

**LUCAS HERINGER BARCELLOS JÚNIOR**

**COMPORTAMENTO DO SULFENTRAZONE NOS HORIZONTES DO  
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E DO LATOSSOLO VERMELHO-  
AMARELO**

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

Orientador: Antonio Alberto da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

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

T

B242c  
2022

Barcellos Júnior, Lucas Heringer, 1994-  
Comportamento do sulfentrazone nos horizontes do argissolo  
vermelho-amarelo e do latossolo vermelho-amarelo / Lucas Heringer  
Barcellos Júnior. - Viçosa, MG, 2022.  
1 tese eletrônica (87 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.  
Orientador: Antônio Alberto da Silva.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento  
de Agronomia, 2022.  
Inclui bibliografia.  
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.154>  
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Solos - Poluição. 2. Solos - Adsorção. 3. Solos - Lixiviação.  
4. Herbicidas. 5. Águas subterrâneas. I. Silva, Antônio Alberto da,  
1950-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 628.168

**LUCAS HERINGER BARCELLOS JÚNIOR**

**COMPORTAMENTO DO SULFENTRAZONE NOS HORIZONTES DO  
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E DO LATOSSOLO VERMELHO-  
AMARELO**

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

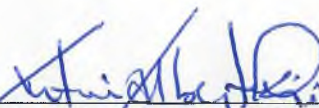
APROVADA: 22 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



---

Lucas Heringer Barcellos Júnior  
Autor



---

Antonio Alberto da Silva  
Orientador

Aos meus pais Lucas e Elenice,  
aos meus irmãos Priscila e Mateus e à minha  
namorada Nayara, pessoas que alegam a minha vida.

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, meu salvador e libertador, por me dar saúde, sabedoria e por estar ao meu lado renovando minhas forças e dando disposição todos os dias.

Aos meus pais, Lucas e Elenice, razão da minha vida, pela educação que me proporcionaram, por todo carinho e apoio e por sempre torcerem por minha vitória sem medir esforços para que isso acontecesse.

Aos meus irmãos Priscila e Mateus, por quem tenho muita admiração e carinho, imprescindíveis na minha vida.

À minha namorada Nayara, pelo companheirismo, amizade, força, ensinamentos e incentivo a não desanimar.

Ao meu avô Adélio, pelo o apoio, oração e demonstração de carinho.

Aos meus cunhados Ronan e Daniel e, a meus sogros, Darci e Maria José, por todo carinho e torcida para que a realização deste trabalho fosse possível. E por fazerem parte da minha família.

À Igreja Batista Memorial em Viçosa pelas orações, convívio e aprendizados nesse período.

Ao professor Antonio Alberto da Silva pela orientação, amizade, oportunidades, conselhos e confiança depositada em mim, e por não ter medido esforços para ajudar-me na garantia do bom andamento da pesquisa.

Aos membros da banca de qualificação: professor Adriano Jakelaitis, professora Renata Moreira, doutor Autieres Faria e doutor Gustavo Pereira pelos conselhos, correções e contribuições para este trabalho.

Aos membros da banca de defesa: professor José Barbosa, professora Maria Eliana, professor Aroldo Machado e doutor Alexandre Ferreira pelos conselhos, correções e contribuições para este trabalho.

Aos amigos, professores e técnicos de laboratório integrantes do grupo de pesquisa Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD), pela amizade e auxílio nos trabalhos desenvolvidos nesta pesquisa.

Aos amigos Adalin Aguiar e Elisa Maria por toda ajuda na condução e discussão dos experimentos.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Centro de Ciências Agrárias e ao Departamento de Agronomia pela infraestrutura disponibilizada para a condução dos experimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudo.

A todos os meus familiares, pelo incentivo.

A todos que torceram por minha vitória, muito obrigado!

“O temor do Senhor é o princípio da sabedoria,  
mas os loucos desprezam a sabedoria e o ensino”  
(**BÍBLIA**, Provérbios, 1:7).

## **BIOGRAFIA**

LUCAS HERINGER BARCELLOS JÚNIOR, filho de Lucas Louback Barcellos e Elenice Sangy Heringer Barcellos, nasceu em 17 de fevereiro de 1994, no município de Manhumirim, Minas Gerais, Brasil.

Em dezembro de 2011, concluiu o Ensino Médio concomitante ao curso Técnico em Agropecuária no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Alegre – ES. Em janeiro de 2017, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

Mestre em Fitotecnia pela Universidade Federal de Viçosa em 2018. Em agosto do mesmo ano iniciou o curso de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia pela mesma Universidade, submetendo-se à defesa de tese em 22 de fevereiro de 2022.

## RESUMO

BARCELLOS JÚNIOR, Lucas Heringer, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Comportamento do sulfentrazone nos horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo e do Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Herbicidas são ferramentas utilizadas no manejo das plantas daninhas em grandes áreas. Nos últimos anos, o consumo desses produtos aumentou em função dos recorrentes casos de resistência de plantas daninhas e de espécies de difícil controle. Uma das alternativas a se contornar esses desafios é a utilização de herbicidas aplicados em pré-emergência das plantas daninhas, como o sulfentrazone. O aumento no uso desse herbicida poderá ocasionar maior risco de contaminação do solo e da água subterrânea. Por essa razão, o conhecimento da dinâmica do sulfentrazone ao longo do perfil dos solos é de extrema importância em tornar a aplicação desse herbicida mais segura. A heterogeneidade entre os horizontes dos solos pode resultar em comportamento diferenciado do sulfentrazone da superfície à subsuperfície dos solos. Pensando assim, o objetivo desta tese foi avaliar a sorção-dessorção e lixiviação do sulfentrazone nos horizontes A, B, C e as misturas AB e ABC em duas classes de solo mais representativas no Brasil, o Latossolo e Argissolo. Os horizontes A, B e C de ambos os solos foram caracterizados *in loco* e posteriormente coletados para realização dos experimentos. Os estudos foram conduzidos em casa de vegetação realizando-se ensaios biológicos e validados em laboratório por meio de métodos químicos. A sorção do sulfentrazone correlacionou-se positivamente com o teor de matéria orgânica, enquanto a lixiviação correlacionou-se negativamente com esse atributo do solo. Dessa forma, a retenção do sulfentrazone é maior nos horizontes mais superficiais de ambos os solos e a lixiviação é mais restrita. Nos horizontes mais profundos, com baixo teor de matéria orgânica, a dinâmica desse herbicida se inverte apresentando baixa sorção e maior facilidade na mobilidade do sulfentrazone. Todavia, o comportamento do sulfentrazone nos horizontes não é similar no Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo. Conclui-se que o sulfentrazone possui maior sorção ao horizonte A, independentemente do solo estudado. Considerando apenas os horizontes B e C, observou-se maior sorção do herbicida ao horizonte B do Argissolo Vermelho-Amarelo e ao C do Latossolo Vermelho-Amarelo. Da mesma forma, o potencial de lixiviação do herbicida seguiu inversamente a sorção, sendo menor no horizonte A.

Palavras-chave: Herbicida. Sorção. Dessorção. Lixiviação. Perfil.

