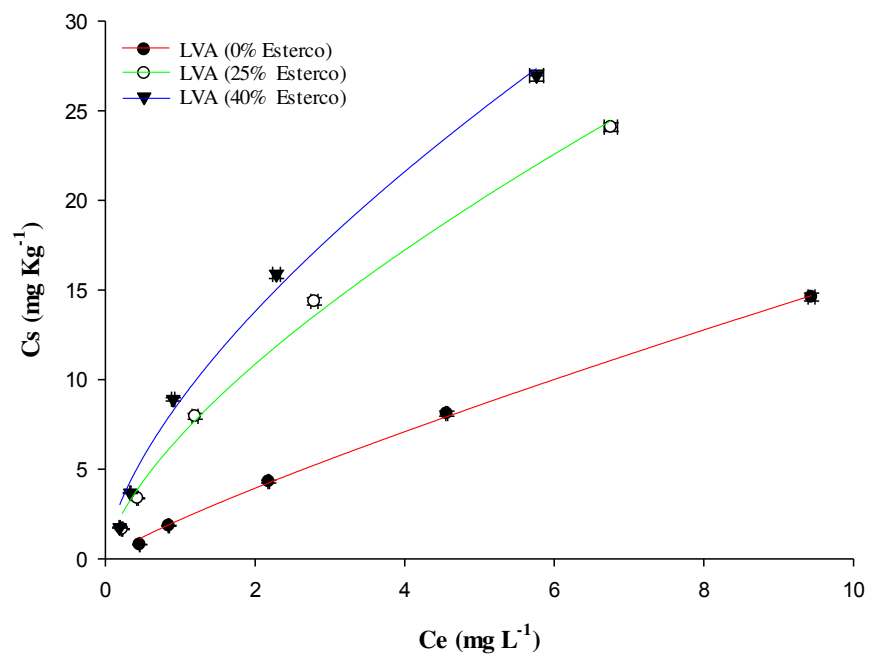


Figura 4 – Estimativa das curvas de cinética de sorção do diuron num Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e num Argiloso Vermelho-Amarelo (PVA) com 0%, 25% e 40% de esterco bovino, em razão do tempo de agitação.

A cinética de sorção do diuron (Figura 4) apresenta duas etapas diferentes. A primeira foi uma sorção rápida desde a fase inicial, nas quatro primeiras horas seguido por uma fase lenta apresentando um comportamento linear em todos os solos estudados. Esse comportamento acontece porque no tempo zero a quatro horas o solo apresenta maiores sítios de sorção disponíveis onde o herbicida é retido. No tempo de oito horas a velocidade da concentração sorvida (C_s) foi mais lenta devido as forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase solida e as moléculas em solução. Estas forças impedem que o herbicida seja retido pelos coloides do solo (LIU et al., 2010).

As isotermas de Freundlich foram geradas para descrever informações sobre os mecanismos de sorção do herbicida nos três solos que apresentavam diferentes teores de esterco bovino.



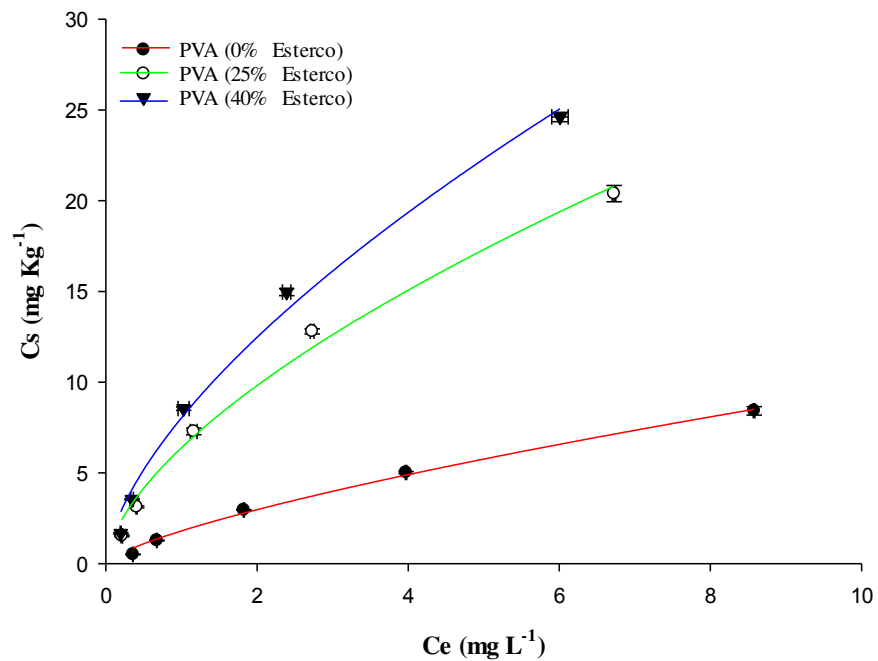


Figura 5 – Isotermas de sorção do diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) com diferentes teores de esterco bovino. Cs: concentração sorvida de herbicida no solo em função de Ce: concentração em equilíbrio de herbicida na solução do solo.

O parâmetro do modelo de Freundlich e as isotermas de sorção do diuron estão descritos na Tabela 4. Observa-se uma boa adequação dos dados quanto ao modelo avaliado, com coeficientes de determinação (R^2) de 0,99 em todas as equações matemáticas.

Tabela 4 – Estimativas dos coeficientes de sorção ($K_{f(sor)}$), grau de linearidade ($1/n_{(sor)}$), coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de distribuição normalizado do carbono orgânico (K_{foc}) das isotermas de sorção do diuron nos solos.

Solo	Equação	$K_{f(sor)}$	K_{foc}	$1/n_{(sor)}$	R^2	Sorção %
LVA 0%	$C_s = 2,1884 * C_e^{0,8482}$	2,18	570,31	0,84	0,99	34,45
LVA 25%	$C_s = 6,8391 * C_e^{0,6666}$	6,83	288,31	0,66	0,99	63,56
LVA 40%	$C_s = 8,8168 * C_e^{0,6465}$	8,81	287,75	0,64	0,99	71,17
PVA 0%	$C_s = 1,8031 * C_e^{0,7216}$	1,80	181,36	0,72	0,99	23,62
PVA 25%	$C_s = 6,3870 * C_e^{0,6195}$	6,38	269,25	0,61	0,99	58,23
PVA 40%	$C_s = 8,0357 * C_e^{0,6343}$	8,03	264,27	0,63	0,99	68,30

LVA = Latossolo Vermelho Amarelo, PVA = Argissolo Vermelho Amarelo

O índice da intensidade de sorção do herbicida ($1/n$) foi menor que 1, com comportamento tipo L na classificação de Giles et al. (1990). Observado na Tabela 4, este índice mostra uma diminuição dos sítios de sorção quando a concentração do herbicida aumenta, causando um comportamento linearmente proporcional a concentração da solução de equilíbrio. Quando o valor de n é menor que 1, mais heterogênea é a distribuição de energia no sítio de sorção ou maior é o grau de maturação da matéria orgânica (RAN et al., 2007).

Os solos que apresentaram os maiores coeficientes de sorção ($K_{f(sor)}$) e porcentagem de sorção foram os com maior adição de esterco bovino (40%), substratos estes com alto teor de MO. Este resultado pode ser explicado no comportamento de herbicidas hidrofóbicos, como o diuron, onde a MO gera forte sorção aos colóides do solo devido à sua baixa solubilidade na água (PRATA et al., 2000., BENOIT et al., 2008). Portanto, a porcentagem de sorção do LVA (40% esterco) foi 71,17%, fazendo com que a molécula do diuron estivesse menos disponível na solução do solo, o que evitaria um maior movimento descendente no perfil do solo, ou seja, menor lixiviação. O PVA (0% esterco) apresentou os valores mais baixos de $K_{f(sor)}$ e porcentagem de sorção do 23,62%, indicando a influência das propriedades do solo na sorção deste herbicida. Desta forma, encontrava-se mais disponível na solução do solo sendo facilmente absorvido pelas plantas.

De acordo com IBAMA (1990) valores de $K_{f(sor)}$ menores que 24 apresentam pequena capacidade de sorção de agentes químicos no solo. Os valores de $K_{f(sor)}$ na Tabela 4 estão na faixa de 1,80 a 8,81, sem exceder as recomendações feitas por IBAMA (1990).

Estudos realizados por Inoue et al. (2006) num Latossolo Vermelho, Argissolo Vermelho e Nitossolo Vermelho no sul do Brasil apresentaram $K_{f(sor)}$ de 5,9 até 9,3 do diuron, sendo semelhantes aos resultados deste trabalho.

Todavia, alguns autores relataram que a sorção do herbicida não depende apenas do teor da matéria orgânica do solo, mas também das interações entre o herbicida (adsorvato) e o solo (adsorvente), também da fração de argila, tempo de persistência da substância química no solo, a natureza dos microrganismos que geram influência nos compostos sorvidos e o teor de CO (RUBIO-BELLIDO; MORILLO; VILLAVERDE, 2016).

Estudos realizados por Almeida et al. (2020) em solos antropogênicos da Amazônia (Terra preta de índio - TIP) mostraram que a alta sorção do diuron (99,10% e 98,95% no TIP-1 e no TIP-2, respectivamente) foi influenciada pela capacidade de CTC e o alto teor de CO. Tal fato gerou maior sorção do herbicida devido a haver mais moléculas disponíveis as quais poderiam se ligar aos coloides do solo evitando sua degradação (OLIVEIRA E BRIGHENTI, 2011). A alta sorção do diuron nos solos com 40% de esterco apresentou teores de MO de 5,27% e 5,53% no LVA e PVA, respectivamente, descritos na Tabela 1. O percentual de CO foi obtido dividindo-se o percentual de matéria orgânica por 1,72, apresentando os seguintes valores: 3,06% e 3,21% no LVA e PVA (SILVA et al., 2007). Esses valores são semelhantes aos descritos por Almeida et al. (2020) em solos amazônicos os quais apresentavam teor de CO de 4,71% e 3,14% no TIP -1 e TIP-2, respectivamente. Contudo, credita-se esta diferença na porcentagem de sorção nos solos amazônicos por estarem em um ambiente mais rico em nutrientes e MO.

De acordo com Wang & Keller (2009) foi observado por meio das isotermas de sorção e dessorção que solos argilosos apresentaram coeficientes de sorção mais altos que frações areia. Além disso, a sorção e dessorção eram altamente dependentes do tamanho da partícula do solo devido ao CO presente, tornando a argila mais propensa a adsorver o herbicida na comparação entre os solos analisados. Outros autores compararam solos de diferentes atributos e observaram um incremento na sorção do diuron em 80% nos substratos que apresentavam maior teor de carbono orgânico (MALLAWATANTRI; MULLA, 1992).

As isotermas de Freundlich foram geradas para descrever informações sobre os mecanismos de dessorção do herbicida nos seis solos que apresentaram diferentes teores de esterco bovino (Figura 6).

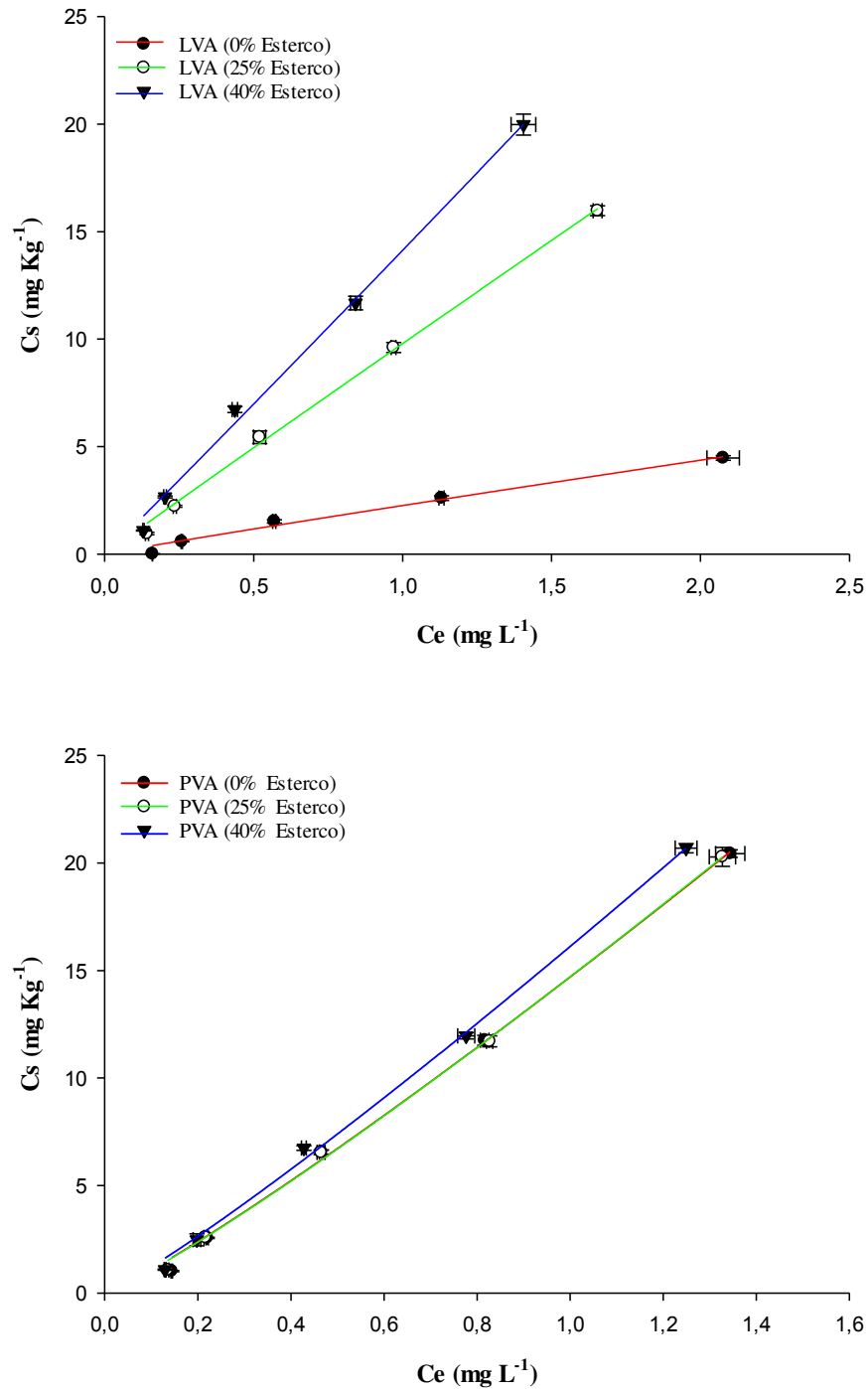


Figura 6 - Isotermas de dessorção do diuron em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e num Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) com diferentes teores de esterco bovino.

C_s : concentração sorvida de herbicida no solo em função de C_e : concentração em equilíbrio de herbicida na solução do solo.

O parâmetro do modelo de Freundlich e as isotermas de sorção do diuron estão descritos na Tabela 5. Observa-se uma boa adequação dos dados quanto ao modelo avaliado,

com coeficientes de determinação (R^2) na faixa de 0,98 e 0,99 em todas as equações matemáticas.

Tabela 5 - Estimativas dos coeficientes de dessorção ($K_{f(des)}$), grau de linearidade ($1/n$), coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de distribuição normalizado do carbono orgânico (K_{foc}) e histerese (H) das isotermas de sorção do diuron nos solos.

Solo	Equação	$K_{f(des)}$	K_{foc}	$1/n$	R^2	H	Dessorção %
% Esterco							
LVA 0%	$C_s = 2,3304 * C_e^{0,9227}$	2,33	607,31	0,92	0,98	1,09	22,28
LVA 25%	$C_s = 9,9562 * C_e^{0,9469}$	9,95	419,72	0,94	0,99	1,42	20,52
LVA 40%	$C_s = 14,1356 * C_e^{1,0179}$	14,13	461,35	1,01	0,99	1,57	17,38
PVA 0%	$C_s = 14,7017 * C_e^{1,1291}$	14,70	1478,76	1,12	0,99	1,55	18,70
PVA 25%	$C_s = 14,7109 * C_e^{1,1343}$	14,71	620,16	1,13	0,99	1,85	18,85
PVA 40%	$C_s = 16,1195 * C_e^{1,1237}$	16,11	530,12	1,12	0,99	1,77	17,24

Os valores de $K_{f(des)}$ do diuron variaram de 2,33 a 14,13 no LVA. Quanto a dessorção, os valores variaram de 17,38 a 22,28% neste solo. Os valores de $K_{f(des)}$ variaram de 14,70 a 16,11 no PVA, e de 17,24 a 18,85%, correspondentes a dessorção, nesse substrato.

O menor $K_{f(des)}$ no LVA, o qual não se adicionou esterco bovino, está relacionado à maior porcentagem de dessorção, indicando que o diuron pode ser influenciado pelo teor de MO. Este solo foi o que apresentou a menor porcentagem dentre os seis solos estudados (0,66% - Tabela 1). Na avaliação da dessorção do diuron, Chagas et al, (2020) observaram que os altos valores de $K_{f(des)}$ se devem a interações mais estáveis entre esse herbicida e o teor de MO, diminuindo a dessorção do herbicida nos solos estudados.

Por meio de ensaios cinéticos de dessorção na avaliação do potencial de adsorção do diuron em 6 solos, Liu et al. (2010) observaram que a MO também é importante na dessorção do herbicida no solo, pois um menor teor de MO permite maior dessorção (K_{fd}). Esse comportamento ocorreu no LVA que não continha esterco bovino, com porcentagem de dessorção do 22,28%, encontrando-se o herbicida mais disponível na solução do solo. Nesse sentido, Rocha et al. (2013) trabalhando com latossolos vermelhos com diferentes pH observaram que as altas porcentagens de dessorção do diuron num Latossolo Vermelho (LV) foram de 50% no pH 5,0 e de 30% no pH 6,2. Esta diferença foi devido ao baixo teor de matéria orgânica, teor de argila no solo e polaridade do herbicida o qual foi influenciado pelo

pH do solo. Contudo é importante levar em conta que o efeito do pH em herbicidas não iônicos geralmente é de menor intensidade, comparativamente aos herbicidas iônicos que podem permanecer na sua forma dissociada ou molecular. Tal fato é dependente de sua capacidade de dissociação eletrolítica (pKa) em comparação com o pH do meio (SILVA et al., 2007). Também a maior dessorção foi observada devido a presença de fracas interações entre o herbicida e a superfície do solo.

Os herbicidas não-iônicos se ligam aos coloides orgânicos pela presença de MO. Quando há um menor retorno da molécula herbicida a solução do solo, ocorre o fenômeno da histerese (SILVA et al., 2007). Na Tabela 5 os valores de histerese estão na faixa de 1,09 a 1,85, apresentando H negativa quando $n_{des} / n_{ads} > 1$ (BARRIUSO et al., 1994). Assim, as frações de argila apresentaram maior H, diminuindo sua dessorção entre todas as frações físicas dos solos. Isso implica que os herbicidas são fortemente ligados às frações de argila pela MO e à estrutura microporosa do solo (WANG e KELLER., 2009). Tal fato pode ser evidenciado nas porcentagens de dessorção (Tabela 5) e teor de MO apresentada na (Tabela 1) comparando-se às porcentagens de adição de esterco aos solos estudados. No caso, os solos com 40% de esterco apresentaram menores porcentagens de dessorção devido à maior presença de MO (5,27% no LVA e 5,53% no PVA, Tabela 1).

A matéria orgânica humificada também é responsável pela sorção e menor dessorção dos herbicidas no solo. Isto ocorre quando são adicionados resíduos orgânicos naturais o que permite o aumento nos sítios hidrofóbicos de ligação com herbicidas não iônicos como o diuron (FARENHORTS, 2006; SILVA et al., 2007; ARMANIOUS et al., 2014; PETTER et al., 2016).

A matriz de correlação indica que houve correlação significativa entre os atributos do solo e os parâmetros de sorção com a eficiência de controle do diuron (Figura 7).