## ABSTRACT

BARCELLOS JÚNIOR, Lucas Heringer, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Behavior of sulfentrazone in the horizons of the Ultisol and Oxisol.** Adviser: Antonio Alberto da Silva.

Herbicides are tools used to manage weeds in large areas. In recent years, the consumption of these products has increased due to recurrent cases of weed resistance and difficult-to-control species. One of the alternatives to overcome these challenges is the use of herbicides such as sulfentrazone applied on pre-emergent weeds. The increase in the use of this herbicide may augment the risk of soil and groundwater contamination. For this reason, knowing the dynamics of sulfentrazone along the soil profile is extremely important to make the application of this herbicide safer. The heterogeneity between soil horizons can result in a difference in the behavior of sulfentrazone from the surface to the subsurface of soils. With this in mind, the objective of this thesis was to evaluate the sorption-desorption and leaching of sulfentrazone in horizons A, B, and C as well as AB and ABC mixtures in the two most representative soil classes in Brazil, Oxisol and Ultisol. Horizons A, B, and C of both soils were characterized in loco and later collected for the experiments. The studies were conducted in a greenhouse by carrying out biological tests and validated in the laboratory using chemical methods. Sulfentrazone sorption was positively correlated and leaching negatively correlated with organic matter content. Thus, sulfentrazone retention is greater in the more superficial horizons of both soils, and leaching is more restricted. In the deeper horizons, which have a low content of organic matter, the dynamics of this herbicide is inverted, presenting low sorption and greater ease of mobility of sulfentrazone. However, the behavior of sulfentrazone in the horizons differs from that in the Ultisol and Oxisol. It is concluded that sulfentrazone has higher sorption at the A horizon, regardless of the soil studied. Considering only the B and C horizons, higher herbicide sorption was observed at the B horizon of the Ultisol and at the C horizon of the Oxisol. Likewise, the herbicide leaching potential was inversely related to sorption, being lower in the A horizon.

Keywords: Herbicide. Sorption. Desorption. Leaching. Profile.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL .....	12
REFERÊNCIAS .....	16
<b>INFLUÊNCIA DOS HORIZONTES NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS</b>	
RESUMO .....	18
ABSTRACT .....	19
INTRODUÇÃO.....	20
MATERIAL E MÉTODOS.....	21
Amostras dos solos e preparo .....	21
Estimativa da sorção por bioensaio .....	22
Sorção e dessorção por métodos cromatográficos.....	25
Herbicida .....	25
Condições cromatográficas.....	25
Tempo de equilíbrio e ensaio de sorção .....	25
RESULTADOS .....	27
Estimativa da sorção por bioensaio .....	27
Sorção e dessorção por métodos cromatográficos.....	30
DISCUSSÃO.....	35
CONCLUSÕES.....	37
REFERÊNCIAS .....	37
<b>MOBILIDADE HETEROGÊNEA DO SULFENTRAZONE NOS HORIZONTES DE SOLOS</b>	
RESUMO .....	40
ABSTRACT .....	41
INTRODUÇÃO.....	42
MATERIAL E MÉTODOS.....	43
Amostras dos solos e preparo .....	43
Delineamento experimental.....	44
Preparo das colunas de lixiviação.....	45
Aplicação dos herbicidas e simulação de chuva.....	45
Ensaio biológico .....	45
Ensaio químico .....	47
Herbicida .....	47

Condições cromatográficas.....	47
Método de extração do sulfentrazone.....	47
Validação do método de extração.....	48
Seletividade .....	48
Linearidade .....	48
Limites de detecção e quantificação .....	48
Exatidão .....	48
Precisão.....	49
Análise dos resultados .....	49
RESULTADOS .....	49
Ensaio biológico .....	49
Ensaio químico .....	53
Seletividade .....	53
Linearidade .....	53
Limites de detecção e quantificação .....	53
Exatidão .....	53
Precisão (Repetitividade e Precisão Intermediária).....	54
Estudo de Lixiviação .....	54
DISCUSSÃO .....	58
CONCLUSÕES .....	60
REFERÊNCIAS .....	61
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	63
APÊNDICES .....	64

## INTRODUÇÃO GERAL

As plantas daninhas podem ter rápido crescimento e desenvolvimento em condição de clima tropical, competindo intensamente com as culturas. As perdas de produtividade ocasionadas pelas espécies daninhas podem inviabilizar a colheita, dependendo da dominância, das espécies infestantes e da cultura (Oerke 2006; Vyn et al. 2007; Korres et al. 2019). A principal forma de manejo empregado em grandes áreas de cultivo agrícola é o controle químico, por meio do uso de herbicidas. Esses produtos são responsáveis por, aproximadamente, 60% dos pesticidas consumidos no Brasil (SINDIVEG 2017) e 30% de todos os pesticidas registrados no Ministério da Agricultura (MAPA 2022a).

A liberação de culturas geneticamente modificadas, muitas das vezes, induz ao agricultor a utilizar repetitivamente herbicidas com o mesmo mecanismo de ação. Este fato, pode ocasionar aumento da pressão de seleção e favorecer a ocorrência de biótipos de plantas daninhas resistentes (Wang et al. 2019). Nesse sentido, estratégias devem ser tomadas a nível de campo de forma a minimizar o surgimento de plantas daninhas resistentes. Dessa forma, o manejo integrado das plantas daninhas (MIPD) se destaca como alternativa para reduzir a pressão de seleção. O MIPD consiste na integração das diferentes medidas de controle, tais como: manejo preventivo, cultural, mecânico, físico e químico. Essa estratégia de manejo possibilita a recomendação de ações mais assertivas. Dentro do controle químico recomenda-se a rotação de mecanismos de ação. Os herbicidas pré-emergentes, muitas vezes, são utilizados como alternativa para controlar o banco de sementes de plantas resistentes e, ao mesmo tempo, minimizar os riscos de surgimento de novos biótipos resistentes.

Dentre os herbicidas aplicados em pré-emergência em áreas agrícolas e não-agrícolas destaca-se o sulfentrazone (N-{2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl}methanesulfonamide). É recomendado para o controle de plantas daninhas em culturas de grande importância econômica, como cana-de-açúcar, soja, abacaxi, citros e eucalipto (MAPA 2022b). O sulfentrazone tem sido utilizado em mistura com outros herbicidas como alternativa no controle de plantas daninhas resistentes ao glyphosate, como plantas do gênero *Amaranthus* em soja (Miller and Norsworthy 2016; Schryver et al. 2017; Hedges et al. 2019; Knezevic et al. 2019).

O sulfentrazone apresenta excelente controle em pré-emergência de ampla gama de plantas daninhas, como erva-quente (*Spermacoce latifolia*) e poaia-branca (*Richardia brasiliensis*) (Gallon et al. 2019), caruru-de-mancha (*Amaranthus viridis*), corda-de-viola

(*Ipomoea hederifolia*, *Ipomoea triloba*), leiteiro (*Euphorbia heterophylla*), trapoeraba (*Commelina benghalensis*) e capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*). Imprime nível de controle variando de intermediário a muito bom em picão-preto (*Bidens pilosa*) e capim-pé-de-galinha (*Eleusina indica*) (Lopes Ovejero et al. 2013). Tem excelente controle em algumas monocotiledôneas, tais como, capim-colônia (*Panicum maximum*), capim-colchão (*Digitaria horizontalis*) e em plântulas e tubérculos de tiririca (*Cyperus rotundus*) (Simplício et al. 2018).

O sulfentrazone pertence ao grupo químico das triazolinonas, inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (Protox), presente na rota da biossíntese de clorofila. A protoporfirina IX se acumula permitindo a formação de oxigênio singlete. Esse acúmulo de protoporfirina IX e a produção de oxigênio singlete, inibem a produção de grupos heme e clorofila por causa do bloqueio dessa rota (Duke et al. 1991). A ação desse herbicida causa desidratação da folhagem devido a perda da integridade da membrana das células, causando sintomas de enrugamento, bronzeamento e necrose nas folhas tratadas após exposição à luz (Dayan and Watson 2011).

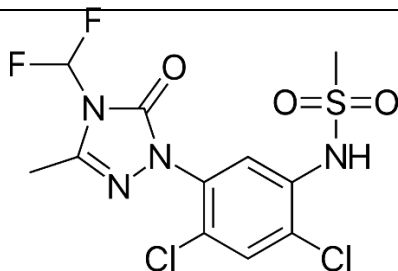
Apesar dos herbicidas inibidores da Protox serem conhecidos como produtos com ação de contato, o sulfentrazone apresenta certa mobilidade no xilema, a depender das espécies tratadas, sendo prontamente translocado da raiz para as folhas (Wehtje et al. 1997). A combinação do pKa e log Kow parece permitir ao sulfentrazone uma mobilidade significativa em plantas sem a necessidade de uma proteína transportadora ativa (Takano et al. 2019). Thomas et al. (2005) relataram que o sulfentrazone absorvido pela raiz translocou para as folhas em taxa variando de 39 a 63% da concentração absorvida em *Ipomoea lacunosa* e amendoim, respectivamente. Esses autores, concluíram que a variação na translocação se deve, principalmente, a rápida peroxidação das membranas nas folhas de algumas espécies. Este fato, pode ser explicado, pela redução do fluxo de transpiração e pela menor área foliar da *Ipomoea* quando comparado ao amendoim, que também afeta a taxa de transpiração. Assim, a maior taxa de transpiração da planta pode implicar em maior translocação do sulfentrazone ao longo da planta.

O sulfentrazone é seletivo para algumas espécies de plantas, e o metabolismo diferencial é apontado como base para tolerância da soja (*Glycine max*) (Dayan et al. 1997) e do amendoim (*Arachis hypogaea*) (Thomas et al. 2005) a esse herbicida. Plantas de amendoim metabolizam grande parte desse herbicida em até 3 horas após o tratamento. A *Ipomoea lacunosa* (planta sensível ao sulfentrazone), apresenta metabolização mais lenta (> 3 h). Este fato, pode ser a principal razão da susceptibilidade ao herbicida desta espécie quando comparada ao amendoim

(Thomas et al. 2005). Além da rápida metabolização, os sistemas antioxidantes da planta tolerante também podem reduzir os danos causados pelo sulfentrazone, tendo em vista, que esse produto causa a produção do oxigênio singlete (Dayan et al. 1997).

Para que o sulfentrazone possa exercer o controle esperado da comunidade infestante é necessário que ele esteja prontamente disponível na solução do solo, para que ocorra a sua absorção pelas raízes. A biodisponibilidade da molécula para as plantas daninhas pode variar em função das propriedades físico-químicas do herbicida, do solo e das condições climáticas. As principais características do sulfentrazone estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do sulfentrazone

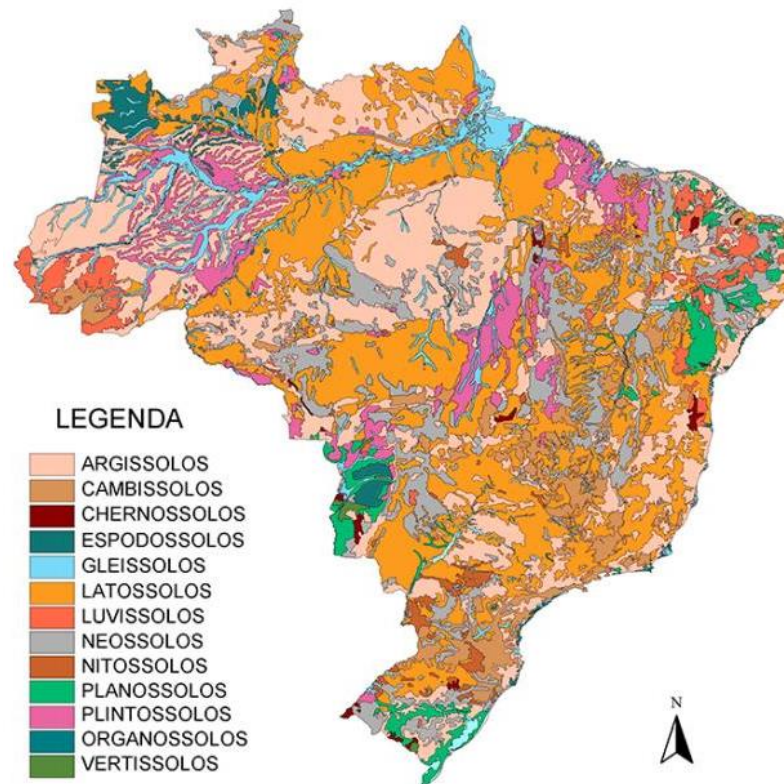
Fórmula estrutural	Propriedades físico-químicas	
	Massa molar	387,2 g mol <sup>-1</sup>
	Fórmula molecular	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
	Solubilidade em água (pH 7 a 25 °C)	780 mg L <sup>-1</sup>
	pKa	6,56
	log Kow (pH 7)	0,99
	Constante da Lei de Henry	10 <sup>-12</sup> atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
	Pressão de Vapor (25 °C)	9,75e <sup>-10</sup> mm Hg

Fonte: PubChem, 2022

A molécula do sulfentrazone apresenta um átomo de enxofre, dois átomos de cloro e flúor, quatro átomos de nitrogênio, além de carbonos, hidrogênios e oxigênios (Tabela 1). O conhecimento da estrutura da molécula, sua massa molecular, solubilidade, constante de partição octanol-água (Kow), constante de dissociação ácida (pKa) e várias outras características, é de extrema importância para entender as possíveis ligações do herbicida com os colóides do solo.

De semelhante modo, os atributos dos solos exercem grande influência na biodisponibilidade do herbicida para as plantas. Havendo o contato solo-herbicida, a molécula pode sofrer processos de retenção, transporte e transformação (Gavrilescu 2005). O processo de retenção é denominado sorção, e é o principal processo que influencia o destino do herbicida no ambiente (Caceres-Jensen et al. 2019). Quanto menor a sorção do sulfentrazone no solo maior é a chance de ele ser lixiviado, volatilizado e perdido por escoamento superficial e, também, mais disponível pode estar para os microrganismos o degradarem, diminuindo a persistência do herbicida no solo.