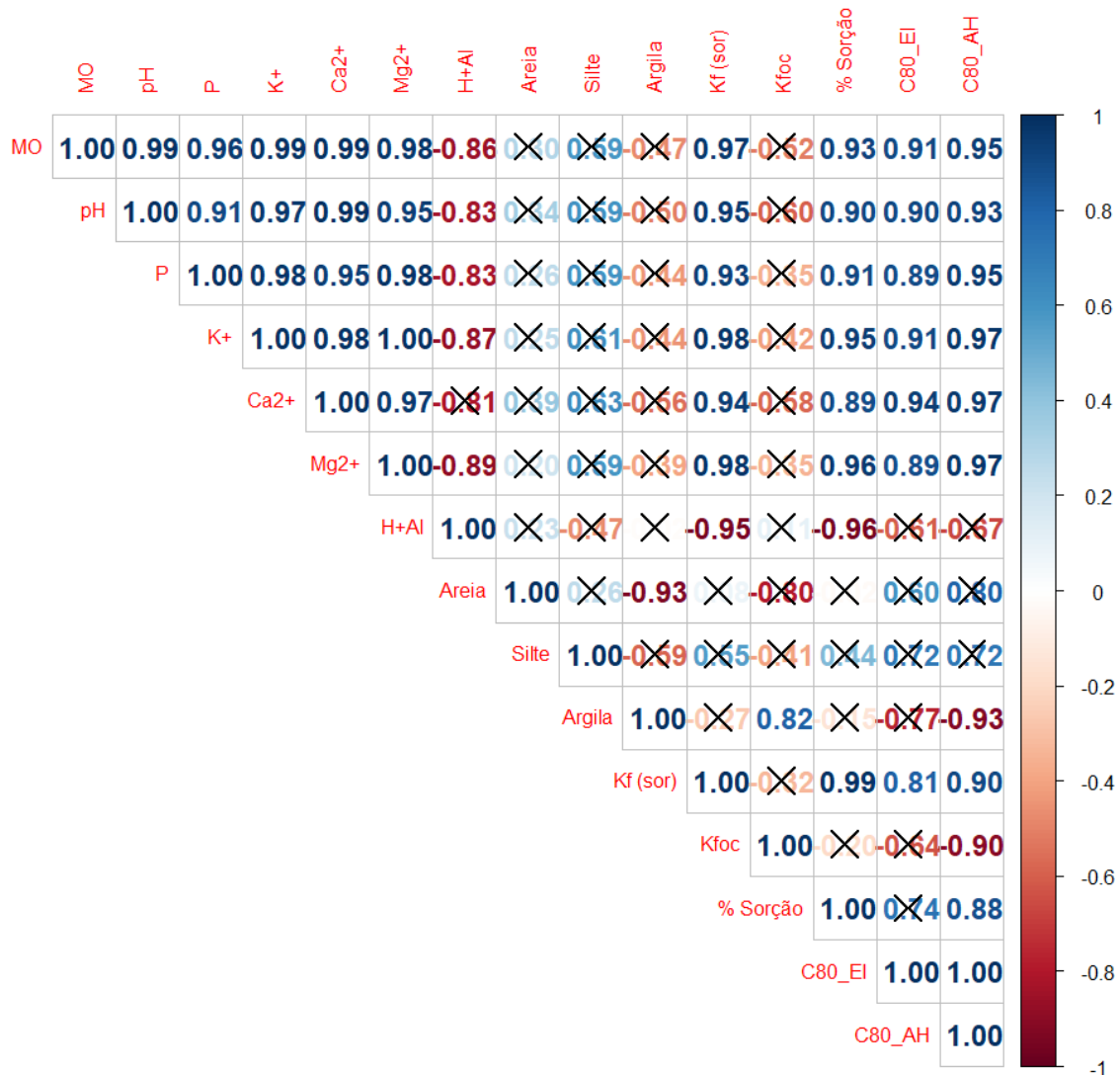


Figura 7. Matriz de correlação linear entre a matéria orgânica (MO), potencial hidrogeniônico (pH), fósforo (P), íon potássio (K⁺), íon cálcio (Ca²⁺), íon magnésio (Mg²⁺), hidrogênio + alumínio (H+Al), areia, silte, argila, coeficiente de sorção (K_{f(sor)}), coeficiente de distribuição normalizado do carbono orgânico (K_{foc}), porcentagem de sorção (% sorção), C₈₀ para *Eleusine indica* (C_{80_EI}) e C₈₀ para *Amaranthus hybridus* (C_{80_AH}). X = p-valor < 0,05.

A correlação entre os parâmetros de sorção do diuron com a MO foram altos apresentando valores de K_{f(sor)} de 0,97 e % sorção de 0,93. A correlação positiva entre o K_{f(sor)}, a porcentagem de sorção do diuron e a MO (Figura 7) está relacionada aos resultados apresentados na Tabela 3, que mostra o aumento da sorção nos seis solos quando a porcentagem de esterco bovino foi aumentada. Além disso, uma correlação semelhante à deste estudo em relação à MO foi apresentada na avaliação da sorção do diuron em quatro solos utilizados para cultivo de abacaxi na Tailândia (TANTARAWONGSA e KETROT,

2020). Os autores observaram uma correlação positiva significativa de $Kf_{(sor)}$ com a quantidade de MO nos solos trabalhados de 0,95, resultado semelhante ao deste estudo. As interações do herbicida com a matéria orgânica podem se dever aos grupos funcionais como os compostos fenólicos, amidas entre outros presentes nesse componente. Além disso, a interação do diuron com a MO pode ocorrer por ligações de Van der Waals e de hidrogênio com o oxigênio da carbonila e o hidrogênio no grupo amino presentes na molécula do herbicida (Site, 2001). Estudando a sorção do alachlor e diuron em solos tropicais altamente intemperizados, Giori et al. (2014), observaram que o hidrogênio e a hidroxila do grupo carboxila presentes na superfície da matéria orgânica podem interatuar com o oxigênio da carbonila e o hidrogênio do grupo amida do herbicida. Petter et al. (2016), avaliaram a sorção do diuron em um Latossolo Vermelho Amarelo por meio da implementação de biochar. Os autores argumentaram que os principais mecanismos de sorção na matéria orgânica foram as ligações de hidrogênio (diuron-ácido húmico) e participação hidrofóbica (diuron-humina). Portanto, o aumento do teor de MO contribuiu na maior sorção do diuron na parte superficial do solo gerando pouca movimentação do herbicida na solução do substrato. Esse comportamento se reflete na correlação positiva de C_{80_EI} (0,91) e C_{80_AH} (0,95) com a MO. Tal fato indica que maiores concentrações do herbicida são necessárias quando o teor de MO aumenta para que ocorra maior disponibilidade do herbicida na solução do solo e possa ser absorvido pelas raízes das plantas. Comportamento semelhante aconteceu no controle de plantas daninhas em Gleissolo Háplico em relação a Neossolo Fúlvico e Argissolo Amarelo. Amin et al. (2014) avaliaram a eficiência do indaziflam em capim-camalote (*Rottboellia cochinchinensis*), leiteiro (*E. heterophylla*) e corda-de-viola (*Ipomoea grandifolia*). Os autores observaram que o indaziflam encontrava-se mais retido em solos que apresentavam maior teor de MO, como o Gleissolo Háplico, encontrando-se menos disponível na solução do solo o que pode reduzir o efeito do herbicida nas plantas daninhas.

Houve correlação positiva entre os cátions essenciais do solo como P (0,96), K^+ (0,99), Ca^{2+} (0,99), Mg^{2+} (0,98) com a MO, o que pode contribuir no aumento da CTC do solo, favorecendo a nutrição das plantas. É sabido que a MO contém a maioria dos macros e micronutrientes, o que pode aumentar a estrutura, fertilidade e retenção da água no solo (RONQUIM., 2010; ZANDONADI et al., 2014). Observou-se que as doses necessárias para causar 80% de intoxicação nas plantas de *A. hybridus* variaram de 50,91 a 262,12 g i.a. ha⁻¹, correspondendo a uma variação de 414,87% nos diferentes materiais de solo (Tabela 6). Nota-se que *A. hybridus* apresentou sensibilidade maior ao diuron que *E. indica* nas condições deste

experimento. Assim sendo, é necessário que se ajustem as doses do diuron em diferentes solos com diferentes teores de matéria orgânica.

Tabela 6. C_{80} do diuron aplicadas nos substratos avaliados nas espécies *E. indica* e *A. hybridus* e suas respectivas doses comerciais recomendadas nos diferentes materiais de solo.

Espécie	Substrato	C_{80} (Intoxicação)	Dose comercial (mL p.c. ha ⁻¹)	C_{80} (MSPA)	Dose comercial (mL p.c. ha ⁻¹)
<i>Amaranthus hybridus</i>	LVA 0%	50.91	101.82	49.75	99.5
	LVA 25%	152.51	305.02	129.14	258.28
	LVA 40%	232.99	465.98	240.59	481.18
	PVA 25%	228.78	457.56	147.24	294.48
	PVA 40%	262.12	524.24	219.06	438.12
<i>Eleusine indica</i>	LVA 0%	66.31	132.62	57.49	114.98
	LVA 25%	293.78	587.56	242.84	485.68
	LVA 40%	504.59	1009.18	730.03	1460.06
	PVA 0%	269.88	539.76	237.83	475.66
	PVA 25%	522.59	1045.18	398.74	797.48
	PVA 40%	568.81	1137.62	521.66	1043.32

p.c. = Produto comercial. Dados em fase de publicação (Pontes Jr., V.B., 2022).

Os resultados da análise de correlação pontuam que a MO é determinante na sorção e eficiência de controle do diuron. O conhecimento deste atributo é fundamental no momento de recomendação de doses seguras deste herbicida, do ponto de vista agrônomo e ambiental.

2.6.CONCLUSÕES

A maior sorção e menor dessorção do diuron ocorreram nos solos condicionados com maiores concentrações de esterco bovino.

A análise de correlação entre os atributos dos substratos indicou que a MO foi a característica que mais contribuiu com a sorção do diuron aos coloides dos solos.

Existe correlação significativa acima de 90%, entre os coeficientes de sorção com as doses do diuron que controlam as plantas daninhas.

É possível recomendar doses do diuron, a serem aplicadas em diferentes solos, utilizando os valores de K_f determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. Contudo, é necessário a ampliação da base de dados para ajuste de um modelo matemático.

2.7.REFERÊNCIAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolucao. RDC N° 4**. Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Diário Oficial da União, Seção 1: Brasília, DF, Brasil, 2012.p. 40-46.
- ALMEIDA, C. S.; MENDES, K. F.; JUNQUEIRA, L. V.; ALONSO, F. G.; CHITOLINA, G. M.; TORNISIELO, V. L. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. **Planta Daninha**, v. 38, p. 1-14, 2020.
- AMIM, R. T.; FREITAS, S. P.; FREITAS, I. D. J.; GRAVINA, G. A.; PAES, H. M. F. Controle de plantas daninhas pelo indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas. **Planta Daninha**, v. 32, p. 791-800, 2014.
- ARMANIOUS, A.; AEPPLI, M.; SANDER, M. Dissolved organic matter adsorption to model surfaces: adlayer formation, properties, and dynamics at the nanoscale. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 16, p. 9420-9429, 2014.
- BARRIUSO, E.; LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C.; DOWDY, R. H. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 6, p. 1632-1638, 1994.
- BENOIT, P.; MADRIGAL, I.; PRESTON, C. M.; CHENU, C.; BARRIUSO, E. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 2, p. 178-189, 2008.
- CARACCIOLO, A. B.; GIULIANO, G.; GRENNI, P.; GUZZELLA, L.; POZZONI, F.; BOTTONI, P.; FUNARI, E. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 3, p. 525-534, 2005.
- CASTILLO, M. A.; FELIS, N.; ARAGÓN, P.; CUESTA, G.; SABATER, C. Biodegradation of the herbicide diuron by streptomycetes isolated from soil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 58, n. 3-4, p. 196-202, 2006.
- CHEMICALIZE- Instant Cheminformatics Solutions. **Diuron**. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation>>. Acesso em: 1 jun 2022.
- DE OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, Brasil: Omnipax, 2011.
- DOS SANTOS, J. F.; DE OLIVEIRA, A. P.; ALVES, A. U.; DE BRITO, C. H.; DORNELAS, C. S.; NÓBREGA, J. P. Produção de batata-doce adubada com esterco bovino em solo com baixo teor de matéria orgânica. **Horticultura Brasileira**, v. 24, n. 1, p. 103-106, 2006.
- EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 3, p. 1005-1012, 2006.