No Brasil existem 13 grandes classes de solos amplamente distribuídos em toda a extensão do país (Figura 1). Cada classe possui suas particularidades, variando com o material de origem, processo de intemperismo, clima, microrganismos e relevo. As duas principais classes de solos predominantes no Brasil são o Latossolo e o Argissolo, ocupando 38,7 e 20% da área total do país, respectivamente (Coelho et al. 2002).



**Figura 1.** Mapa de solos do Brasil (escala 1:5.000.000). *Fonte:* Embrapa (2014)

O comportamento do sulfentrazone é variável entre as classes de solos (Passos et al. 2013), visto que cada tipo de solo apresenta diferentes teores de matéria orgânica, textura, pH, mineralogia, e diversos outros atributos correlatos. Entretanto, é importante ressaltar que o perfil de um solo não é homogêneo, e isso faz com que a dinâmica desse herbicida seja totalmente diferente ao longo dele. Por essa razão, a fim de compreender os processos sofridos pelo sulfentrazone no solo e realizar recomendação segura deste produto, com menores riscos de contaminação ambiental, é importante caracterizar estes efeitos. Desta forma, a proposta deste trabalho foi avaliar a dinâmica do sulfentrazone em diferentes horizontes (A, B, C e suas misturas) obtidos em profundidades distintas em um Latossolo Vermelho-Amarelo e em um Argissolo Vermelho-Amarelo, representando as duas maiores classes de solos do Brasil.

## REFERÊNCIAS

- Caceres-Jensen L, Rodríguez-Becerra J, Sierra-Rosales P, et al (2019) Electrochemical method to study the environmental behavior of Glyphosate on volcanic soils: Proposal of adsorption-desorption and transport mechanisms. *J Hazard Mater* 379:1–13. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120746
- Coelho MR, Santos HG, Silva EF, Aglio MLD (2002) O Recurso Natural Solo. In: Manzatto CV, Freitas Junior E, Peres JRR (eds) *Uso agrícola dos solos*. Rio de Janeiro, p 174
- Dayan FE, Watson SB (2011) Plant cell membrane as a marker for light-dependent and light-independent herbicide mechanisms of action. *Pestic Biochem Physiol* 101:182–190. doi: 10.1016/J.PESTBP.2011.09.004
- Dayan FE, Weete JD, Duke SO, Hancock HG (1997) Soybean (*Glycine max*) cultivar differences in response to sulfentrazone. *Weed Sci* 45:634–641. doi: 10.1017/S0043174500093255
- Duke SO, Lydon J, Becerril JM, et al (1991) Protoporphyrinogen Oxidase-Inhibiting Herbicides. *Weed Sci* 39:465–473. doi: 10.1017/s0043174500073239
- Embrapa (2014) Solo brasileiro agora tem mapeamento digital. In: *Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária Ministério da Agric. Pecuária e Abast.* <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2062813/solo-brasileiro-agora-tem-mapeamento-digital>. Accessed 28 Apr 2020
- Gallon M, Trezzi MM, Pagnoncelli JR FB, et al (2019) Chemical Management of Broadleaf Buttonweed and Brazilian Pusley in Different Application Methods. *Planta Daninha* 37:. doi: 10.1590/s0100-83582019370100098
- Gavrilescu M (2005) Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Eng Life Sci* 5:497–526. doi: 10.1002/elsc.200520098
- Hedges BK, Soltani N, Hooker DC, et al (2019) Control of glyphosate-resistant waterhemp with preemergence herbicides in glyphosate- and dicamba-resistant soybean. *Can J Plant Sci* 99:34–39. doi: 10.1139/cjps-2018-0046
- Knezevic SZ, Pavlovic P, Osipitan OA, et al (2019) Critical time for weed removal in glyphosate-resistant soybean as influenced by preemergence herbicides. *Weed Technol* 33:393–399. doi: 10.1017/wet.2019.18
- Korres NE, Norsworthy JK, Mauromoustakos A (2019) Effects of Palmer Amaranth (*Amaranthus palmeri*) Establishment Time and Distance from the Crop Row on Biological and Phenological Characteristics of the Weed: Implications on Soybean Yield. *Weed Sci* 67:126–135. doi: 10.1017/wsc.2018.84
- Lopes Ovejero RF, Soares DJ, Oliveira WS, et al (2013) Residual herbicides in weed management for glyphosate-resistant soybean in Brazil. *Planta Daninha* 31:947–959. doi: 10.1590/S0100-83582013000400021
- MAPA (2022a) Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. <https://indicadores.agricultura.gov.br/agrofit/index.htm>. Accessed 02 Mar 2022
- MAPA (2022b) Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Accessed 02 Mar 2022
- Miller MR, Norsworthy JK (2016) Evaluation of Herbicide Programs for Use in a 2,4-D-Resistant Soybean Technology for Control of Glyphosate-Resistant Palmer Amaranth (

- Amaranthus palmeri* ). Weed Technol 30:366–376. doi: 10.1614/WT-D-15-00129.1
- Oerke E-C (2006) Crop losses to pests. J Agric Sci 144:31–43. doi: 10.1017/S0021859605005708
- Passos ABRJ, Freitas MAM, Torres LG, et al (2013) Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. J Environ Sci Heal - Part B Pestic Food Contam Agric Wastes 48:646–650. doi: 10.1080/03601234.2013.777313
- PubChem (2022) Database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfentrazone>. Accessed 02 Mar 2022
- Schryver MG, Soltani N, Hooker DC, et al (2017) Control of Glyphosate-Resistant Common Waterhemp (*Amaranthus tuberculatus* var. *rudis*) in Soybean in Ontario. Weed Technol 31:811–821. doi: 10.1017/wet.2017.50
- Simplício FJT, Esposti CD, Toffoli CR de, et al (2018) Herbicida sulfentrazone no controle de plantas daninhas em pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar
- SINDIVEG (2017) O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas
- Takano HK, Patterson EL, Nissen SJ, et al (2019) Predicting herbicide movement across semi-permeable membranes using three phase partitioning. Pestic Biochem Physiol 159:22–26. doi: 10.1016/j.pestbp.2019.05.009
- Thomas WE, Troxler SC, Smith WD, et al (2005) Uptake, translocation, and metabolism of sulfentrazone in peanut, prickly sida (*Sida spinosa*), and pitted morningglory (*Ipomoea lacunosa*). Weed Sci 53:446–450. doi: 10.1614/ws-04-085r2
- Vyn JD, Swanton CJ, Weaver SE, Sikkema PH (2007) Control of herbicide-resistant common waterhemp (*Amaranthus tuberculatus* var. *rudis*) with pre- and post-emergence herbicides in soybean. Can J Plant Sci 87:175–182. doi: 10.4141/P06-016
- Wang Q, Ge A, Zhao N, et al (2019) A Trp-574-Leu mutation in the acetolactate synthase (ALS) gene of *Lithospermum arvense* L. confers broad-spectrum resistance to ALS inhibitors. Pestic Biochem Physiol 158:12–17. doi: 10.1016/j.pestbp.2019.04.001
- Wehtje GR, Walker RH, Grey TL, Hancock HG (1997) Response of purple (*Cyperus rotundus*) and yellow nutsedges (*C. esculentus*) to selective placement of sulfentrazone. Weed Sci 45:382–387. doi: 10.1017/s0043174500093024

## INFLUÊNCIA DOS HORIZONTES NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS

### RESUMO

A aplicação de herbicidas em pré-emergência das plantas daninhas é uma estratégia fundamental e indispensável no manejo integrado visando o controle de espécies tolerantes ou biótipos resistentes a herbicidas. O sulfentrazone é um produto com potencial aumento em uso nos próximos anos a ser explorado nesse contexto no Brasil. Isso implica em maior quantidade de produto a atingir o solo e poder contaminar as águas subterrâneas. Em razão disso, é de extrema importância entender o processo de sorção-dessorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C e as misturas AB e ABC em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Os estudos foram conduzidos em casa de vegetação realizando-se ensaios biológicos e validados em laboratório por meio de métodos químicos. O sulfentrazone apresentou a seguinte ordem decrescente de sorção nos horizontes do PVA:  $A > AB > ABC > B > C$  e no LVA:  $A > ABC > AB > C > B$ . No horizonte A de ambos os solos o sulfentrazone voltou facilmente à solução do solo. Conclui-se que a sorção do sulfentrazone é variada nos horizontes do PVA e LVA e que essa variação deve ser considerada para estimar de forma mais assertiva o risco de contaminação das águas subterrâneas.

**Palavras-chave:** Contaminação; águas subterrâneas; profundidade; retenção; herbicida; isotermas de Freundlich, histerese.

### ABSTRACT

The application of herbicides on pre-emergent weeds is a fundamental and indispensable integrated management strategy aimed at controlling tolerant species or herbicide-resistant biotypes. Sulfentrazone is a product with a potential for increased use that will be explored in Brazil in the coming years. This implies a greater amount of product reaching the ground and being able to contaminate groundwater. Therefore, it is extremely important to understand the sorption-desorption process of sulfentrazone in horizons A, B, and C as well as AB and ABC mixtures in the Ultisol and Oxisol. The studies were conducted in a greenhouse by carrying out biological tests and validated in the laboratory using chemical methods. Sulfentrazone sorption decreased in the Ultisol horizons in the order  $A > AB > ABC > B > C$ , and in the Oxisol  $A > ABC > AB > C > B$ . In the A horizon of both soils, sulfentrazone easily returned to solution from the soil. It is concluded that the sorption of sulfentrazone is varied in the horizons of the Ultisol and Oxisol and that this variation should be considered to estimate the risk of contamination of groundwater more assertively.

**Keywords:** Contamination; groundwater; depth; retention; herbicide; Freundlich isotherms; hysteresis.

## INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da frequência de biótipos de plantas daninhas resistentes a herbicidas a diversificação do uso de mecanismos de ação, dentro do sistema de produção, é uma prática importante. Nesse contexto, o uso de herbicidas pré-emergentes destaca-se como uma interessante alternativa. Estes produtos, além de promoverem a diversificação de mecanismo de ação e reduzirem a pressão de seleção, podem diminuir a emergência de plantas daninhas provenientes do banco de sementes favorecendo o estabelecimento da cultura no limpo (Amim et al. 2016).

O sulfentrazone {N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonamide} (Apêndice I) é um herbicida pré-emergente, passível de ser utilizado para o controle de plantas daninhas em diversas culturas agrícolas e florestais (MAPA 2022). Esse herbicida pode vir a ser utilizado no contexto de sistemas de produção, como alternativa para diversificar o uso de mecanismos de ação e auxiliar no manejo de plantas daninhas de difícil controle.

É necessário que o herbicida esteja na solução do solo para ser prontamente disponível às plantas daninhas. Esse processo depende de vários fatores que envolvem as características da molécula e a capacidade de retenção pelo solo (Islam et al. 2018; De Gerónimo et al. 2018). A capacidade do solo em reter o herbicida em superfícies minerais e orgânicas é denominado de sorção, que é considerado o principal processo que afeta o destino e o transporte de herbicidas no solo (Hale et al. 2016; Caceres-Jensen et al. 2019).

A molécula herbicida pode ser retida ao solo por interações físicas, como forças de Van der Waals, ou de natureza química, como as interações eletrostáticas, em que esta consiste em maior força de retenção entre o adsorvente e o adsorvato (Gevao et al. 2000). Quando a interação solo-herbicida é fraca pode ocorrer o fenômeno da dessorção, que é a liberação à solução do solo de um herbicida previamente sorvido. Quando a sorção é praticamente irreversível e uma fração do herbicida não volta à solução do solo, acontece o processo de histerese (Sukul et al. 2008).

Há na literatura mundial, diversos trabalhos que avaliaram a sorção-dessorção do sulfentrazone em diferentes solos (Reddy and Locke 1998; Ohmes and Mueller 2007; Passos et al. 2013; Freitas et al. 2014; Liu et al. 2016; Langaro et al. 2020). No entanto, nenhum desses trabalhos estudaram a sorção do sulfentrazone nos diferentes horizontes constituintes dos solos.

Os solos apresentam camadas heterogêneas devido a formação de seus perfis intemperizados (Deere and Patton 1971). Este fato promove alteração nas zonas subterrâneas que se diferenciam física, química e mineralogicamente. Devido a estas alterações os horizontes das camadas de solo apresentam diferenciação de cor, textura, composição e dureza, da superfície do solo até a rocha inalterada (Biondino et al. 2020). Por essa razão, maior atenção deve ser dada ao comportamento de herbicidas, em especial o sulfentrazone, nos horizontes que compõem os solos.

Muitas vezes os resultados de sorção obtidos pelos diversos trabalhos são utilizados como parâmetros para estimar o risco de contaminação das águas subterrâneas. Isso, na maioria das vezes, pode levar a conclusões equivocadas, visto que há grande diversidade nas propriedades químicas, físicas e mineralógicas não apenas entre os solos, mas inclusive, dentro de um mesmo solo ao longo do perfil, e que geralmente não é considerado. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção-dessorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C e suas misturas AB e ABC em dois diferentes solos do Brasil, no intuito de gerar conhecimento sobre o comportamento do sulfentrazone ao longo do perfil do solo e subsidiar pesquisas futuras a fim de estimar o risco de contaminação ambiental.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Amostras dos solos e preparo**

Os solos utilizados no experimento foram um Latossolo Vermelho-Amarelo e um Argissolo Vermelho-Amarelo com características físicas e químicas distintas, ambos do município de Viçosa-MG. Foram coletadas amostras em diferentes profundidades no perfil dos solos, obtendo-se amostras do horizonte A, B e C de cada solo (Apêndice II). As amostras foram secas ao ar e desintegradas em peneira com malha de 4 mm. Em seguida, realizou-se a mistura dos horizontes AB considerando a camada arável do solo, na proporção de 1:3, e a mistura ABC na proporção de 1:1:1. Cada amostra foi submetida a análises química e física de solo (Tabela 1).