GAONKAR, O. D.; NAMBI, I. M.; GOVINDARAJAN, S. K. SURESH KUMAR. Soil organic amendments: impacts on sorption of organophosphate pesticides on an alluvial soil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 2, p. 566-578, 2019.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, E. D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surfaces areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 0, p. 3973-3993, 1960.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos**, 1990. 430p.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial **Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaio Químicos - Doq-Cgcre-008.**, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 11/10/21

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V. L. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 41, n. 5, p. 605-621, 2006.

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

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

LOUCHART, X.; VOLTZ, M.; ANDRIEUX, P. Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement. **Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes**, v. 331, n. 7, p. 475-481, 2000.

MALLAWATANTRI, A. P.; MULLA, D. J. Herbicide adsorption and organic carbon contents on adjacent low-input versus conventional farms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, n. 4, p. 546-551, 1992.

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

MAPA. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Agrofit - Sistemas de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em:

<http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 05 de agosto de 2021.

MANSANO, A.; MOREIRA, R.; PIEROZZI, M.; OLIVEIRA, THIESSA.; VIEIRA, E.; ROCHA, O.; REGALI-SELEGHIM, M. Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *Paramecium caudatum*: The use of protozoan in ecotoxicology. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 160–172, 2016.

OECD – Organisation for Economic Co-Operation and Development. **Adsorption – desorption using a batch equilibrium method**. Paris: OECD, 2000. 44 p. (OECD, 106).

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

PETTER, F. A.; FERREIRA, T. S.; SINHORIN, A. P.; LIMA, L. B. D.; MORAIS, L. A. D.; PACHECO, L. P. Sorção e dessorção de diuron em latossolo sob a aplicação de biochar. **Bragantia**, v. 75, p. 487-496, 2016.

RAN, Y.; SUN, K.; YANG, Y.; XING, B.; ZENG, E. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 11, p. 3952-3958, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

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, p. 231-238, 2013.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de Herbicidas**. 7.ed. Londrina, Ed. Autores, 2018. 764 p .

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196–203, 2016.

RONQUIM, Carlos C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Territorial-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2010.

SHARMA, P.; GANDHI, S.; CHOPRA, A.; SEKAR, N.; RAMAN SURI, C. Fluoroimmunoassay based on suppression of fluorescence self-quenching for ultra-sensitive detection of herbicide diuron. **Analytica Chimica Acta**, v. 676, n. 1–2, p. 87–92, 2010.

SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, p. 178-179, 2007.

TANTARAWONGSA, P.; KETROT, D. Adsorption of Herbicide Diuron in Pineapple-Growing Soils of Eastern Thailand. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, n. 1, 2020

TEJADA, M.; MORILLO, E.; GÓMEZ, I.; MADRID, F.; UNDABEYTIA, T. Effect of controlled release formulations of diuron and alachlor herbicides on the biochemical activity of agricultural soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 334–347, 2017.

WANG, P.; KELLER, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1448-1456, 2009.

ZANDONADI, D. B.; SANTOS, M. P.; MEDICI, L. O.; SILVA, J. Ação da matéria orgânica e suas frações sobre a fisiologia de hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v. 32, p. 14-20, 2014.

3. CAPÍTULO 2. LIXIVIAÇÃO DO DIURON EM DOIS SOLOS CONDICIONADOS COM ESTERCO BOVINO

3.1.RESUMO

A mobilidade do diuron no solo é dependente das interações entre seus coloides e a molécula do herbicida. O potencial de lixiviação do diuron foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência no perfil de um Latossolo Vermelho Amarelo e de um Argissolo Vermelho Amarelo, com diferentes teores de matéria orgânica. A faixa de porcentagem de recuperação obtida foi de 86,6 até 119,3%, com proximidade dos dados (desvio padrão relativo) na faixa de 0,25 até 9,71 %. A análise cromatográfica mostrou que as maiores concentrações do diuron foram retidas na parte superior do solo, evidenciando maior sorção do herbicida, principalmente nos solos com maior adição de esterco bovino. Conclui-se que a adição de esterco bovino diminuiu a lixiviação do diuron nos solos avaliados, sendo que as maiores concentrações desse herbicida foram detectadas nos solos com adição de 40% deste composto, na profundidade de 0-5 cm.

Palavras-chave: CLAE. Herbicida. Mobilidade no solo. Impacto ambiental.

3.2.ABSTRACT

The mobility of diuron in soil is dependent on interactions between its colloids and the herbicide molecule. The diuron leaching potential was quantified by high performance liquid chromatography in the profile of a Latossolo Vermelho-Amarelo and a Argisolo Vermelho Amarelo. The range of percentage recovery (%R) obtained was from 86.6 to 119.3%, with data proximity (relative standard deviation) in the range of 0.25 to 9.71%. The chromatographic analysis showed that the highest concentrations of diuron were retained in the upper part of the soil, evidencing greater sorption of the herbicide, especially in soils with greater addition of cattle manure. It was concluded that the addition of cattle manure reduced the leaching of diuron in the evaluated soils, and the highest concentrations of this herbicide were detected in soils with the addition of 40% of this compound, at a depth of 0-5 cm.

Key-words: HPLC. Herbicide. Soil mobility. Environmental impact.

3.3.INTRODUÇÃO

Os cultivos atuais, principalmente os estabelecidos em grandes áreas de produção, necessitam da aplicação de herbicidas responsáveis por reduzir a competição das plantas daninhas pela água, luz e nutrientes com as culturas de interesse. Sua fácil aplicação em grandes áreas, eficiência de controle e baixo custo fazem dos herbicidas os mais utilizados no manejo da comunidade interferente, a qual impõem as plantas daninhas às plantas desejadas melhorando o rendimento das culturas (ROCHA., 2013; TEJADA et al., 2017). No entanto, o uso inadequado de herbicidas tem gerado preocupação devido à contaminação ambiental. Tal fato se traduz cada vez mais em achados de resíduos de pesticidas em corpos de água subterrâneos que são importantes fontes de água potável para consumo humano (BACIGALUPO e MERONI., 2007; HALL et al., 2015; RUBIO-BELLIDO; MORILLO; VILLAVERDE, 2016; SWARTJES., 2020).

O diuron (3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilureia) é um herbicida pré-emergente não iônico derivado da fenilureia, recomendado para o controle de gramíneas e dicotiledôneas nas culturas da: cana de açúcar, citros, abacaxi, mandioca, seringueira, cacau, algodão, pimenta do reino, trigo, milho, soja, eucalipto, café, etc (SILVA et al., 2007; MAPA, 2020). Este herbicida apresenta baixa solubilidade em água ($S_w = 42 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C), constante de dissociação ácida ($pK_a = 13,18$), coeficiente de partição octanol - água (K_{ow} de 589) e coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc} médio de 480 mL g^{-1}) (RODRIGUES; ALMEIDA, 2018; CHEMICALIZE, 2022).

Os herbicidas aplicados no solo são facilmente dissipados pelo escoamento superficial e lixiviação. O escoamento superficial é o movimento horizontal do herbicida à medida que é misturado com a água na superfície do solo, e a lixiviação é o movimento descendente da água e do herbicida através do perfil do solo. O processo de lixiviação pode ser influenciado por uma série de fatores físicos e químicos como a solubilidade do produto em água, sorção-dessorção (aos colóides do solo), degradação (química e biológica), composição do herbicida, condições ambientais, textura, estrutura, teor de matéria orgânica e pH do solo (SILVA et al., 2007; INOUE et al., 2014; MENDES et al., 2016; MUENDO et al., 2021).

Assim, a baixa capacidade de sorção dos argilominerais presentes nos solos de regiões tropicais úmidas torna necessária a incorporação de matéria orgânica, como o esterco bovino. Este composto tem características de melhorar o processo de sorção de um herbicida aos colóides do solo. No caso, a sorção de moléculas hidrofóbicas seria maior com os colóides minerais devido aos resíduos orgânicos na superfície do solo, os quais aumentariam a

capacidade de troca de cátions (CTC) do substrato com um aumento do tempo de dessorção do herbicida. Desta forma, menores quantidades da molécula aplicada retornaria à solução do solo diminuindo o processo de lixiviação e gerando mudanças na mobilidade do herbicida (CHRISTOFFOLETI., 2009; OLIVEIRA; MAGNO., 2011; FERNÁNDEZ et al., 2015).

Portanto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a lixiviação do diuron em dois solos brasileiros com diferentes atributos, alterados por esterco bovino. O método de Extração Sólido Líquido (ESL) foi utilizado para recuperar o herbicida do solo o qual foi quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

3.4.MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de dois solos, foram coletadas em área sem histórico de utilização de herbicidas, na camada de 0-20 cm do perfil de duas localidades na cidade de Viçosa, MG. As amostras coletadas foram peneiradas e acondicionados em caixas com volume de 150 L e incubados com esterco bovino, curtido e peneirado, por um período de 30 dias, com as seguintes proporções solo/esterco (v/v): 1:0, 0,75:0,25 e 0,6:0,4. Essas proporções foram feitas com os dois solos iniciais, totalizando seis tipos de solos. Depois do período de incubação as amostras foram secas ao ar, peneiradas em peneira com malha de 5 mm e em seguida enviadas ao laboratório para serem caracterizados química e fisicamente (Tabela 1).

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e de um Argisolo Vermelho Amarelo (PVA).

Fonte: Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo, Tecidos Vegetais e Fertilizantes da Universidade Federal de Viçosa; MO = matéria orgânica, pH = potencial hidrogeniônico, P = fosforo,

Solos	Solo:Estерco	MO	pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	Areia	Silte	Argila	Textura solo
% esterco	(v:v)	%	(H ₂ O)	mg/dm ⁻³	mg/dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	%	%	%	
										(kg/kg)	(kg/kg)	(kg/kg)	
LVA 0%	1:0	0,66	4,88	1,0	4	0,27	0,66	0,00	2,3	25,7	3,2	71	Muito argilosa
LVA 25%	0,75:0,25	4,08	6,43	47,5	783	4,15	2,15	0,00	1,1	33,1	2,5	64,3	Muito argilosa
LVA 40%	0,60:0,40	5,27	6,84	87,6	1.228	5,70	3,08	0,00	0,5	32,2	12,7	55,1	Argiloso
PVA 0%	1:0	1,71	5,51	1,7	103	1,95	0,59	0,00	2,9	45,1	6,4	48,5	Argilo arenosa
PVA 25%	0,75:0,25	4,08	6,41	62,4	930	4,74	2,46	0,00	1,8	45,8	7,7	46,4	Argilo arenosa
PVA 40%	0,60:0,40	5,53	6,75	113,7	1.308	6,02	3,30	0,00	1,1	43,2	7,7	49	Argilo arenosa

K⁺ = íon potássio, Ca²⁺ = íon cálcio, Mg²⁺ = íon magnésio, Al³⁺ = íon alumínio.

Colunas de PVC de 10 cm de diâmetro e 45 cm de comprimento, segmentadas a cada 5 cm, foram preenchidas com os materiais de solo. O delineamento experimental foi em esquema fatorial 6 x 9 com três repetições (seis materiais dos solos e nove profundidades) e três testemunhas para cada parcela. As colunas foram preenchidas com os seis solos alterados com esterco bovino (LVA 0%, LVA 25%, LVA 40%, PVA 0%, PVA 25% e PVA 40%) e as subparcelas foram os diferentes segmentos da coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, e 40-45 cm).

As paredes interiores das colunas foram previamente parafinadas no seu interior para evitar o escorrimento lateral da água e melhorar a lixiviação do herbicida diuron nos materiais de solo. Todas as colunas foram marcadas a cada 5 cm de distância até 45 cm de profundidade. Na base inferior da coluna foi colocada um papel filtro para evitar a perda do solo. Cada coluna foi preenchida com 4 kg de solo aproximadamente e depois foram saturadas com água de baixo para cima, para eliminar as bolhas de ar presas nos poros. As colunas foram colocadas dentro de um recipiente de água (caixa d'água) até 80% da altura do cilindro por um período de 18 horas. Posteriormente, as colunas foram deixadas em repouso por um período de 72 horas até que o excesso de água fosse completamente drenado. Na parte superior das colunas foi realizada a aplicação do diuron em dose comercial de 2400 g i.a ha⁻¹, utilizando apenas um pulverizador pressurizado a CO₂ equipado com duas pontas TTI 11002, espaçados por 0,5 m, mantidos a pressão de 200 Kpa e volume de calda de 170 L ha⁻¹.

Em seguida, foram feitas simulações de chuvas com aplicação de lâmina de 60 mm na parte superior das colunas. O volume de precipitação desejado foi aferido por um pluviômetro anexado na lateral das colunas. Após isso, as colunas foram deixadas em posição vertical por um período de 48 horas para infiltração da água no solo. Posteriormente, as colunas foram colocadas em posição horizontal e seccionadas a cada 5cm desde o topo até os 45cm de profundidade totalizando nove seções por coluna. Cada seção foi levada para sacolas plásticas onde as amostras foram revolvidas com as mãos para uma melhor homogeneização e deixadas na casa de vegetação da UFV até secagem. Em seguida, cada profundidade foi macerada, peneirada em malha de 2,0 mm e transferidas em vasos marcados com as diferentes profundidades em triplicata, totalizando 162 vasos que foram levados a um freezer para conservação do herbicida e posterior extração sólido líquido (ESL) e análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Método de extração

A extração do diuron em solos alterados com esterco bovino foi desenvolvida na Universidade Federal de Viçosa (UFV) (Viçosa, MG, Brasil) pela metodologia descrita por Kasozi et al., (2010). Para isso, 5 g de solo seco foram pesados e colocados em tubos de centrifuga de polipropileno em triplicata. Em seguida 10 mL de metanol (CH_3OH) foram adicionados a cada tubo. Posteriormente as amostras foram vedadas e colocadas em agitação vertical a uma temperatura de $(27 \pm 2^\circ\text{C})$ por 3 h seguido de uma centrifugação a 3000 rpm por 7 min para a separação do sobrenadante e precipitado. O sobrenadante foi removido com pipeta volumétrica e filtrado em filtro Milipore com membrana de PTFE de $0,45 \mu\text{m}$ e colocado em um frasco para posterior análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Condições cromatográficas

A determinação quantitativa do diuron foi realizada em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), (modelo Shimadzu LC 20AT, Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD-M20A, Shimadzu, Japão), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., $5 \mu\text{m}$ de tamanho de partícula). As condições da análise cromatográfica foram fase móvel água e acetonitrila 50:50 (v/v), fluxo de $1,12 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, comprimento de onda de 254 nm e temperatura de coluna de 30°C .

Validação do método analítico

Para demonstrar que o método analítico é confiável, exato e preciso, deve ser realizada uma avaliação chamada validação (Ribani et al., 2004). A validação do método de quantificação, seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão e precisão do diuron nas amostras de solos foi realizada segundo as recomendações da OECD (2000) (INMETRO, 2016).

No estudo de seletividade foi realizada a comparação dos cromatogramas insetos de herbicida e fortificados com diuron na concentração de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, para observar se o tempo de retenção do herbicida não foi alterado pela matriz do solo presente.

No método de calibração externa foi necessário desenvolver curvas analíticas em triplicata com concentrações de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$; $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$; $0,375 \text{ mg kg}^{-1}$; $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$; $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$; $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a identificação comparando o tempo de retenção da

amostra com o padrão analítico do diuron e da quantificação utilizando a equação de linha reta:

$$y = mx + b \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

y = resposta medida (sinal instrumental como absorbância)

m = coeficiente angular (inclinação da curva analítica)

x = concentração

b = coeficiente linear (interseção com o eixo y , quando $x = 0$)

O LD e LQ baseados em parâmetros da curva analítica foram determinados pelas seguintes equações:

$$LD = \frac{(3,3)(s)}{S} \text{ (Equação 2)}$$

$$LQ = \frac{(10)(s)}{S} \text{ (Equação 3)}$$

Em que:

s = desvio padrão dos brancos

S = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

A exatidão foi avaliada numericamente por meio da tendência/recuperação para cada amostra fortificando os 6 solos com concentrações (baixa $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, média $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e alta $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) pela seguinte equação:

$$\left(\frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \right) * 100 = \% \text{ recuperação (Equação 4)}$$

Em que:

Valor observado = média das triplicatas da concentração (x) isolada da equação da reta

Valor esperado = dose aplicada

A precisão foi determinada avaliando-se a repetibilidade, usualmente expressada pelo desvio padrão e coeficiente de variação pela seguinte equação:

$$CV = DPR = \left(\frac{DP}{CMD} \right) * 100 \text{ (Equação 5)}$$

Em que:

CV = coeficiente de variação

DPR = desvio padrão relativo

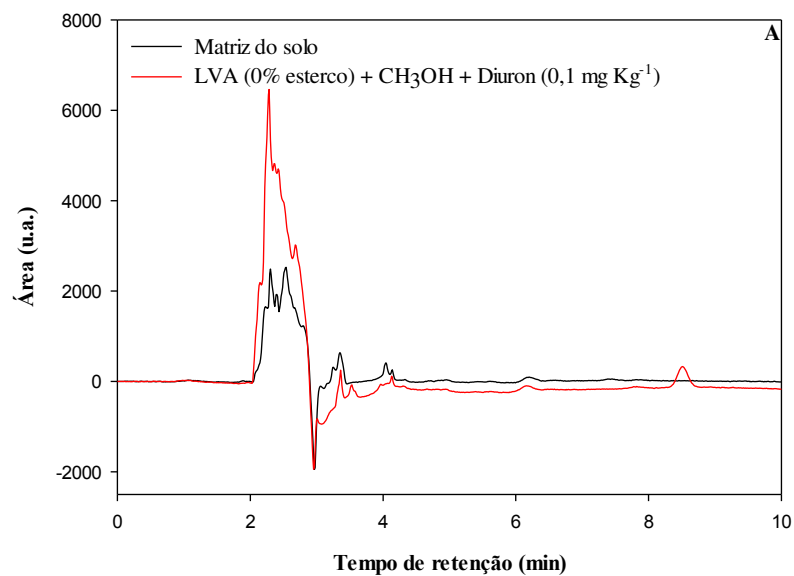
DP = desvio padrão

CMD = concentração média determinada

3.5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação do método cromatográfico

Na Figura 1 observam-se os cromatogramas sobrepostos da matriz do solo sem herbicida e com aplicação do diuron na concentração de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. O tempo de retenção (t_R) do diuron foi de 8,5 min (Figuras 1 e 2) e não foi observada interferência por parte da matriz do solo com os picos do herbicida nesse tempo, demonstrando que o método é seletivo.