**Tabela 1.** Análise química e física dos atributos dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Solos	Horizontes	pH (H <sub>2</sub> O)	MO	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H+Al	t	V
			dag kg <sup>-1</sup>	--mg dm <sup>-3</sup> --	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----			%		
Argissolo Vermelho- Amarelo	PVA-A	5,9	6,0	45,6	51,0	8,8	1,9	2,8	10,9	79,5
	PVA-B	5,9	0,6	1,9	10,0	0,9	0,4	1,6	1,3	45,4
	PVA-C	5,1	0,1	2,4	16,0	0,3	0,3	0,5	0,7	58,0
	PVA-AB	5,4	1,5	5,6	20,0	2,3	0,7	2,0	3,1	60,6
	PVA-ABC	5,5	1,9	10,2	24,0	3,3	0,9	1,8	4,3	70,2
Latossolo Vermelho- Amarelo	LVA-A	5,2	3,3	3,1	126,0	1,5	1,0	5,0	3,1	36,4
	LVA-B	5,1	0,3	1,4	8,0	0,2	0,2	1,5	0,4	19,4
	LVA-C	5,0	0,1	2,7	8,0	0,1	0,0	3,3	1,1	3,8
	LVA-AB	5,0	0,6	1,7	37,0	0,4	0,3	2,1	0,8	28,3
	LVA-ABC	5,0	1,3	2,5	49,0	0,5	0,4	2,9	1,2	25,4
Solos	Horizontes	Areia		Silte		Argila		Classe textural		
		-----%								
Argissolo Vermelho- Amarelo	PVA-A	13		22,6		64,4		Muito Argilosa		
	PVA-B	3,8		36,1		60,1		Muito Argilosa		
	PVA-C	46,6		23,1		30,3		Franco-argilo-arenosa		
	PVA-AB	6,6		35,2		58,2		Argila		
	PVA-ABC	36		17,7		46,3		Argila		
Latossolo Vermelho- Amarelo	LVA-A	37,2		8,4		54,4		Argila		
	LVA-B	24,3		9		66,7		Muito Argilosa		
	LVA-C	13,5		74,5		12		Franco-siltosa		
	LVA-AB	26,8		9,5		63,7		Muito Argilosa		
	LVA-ABC	25,1		22,9		52		Argila		

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal de Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa 2017); MO = matéria orgânica; t = CTC efetiva; V = saturação por bases.

### Estimativa da sorção por bioensaio

Para cada solo foi conduzido um experimento em casa de vegetação do Departamento de Agronomia – UFV. O delineamento adotado foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial 6x10, sendo os cinco horizontes descritos (A, B, C, AB e ABC) mais areia lavada em ácido e dez doses do herbicida sulfentrazone na formulação comercial Boral<sup>®</sup>, com quatro repetições. As doses do herbicida foram definidas em ensaio preliminar para cada um dos solos em estudo, inclusive a areia (Tabela 2).

**Tabela 2.** Doses do sulfentrazone ( $\text{g ha}^{-1}$ ) aplicadas nos substratos Areia lavada e nos horizontes A, B, C, AB e ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo.

Areia	Argissolo Vermelho-Amarelo					Latossolo Vermelho-Amarelo				
	A	B	C	AB	ABC	A	B	C	AB	ABC
Doses do sulfentrazone ( $\text{g ha}^{-1}$ )										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	25	10	2,5	25	10	25	5	10	25	25
5	50	25	5	50	25	50	10	25	50	50
10	100	50	10	100	50	100	25	50	100	75
25	150	100	25	150	100	150	50	75	150	100
50	200	200	50	200	200	200	100	100	200	200
75	400	400	75	400	400	400	200	200	400	400
100	600	600	100	600	600	600	400	400	600	600
200	800	800	200	800	800	800	600	600	800	800
300	1000	1000	300	1000	1000	1000	800	800	1000	1000

A sorção do sulfentrazone nos solos em estudo estimada pelo método biológico foi obtida relacionando os dados dos solos com um material inerte que não proporcionou adsorção do herbicida. O material inerte foi areia peneirada em malha de 4 mm lavada em água corrente para retirar o excesso de impurezas. Posteriormente, a areia foi submetida ao repouso com HCl na concentração de 10% por 36 horas para eliminação da matéria orgânica. Após esse período, a areia foi novamente lavada com água corrente para remover o excesso de ácido, até que o meio atingisse pH próximo à neutralidade.

Com a obtenção dos solos e da areia lavada em ácido, as unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de  $0,3 \text{ dm}^3$  preenchidos com os respectivos substratos citados anteriormente. Os vasos foram uniformizados quanto a massa de substrato em cada tratamento, mantendo-se a umidade próxima a capacidade de campo. Em seguida, aplicou-se o sulfentrazone na superfície dos solos sendo estes homogeneizados de modo que o herbicida interagisse com todo o volume de solo. Utilizou-se um pulverizador pressurizado a  $\text{CO}_2$ , equipado com duas pontas TT 11002, espaçados de 0,50 m, mantidos à pressão de  $25 \text{ lb pol}^{-2}$  e volume de calda de  $180 \text{ L ha}^{-1}$ .

Para avaliar a presença de resíduo de sulfentrazone nos substratos foi semeado cinco sementes de sorgo (*Sorghum bicolor*) para ser utilizado como planta indicadora. Após a emergência das plântulas, realizou-se o desbaste, mantendo-se três plantas por vaso. Aos 7, 14 e 21 dias após a emergência (DAE), avaliou-se a porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo, por meio de avaliações visuais, atribuindo-se notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100

(morte da planta) de acordo com escala da European Weed Research Council (1964), modificada.

Aos 21 DAE as três plantas foram seccionadas à altura do coleto separando parte aérea e sistema radicular, acondicionando-os em sacos de papel, sendo posteriormente levados à estufa de circulação forçada de ar ( $70 \pm 2$  °C) até atingir massa constante. Após esse procedimento, determinou-se a massa da matéria seca da parte aérea e sistema radicular das plantas em balança de precisão analítica ( $e = 0,001$  g). A massa de matéria seca total do sorgo foi calculada pela soma da matéria seca da parte aérea e sistema radicular.

As variáveis dos experimentos foram submetidas à análise multivariada utilizando o software estatístico Minitab® 16.2.1 com a finalidade de explicar os resultados de sorção em apenas uma variável que seja representativa. Na análise multivariada utilizou-se do índice de similaridade entre as variáveis, sendo calculado pela equação abaixo:

$$s_{ij} = 100(1 - d_{ij}/d_{(max)})$$

Onde:  $s_{ij}$  é a similaridade entre os grupos de variáveis  $i$  e  $j$ ;  $d_{ij}$  é a distância matricial para o grupo de variáveis  $i$  e  $j$ ; e  $d_{max}$  é a máxima distância matricial entre grupos de variáveis.

A distância matricial entre os grupos de variáveis é dada pela seguinte expressão:

$$d_{ij} = 1 - |p_{ij}|$$

Onde:  $p_{ij}$  é a correlação de Pearson entre as variáveis  $i$  e  $j$ .

Para interpretação dos resultados, a variável selecionada pela análise multivariada expressa pelo índice de similaridade foi comparada ao tratamento sem herbicida (dose zero), sendo submetido à análise estatística, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995):

$$Y = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{X}{C_{50}}\right)^b}$$

Onde:  $D$  e  $C$  correspondem ao nível máximo e mínimo da curva de dose-resposta, respectivamente;  $b$ , ao declive da curva em torno da  $C_{50}$ ; e a  $C_{50}$ , à dose referente a 50% da resposta.

A partir dos dados obtidos de  $C_{50}$  nos solos e areia lavada em ácido, a equação a seguir foi utilizada para expressar a razão de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia

para a espécie indicadora (Souza 1994). Considera-se que valores de RS elevados indicam maior capacidade de sorção do herbicida estudado no solo.

$$RS = \frac{C_{50}so\text{lo} - C_{50}a\text{reia}}{C_{50}a\text{reia}}$$

### **Sorção e dessorção por métodos cromatográficos**

#### *Herbicida*

O padrão analítico grau HPLC do herbicida sulfentrazone, adquirido da Sigma-Aldrich Brasil, apresenta 92,0% (m/m) de pureza. A partir do padrão analítico, preparou-se uma solução estoque do sulfentrazone na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila.

#### *Condições cromatográficas*

O instrumento utilizado na quantificação do sulfentrazone foi um cromatógrafo a líquido de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, equipado com detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD M20A) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu VPODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i. 5 µm de tamanho de partícula). As condições cromatográficas utilizadas na fase móvel foram acetonitrila: água (acidificado com ácido fosfórico 0,01%) na proporção de 50:50, temperatura da coluna de 30 °C, volume de injeção de 20 µL, vazão da fase móvel de 1 mL min<sup>-1</sup> e comprimento de onda 207 nm. Nessas condições, o tempo de retenção do sulfentrazone foi de, aproximadamente, 7,1 minutos.

#### *Tempo de equilíbrio e ensaio de sorção*

O tempo de equilíbrio na sorção do sulfentrazone foi avaliado utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, determinado pelo método “*batch equilibrium*”. O método consiste em pesar 2,0 g de amostra de solos em tubos falcon e posteriormente adicionar 10 mL de solução do herbicida em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (OECD 2000). Esses tubos foram agitados verticalmente por diferentes intervalos de tempo (0; 0,083; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 24,0 e 28,0 horas) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Em cada intervalo, os tubos eram centrifugados por 7 minutos a 3500 rpm e parte do sobrenadante filtrada em membrana PTFE hidrofílico com porosidade de 0,45 µm para análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O tempo de equilíbrio de sorção foi determinado por meio do ajuste de equações de regressão referentes à concentração herbicida

no solo em função do tempo. O tempo de equilíbrio foi aquele a partir do qual a concentração do herbicida permaneceu constante no solo.

No estudo da sorção do sulfentrazone utilizou-se soluções de trabalho preparadas em cinco concentrações: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de sulfentrazone em 0,01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>. Destas soluções, volumes de 10 mL foram adicionados em tubos contendo 2,0 g de solos (OECD 2000). Em seguida, esses tubos foram agitados verticalmente pelo tempo de equilíbrio determinado anteriormente e centrifugados por 7 minutos a 3500 rpm. O sobrenadante foi filtrado em membrana PTFE hidrofílico 0,45 µm para posterior análise por CLAE.

A constante de sorção do sulfentrazone nos horizontes dos solos em estudo foi obtida pelo ajuste do modelo da isoterma de Freundlich, utilizando a seguinte equação:

$$C_s = K_f * C_e^{1/n}$$

Onde:  $C_s$  é a concentração (mg kg<sup>-1</sup>) do herbicida sorvido ao solo;  $K_f$  é a constante de sorção de Freundlich;  $C_e$  é a concentração (mg L<sup>-1</sup>) do herbicida na solução de equilíbrio e  $1/n$  é um fator de linearização, determinando a intensidade de adsorção.

#### *Ensaio de dessorção*

Após o ensaio de sorção retirou-se todo o sobrenadante deixando os tubos em posição vertical por 30 horas. Em seguida, a dessorção foi realizada adicionando aos tubos 10 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> isenta de herbicida (OECD 2000). Posteriormente os tubos foram submetidos à agitação vertical pelo mesmo tempo no qual foram feitos os ensaios de sorção e centrifugados. O sobrenadante foi filtrado em membrana PTFE hidrofílico 0,45 µm para análise por CLAE. A quantidade de herbicida ainda sorvido nos solos em cada etapa de dessorção foi calculada como sendo a diferença entre a quantidade do herbicida sorvido e a quantidade dessorvida.

A constante de dessorção ( $K_{fd}$ ) foi obtida pelo mesmo modelo de Freundlich citado anteriormente, sendo que a concentração que permaneceu sorvida no solo ( $C_{sd}$ ) em mg L<sup>-1</sup>, foi calculada pela diferença entre a quantidade já sorvida e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_{ed}$ ) em mg L<sup>-1</sup>. O índice de histerese (H) foi calculado dividindo-se o  $1/n$  da isoterma de dessorção por  $1/n$  da isoterma de sorção (Peruchi et al. 2015). O método para determinação da sorção e dessorção foi validado segundo os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação (Ribani et al. 2004).

Foram ainda estabelecidas correlações entre os atributos dos solos e a RS e o Kfs dos horizontes, e análise multivariada de componentes principais com o propósito de observar as propriedades dos solos com maior contribuição na sorção do sulfentrazone. Utilizou-se o software R Core Team 2018 para execução dessas análises.