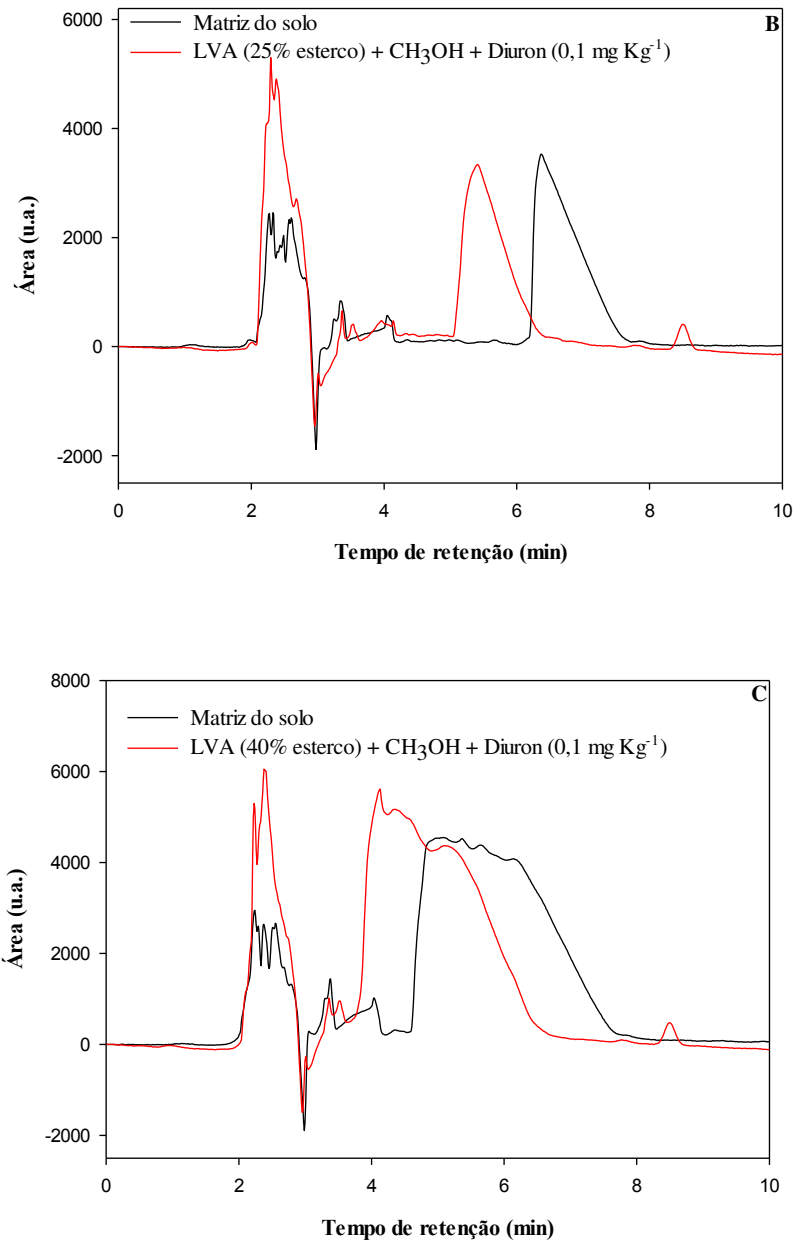
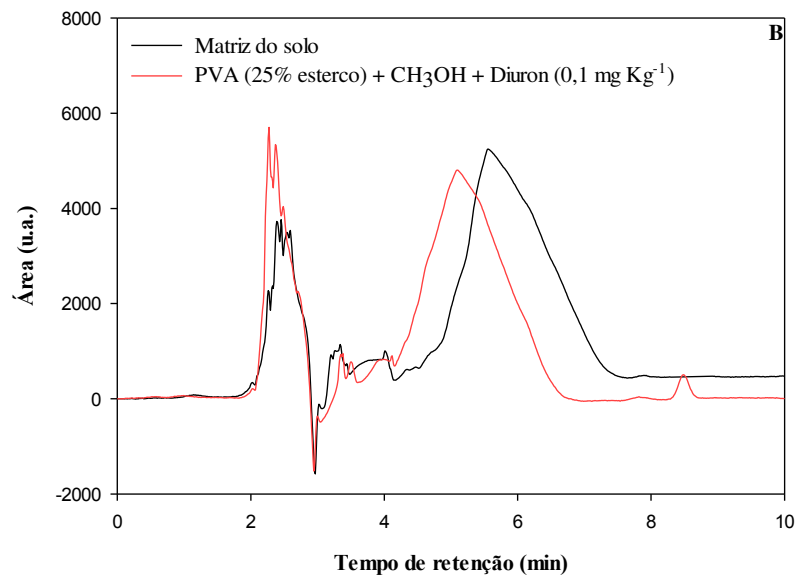
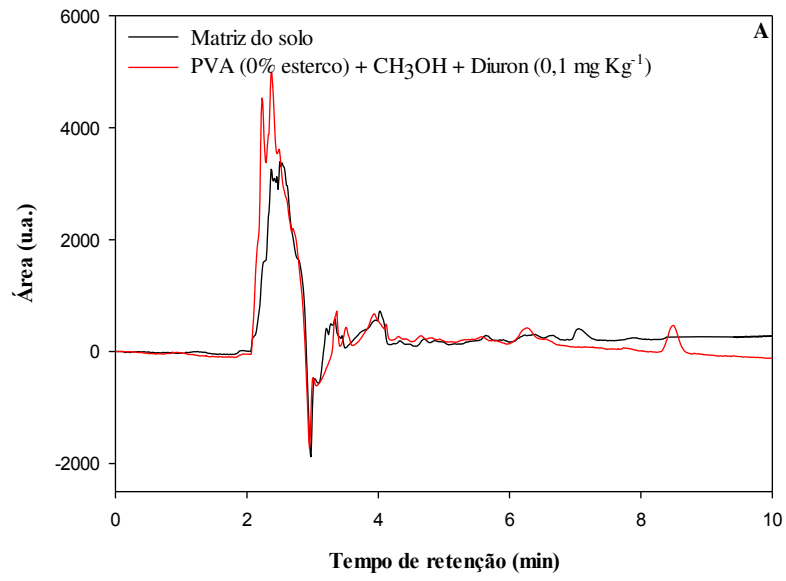


Figura 1. Cromatograma dos Latossolos Vermelho-Amarelos com teores de esterco (A) 0%, (B) 25% e (C) 40%, fortificados com diuron (0,1 mg kg⁻¹), (t_R) de 8,5 min.



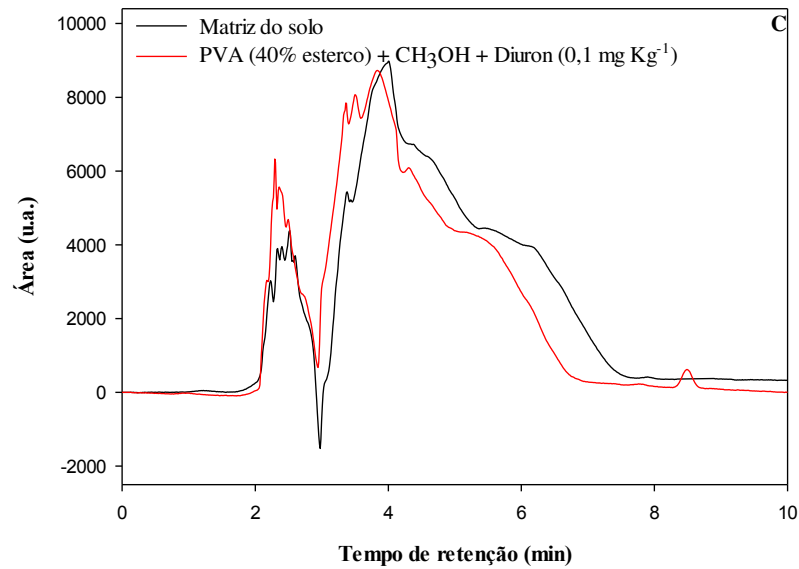
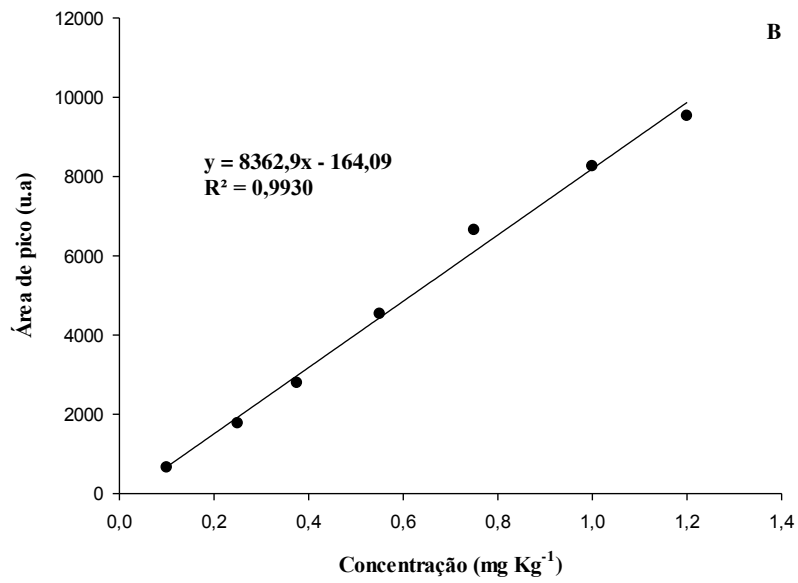
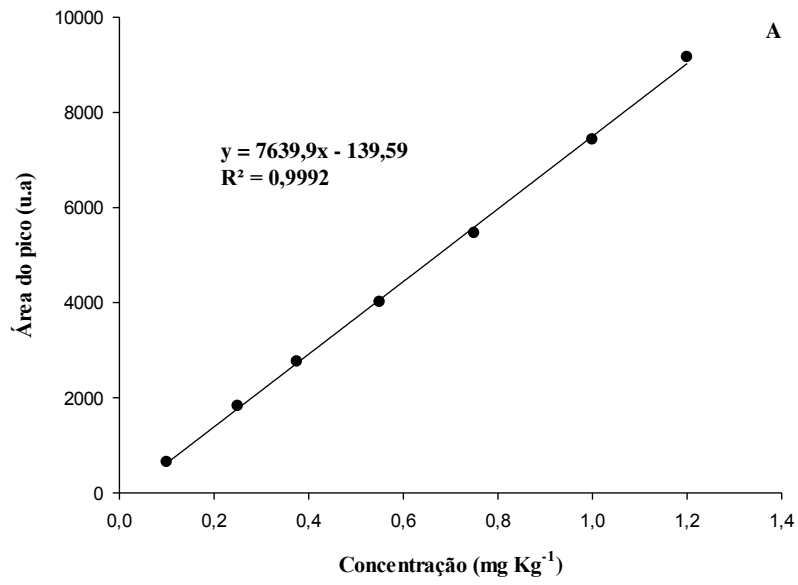


Figura 2. Cromatograma dos Argisolos Vermelho-Amarelos com teores de esterco (A) 0%, (B) 25% e (C) 40%, fortificados com diuron ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$), (t_R) de 8,5 min.

A linearidade apresentou uma faixa de trabalho de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ até $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de diuron com adição de metanol como solução extratora. Os coeficientes de determinação (R^2) para cada solo alterado com esterco bovino foram de: 0,9992 (LVA 0%), 0,9930 (LVA 25%) e 0,9990 (LVA 40%) (Figura 3A, B e C), e de 0,9993 (PVA 0%), 0,9990 (PVA 25%) e 0,9993 (PVA 40%) (Figura 4A, B e C). Os coeficientes de determinação para cada solo apresentaram um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão devido ao fato que estão acima de 0,999 e 0,99 segundo as recomendações de ANVISA (2012), INMETRO (2016) e Ribani et al., (2004).



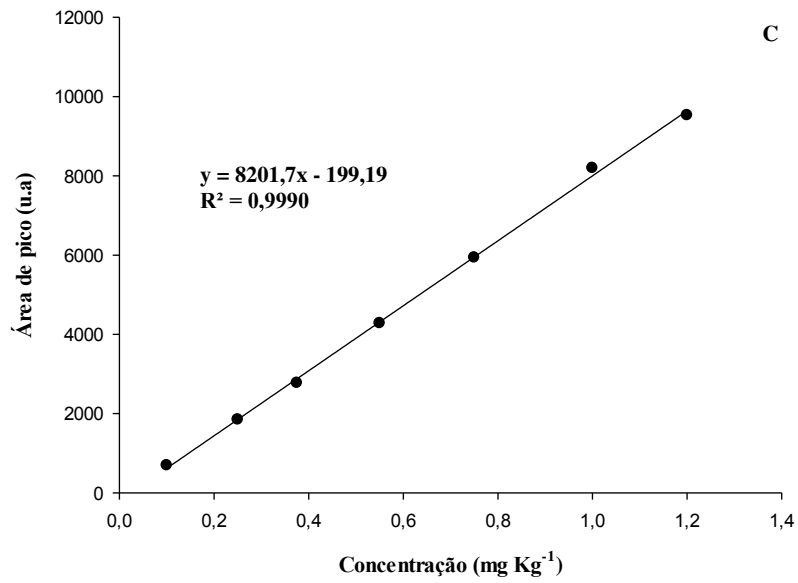
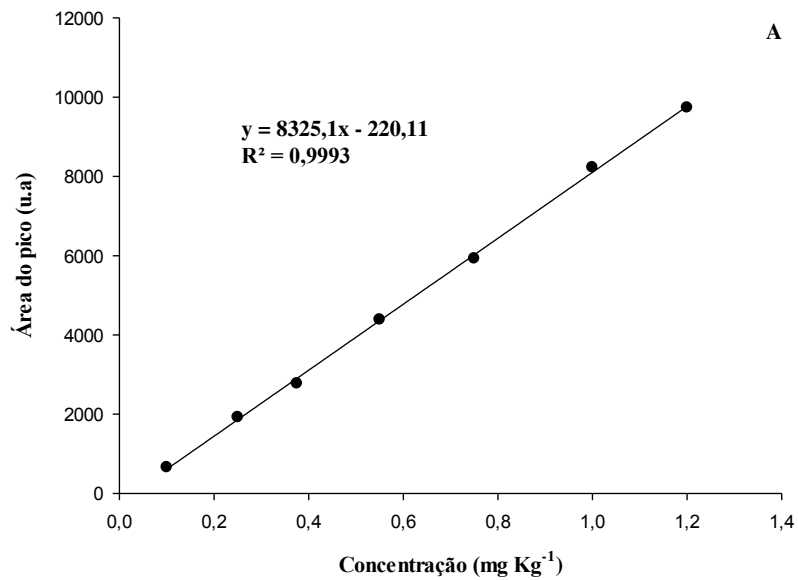


Figura 3. Curva analítica do diuron + metanol, obtida por cromatografia líquida de alta eficiência no LVA com 0% (A), LVA 25% (B) e LVA 40% (C) de adição de esterco, respectivamente.



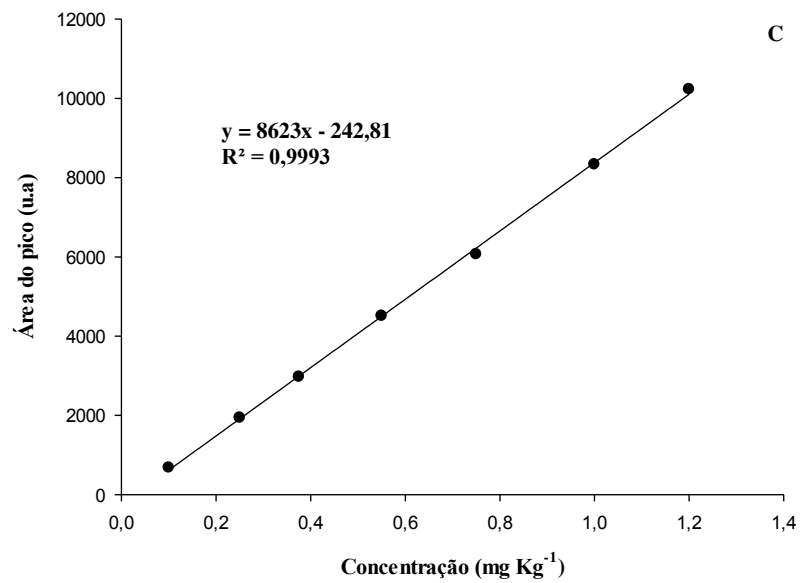
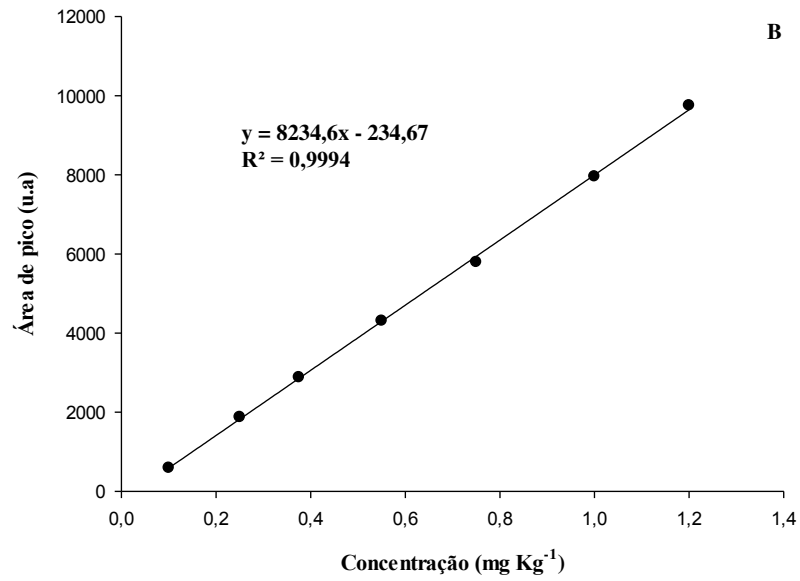


Figura 4. Curva analítica do diuron + metanol, obtida por cromatografia líquida de alta eficiência no PVA com 0% (A), PVA 25% (B) e PVA 40% (C) de adição de esterco, respectivamente.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica a qual é estaticamente mais confiável (RIBANI et al.,2004). Os valores do LD e LQ nos seis solos alterados com esterco bovino se encontram na Tabela 2. O LVA 40% de adição de esterco foi o solo no qual foi observado o menor desvio padrão (20). Tal valor refere-se a uma menor dispersão dos dados de absorbância.

Tabela 2. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do diuron + metanol da curva analítica.

Solo	S	DP	LD	LQ
% esterco			(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
LVA 0%	7639,9	52	0,022	0,068
LVA 25%	8362,9	71	0,028	0,085
LVA 40%	8201,7	20	0,008	0,024
PVA 0%	8325,1	39	0,015	0,047
PVA 25%	8234,6	72	0,029	0,088
PVA 40%	8623	31	0,012	0,036

Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA); Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA). S = inclinação da curva analítica. DP = desvio padrão.

Os dados da exatidão estão descritos na Tabela 3. Observa-se uma faixa na porcentagem de recuperação (%R) de 86,6 até 119,3% sendo valores aceitáveis para análises na recuperação de resíduos onde os intervalos geralmente recomendados estão entre 70 e 120% (RIBANI et al.,2004).

Tabela 3. Dose aplicada, dose recuperada e porcentagens de recuperação (%R) do diuron utilizando-se o método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) nos seis solos alterados com esterco bovino.

Solo % esterco	Dose aplicada (mg kg ⁻¹)	Dose recuperada (mg kg ⁻¹)	% R
LVA 0%	0,1	0,1087	108,7
	0,5	0,5475	109,5
	1,2	1,1733	97,7
LVA 25%	0,1	0,1031	103,2
	0,5	0,5801	116,0
	1,2	1,0386	86,6
LVA 40%	0,1	0,1160	116,0
	0,5	0,5445	108,9
	1,2	1,0766	89,7
PVA 0%	0,1	0,1137	113,7
	0,5	0,5567	111,3
	1,2	1,05	87,5
PVA 25%	0,1	0,1193	119,3
	0,5	0,5475	109,5
	1,2	1,0699	89,1
PVA 40%	0,1	0,1123	112,7
	0,5	0,5101	111,3
	1,2	1,0230	87,5

Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA); Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Os dados de precisão dos seis solos alterados com esterco bovino se encontram na Tabela 4 expressos em termos de repetitividade. A proximidade dos dados foi avaliada pelo desvio padrão relativo (%DPRr) o qual está na faixa de 0,25 até 9,71 % sendo um método preciso devido ao fato de que as porcentagens são menores que 20%. Este é um valor aceitável do coeficiente de variação (CV) na análise de resíduos de pesticidas (AMARANTE et al.,2001; RIBANI et al.,2004).

Tabela 4. Dose aplicada, dose recuperada, desvio padrão (DP) e porcentagens do desvio padrão relativo (%DPRr) do diuron utilizando-se o método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) nos seis solos alterados com esterco bovino.

Solo % esterco	Dose aplicada (mg kg ⁻¹)	Dose recuperada (mg kg ⁻¹)	DP	%DPRr
LVA 0%	0,1	0,1087	0,0059	5,42
	0,5	0,5475	0,0039	0,71
	1,2	1,1733	0,1140	9,71
LVA 25%	0,1	0,1031	0,0018	1,77
	0,5	0,5801	0,0293	5,06
	1,2	1,0386	0,0057	0,55
LVA 40%	0,1	0,1160	0,0035	3,06
	0,5	0,5445	0,0069	1,28
	1,2	1,0766	0,0154	1,43
PVA 0%	0,1	0,1137	0,0018	1,66
	0,5	0,5567	0,0300	5,39
	1,2	1,05	0,0056	0,53
PVA 25%	0,1	0,1193	0,0030	2,59
	0,5	0,5475	0,0035	0,65
	1,2	1,0699	0,0027	0,25
PVA 40%	0,1	0,1123	0,0042	3,74
	0,5	0,5101	0,0175	3,43
	1,2	1,0230	0,0093	0,91

Lixiviação do diuron

Para evitar perdas de herbicidas por lixiviação em solos pobres em matéria orgânica, é necessário adicionar resíduos orgânicos responsáveis por aumentar a sorção do herbicida com o solo, diminuindo sua lixiviação (GONÇALVES et al. 2012). Tal fato é comprovado com uma maior sorção do diuron em solos com maior teor de matéria orgânica (Rocha et al., 2013).

Tabela 5. Concentração de diuron mg kg^{-1} determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) nos seis solos tratados com diuron e alterados com esterco bovino, coletados em diferentes profundidades em colunas de solo e precipitados com simulação de chuva de 60 mm.

Profundidade (cm)	Solo (% de esterco)					
	LVA 0%	LVA 25%	LVA 40%	PVA 0%	PVA 25%	PVA 40%
	Concentração mg kg^{-1}					
0 - 5	0,4351	0,3898	0,7084	0,6138	0,6539	0,8015
5 - 10	NQ	NQ	ND	NQ	ND	NQ
10 - 15	NQ	NQ	ND	ND	ND	ND
15 - 20	NQ	NQ	ND	ND	ND	ND
20 - 25	ND	NQ	ND	ND	ND	ND
25 - 30	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND
30 - 35	ND	NQ	ND	ND	ND	ND
35 - 40	NQ	NQ	NQ	ND	ND	NQ
40 - 45	NQ	ND	NQ	ND	ND	ND

ND= Não detectado, NQ= Não quantificado

A análise cromatográfica mostrou que as maiores concentrações de diuron foram retidas na parte superior do solo 0-5 cm. Os solos que apresentaram maior adição de esterco bovino (40%) geraram maior sorção do herbicida aos coloides do solo devido a interação hidrofóbica do herbicida com a matéria orgânica (INOUE et al., 2008). Por outro lado, as concentrações não quantificadas (NQ) estão abaixo do limite de quantificação informado na Tabela 2. As concentrações de diuron não detectadas (ND) referem-se ao fato de não haver

áreas com a presença do herbicida no cromatograma nas profundidades onde estão as abreviaturas ND.

Em outros trabalhos El-Nahhal et al. (2014), avaliaram a lixiviação do diuron em dois solos argilosos e um arenoso, relatando que apesar de observar maior retenção do herbicida na parte superficial do solo, este também foi encontrado em profundidades de 16-20 cm devido à menor concentração da MO no solo arenoso. Rocha et al. (2013) avaliou quatro solos com diferentes atributos, Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA). Os autores observaram maior retenção do herbicida na camada de 0-10 cm nos solos que continham maior teor de MO (LVA, LVAh e LA), além de movimentação do herbicida através do perfil do solo no LV devido a sua textura arenosa. Esses trabalhos relatam um comportamento semelhante do herbicida em solos com texturas argilosas que, juntamente com o teor de MO, geram uma maior retenção do herbicida como ocorreu no LVA. Por outro lado, o PVA é um solo argiloso-arenoso onde as probabilidades de lixiviação do herbicida podem ser maiores em relação ao LVA. A adição de esterco bovino no PVA aumentou a sorção do herbicida aos colóides do solo e não foram encontradas concentrações do mesmo em profundidades superiores a 5 cm.

Relatos de outros trabalhos indicam que esse comportamento do diuron pode dever-se às diferenças na fração argila, que possui cargas negativas, o que gera sorção nos herbicidas. Também, ao teor de MO encontrado na superfície, encarregado de absorver a maior quantidade de herbicidas orgânicos mitigando a lixiviação, sobretudo em solos arenosos, e o pH do solo que afeta a solubilidade dos herbicidas na solução do solo. É importante levar em consideração que o efeito do pH em herbicidas iônicos é de maior intensidade, pois eles podem permanecer na sua forma dissociada ou molecular. Por outro lado, pode acontecer com o diuron, que é um herbicida não-iônico. Neste caso o efeito do pH no diuron ocorre com menor intensidade devido à sua capacidade de dissociação eletrolítica ($pK_a = 13,18$) em relação ao pH do meio permanecendo em sua forma molecular na solução do solo. Desta forma, uma alteração no pH do solo pode aumentar a sorção deste herbicida aos complexos argilominerais e material orgânico (SILVA et al., 2007; ROCHA et al., 2013; PETTER et al., 2016; CHAGAS et al., 2019; CHEMICALIZE, 2022).

3.6.CONCLUSÕES

A adição de esterco bovino diminuiu a lixiviação do diuron nos solos estudados, com maior concentração do herbicida nas profundidades de 0-5 cm.

A maior concentração do diuron foi encontrada nos solos com adição de 40% de esterco bovino, na profundidade de 0-5 cm.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência evidenciou que o herbicida movimentou até a profundidade de 45 cm. Contudo, a partir de 5 cm, as concentrações do diuron estavam abaixo dos limites de quantificação do aparelho, que foi de 0,024 mg kg⁻¹.

3.7.REFERÊNCIAS

AMARANTE JR, O. D; CALDAS, E. P. A; BRITO, N. M., SANTOS, T. D; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Cad. Pesq**, v. 12, n. 1/2, p. 116-31, 2001.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolucao. RDC N° 4**. Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Diário Oficial da União, Seção 1: Brasília, DF, Brasil, 2012.p. 40-46.

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 of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

CHAGAS, P. S. F. D.; SOUZA, M. D. F.; DOMBROSKI, J. L. D.; JUNIOR, R. S. D. O.; NUNES, G. H. D. S.; PEREIRA, G. A. M.; SILVA, D. V. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

CHEMICALIZE- Instant Cheminformatics Solutions. **Diuron**. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation>>. Acesso em: 1 jun 2022.

CHRISTOFFOLETI, P. J., LÓPEZ-OVEJERO, R. F., DAMIN, V., CARVALHO, S. J. P., NICOLAI, M. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. **Piracicaba: CP**, v. 2, p. 72, 2009.

EL-NAHHAL, Y.; ABADSA, M.; AFFIFI, S. Leaching potential of diuron and linuron in Gaza soils. **American Journal of Plant Sciences**, v. 5, n. 26, p. 4040, 2014.

FERNÁNDEZ-BAYO, J. D.; NOGALES, R.; ROMERO, E. (2015). Winery vermicomposts to control the leaching of diuron, imidacloprid and their metabolites: Role of dissolved organic carbon content. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 3, p. 190-200, 2015.

GONÇALVES, M. S; SAMPAIO, S. C; COELHO, S. R., SUSZEK, F. L; CORDOVIL, C. M. Atrazine bound residues formation and dissipation in subtropical soil under swine wastewater application. **Engenharia Agrícola**, v. 32, p. 1156-1164, 2012.

HALL, K. E., RAY, C., KI, S. J., SPOKAS, K. A., & KOSKINEN, W. C. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 227-234, 2015.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial **Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaios Químicos - Doq-Cgcre-008.**, 2016. Disponível em:http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf.

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

INOUE, M. H., POSSAMAI, A. C. S., MENDES, K. F., BEN, R., DE MATOS, A. K. A., DOS SANTOS, E. G. Potential of leaching of herbicide used in sugar cane in soils contrasting. **Bioscience Journal**, v. 30, n. Supplement 2, p. 659-665, 2014.

KASOZI, G. N; NKEDI-KIZZA, P; AGYIN-BIRIKORANG, S; ZIMMERMAN, A. R. Characterization of adsorption and degradation of diuron in carbonatic and noncarbonatic soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1055-1061, 2010.

MAPA. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Agrofit - Sistemas de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 25 de janeiro de 2021.

MENDES, K. F; DOS REIS, M. R; DE JESUS PASSOS, A. B. R; INOUE, M. H; SILVA, A. A; SILVA, D. V. Determination of oxadiazon residues in the field treated soil with and without organic matter incorporated. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 3, p. 1-8, 2016.

MENDES, K. F., INOUE, M. H., GOULART, M. O., PIMPINATO, R. F., TORNISIELO, V. L. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 1-9, 2016.

MUENDO, B. M., SHIKUKU, V. O., GETENGA, Z. M., LALAH, J. O., WANDIGA, S. O., ROTHBALLER, M. Adsorption-desorption and leaching behavior of diuron on selected Kenyan agricultural soils. **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. e06073, 2021.

OECD – Organisation for Economic Co-Operation and Development. **Adsorption – desorption using a batch equilibrium method**. Paris: OECD, 2000. 44 p. (OECD, 106).

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

PETTER, F. A.; FERREIRA, T. S.; SINHORIN, A. P.; LIMA, L. B. D.; MORAIS, L. A. D.; PACHECO, L. P. Sorção e dessorção de diuron em Latossolo sob a aplicação de biochar. **Bragantia**, v. 75, p. 487-496, 2016.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

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, p. 231-238, 2013.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties.

Geoderma, v. 265, p. 196–203, 2016.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, p. 178-179, 2007.

SWARTJES, F. A., VAN DER AA, M. Measures to reduce pesticides leaching into groundwater-based drinking water resources: An appeal to national and local governments, water boards and farmers. **Science of The Total Environment**, v. 699, p. 134186, 2020.

TEJADA, M.; MORILLO, E.; GÓMEZ, I.; MADRID, F.; UNDABEYTIA, T. Effect of controlled release formulations of diuron and alachlor herbicides on the biochemical activity of agricultural soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 334–347, 2017.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstrou a importância de se compreender as interações da molécula do diuron com as propriedades do solo e a adição de composto orgânico em solos com baixos teores de matéria orgânica. Os dados obtidos nesta pesquisa permitem compreender a movimentação deste herbicida no perfil de um solo estando diretamente ligado a sua eficácia no controle das plantas daninhas.

A adição de esterco bovino no Latossolo Vermelho Amarelo e Argissolo Vermelho Amarelo modificou o teor da matéria orgânica nestes dois solos, além de refletir nos resultados dos experimentos de sorção, dessorção, lixiviação;

A correlação da matéria orgânica com os atributos do solo mostrou que o herbicida é fortemente sorvido pela matéria orgânica, sendo pouco dessorvido e lixiviado. Tal fato pode reduzir o risco de contaminação das águas subterrâneas por este composto.

Nesta pesquisa ficou evidenciado que a maior concentração do diuron em solos que não apresentaram adição de esterco bovino foi observada na camada superficial dos substratos, evidenciando sua pouca movimentação no perfil desses dois solos.

As isotermas e os coeficientes de sorção e dessorção foram fundamentais para prever a movimentação do herbicida, além da histerese confirmar que pouca quantidade do pesticida retornou à solução do solo. A cromatografia líquida de alta eficiência foi eficiente na quantificação do diuron.

Desta forma, a matéria orgânica foi um dos principais influenciadores, juntamente com os atributos do solo, na eficiência do diuron no controle das plantas daninhas conforme observado na correlação linear. Mais pesquisas são requeridas sobre o comportamento deste herbicida nas recomendações de doses seguras em diferentes solos.