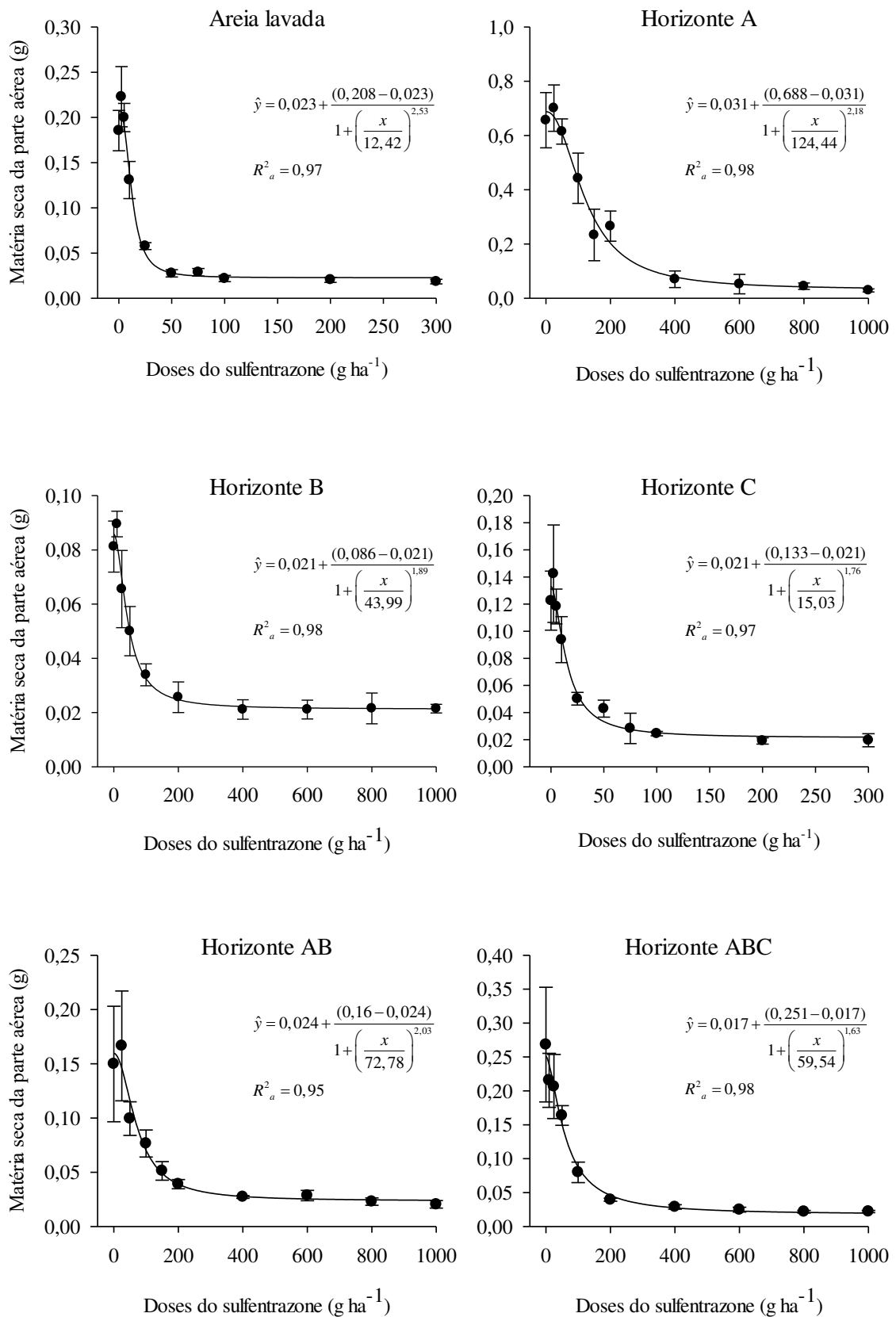
## RESULTADOS

### Estimativa da sorção por bioensaio

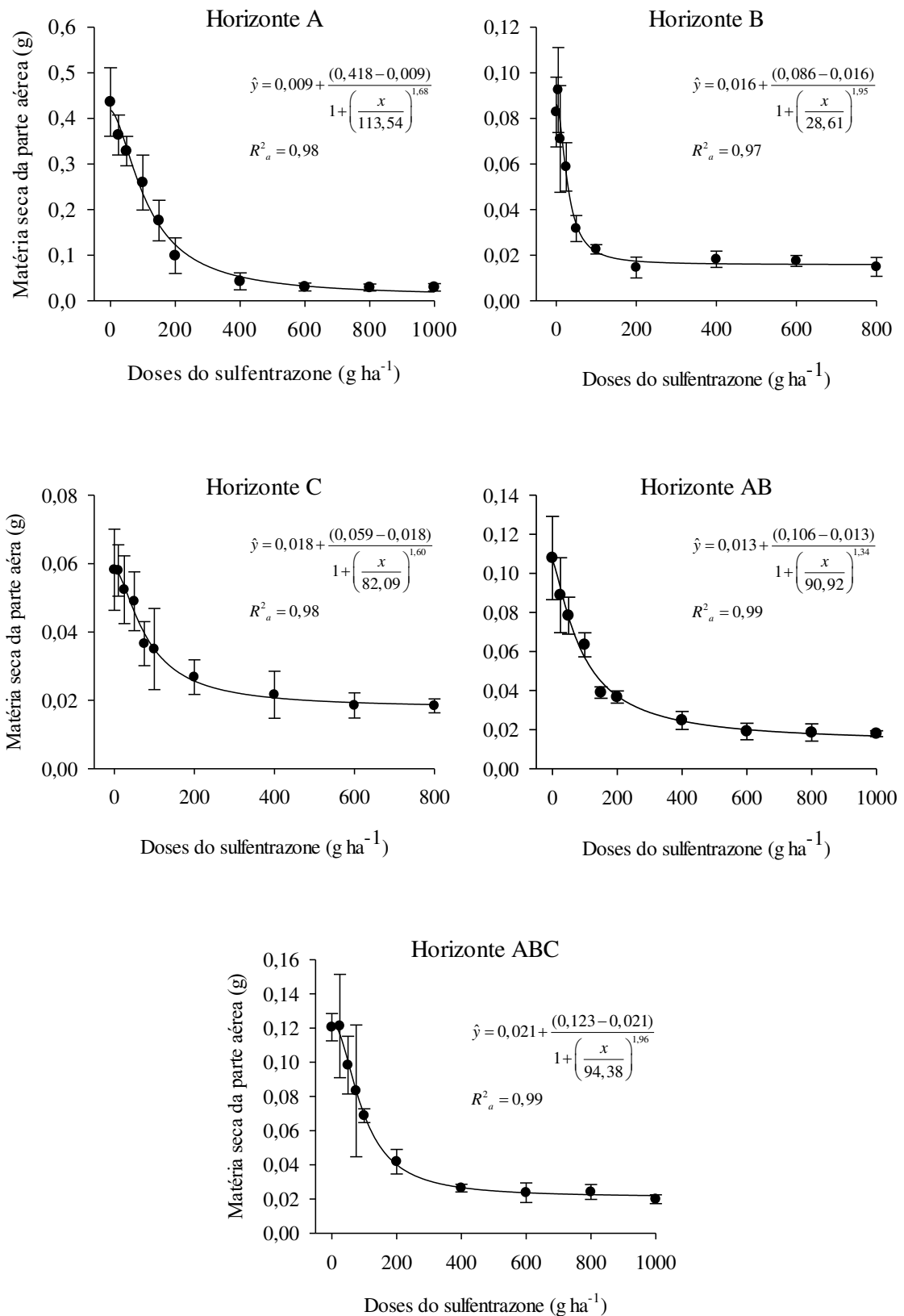
As variáveis notas de intoxicação das plantas de sorgo referentes às avaliações aos 7, 14 e 21 DAE e o acúmulo da massa da matéria seca da parte aérea, raiz e total podem ser descritas como sendo semelhantes entre si na areia lavada e em todos os horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo (Apêndice III) e do Latossolo Vermelho-Amarelo (Apêndice IV). O índice de similaridade entre as variáveis foi superior a 89% pela análise multivariada de similaridade em todos os substratos. Em razão da semelhança entre o comportamento das variáveis, optou-se por apresentar apenas o acúmulo de matéria seca da parte aérea do sorgo como forma de representar as demais variáveis.

O acúmulo da massa da matéria seca aérea das plantas apresentou correlação negativa com as doses crescentes do sulfentrazone para todos os substratos avaliados (Apêndices V e VI). A redução desta variável para areia lavada, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) nos horizontes A, B, C, misturas AB e ABC apresentaram comportamento semelhante entre si, em relação à dose crescente do sulfentrazone, diferindo apenas nos valores de  $C_{50}$  (Figuras 2 e 3).

O valor  $C_{50}$  da areia lavada foi  $12,42 \text{ g ha}^{-1}$  e nos horizontes do PVA variaram de  $15,03$  a  $124,44 \text{ g ha}^{-1}$  e de  $28,61$  a  $113,54 \text{ g ha}^{-1}$  nos horizontes do LVA (Tabela 3). Isso implica que a dose necessária do sulfentrazone em reduzir o acúmulo de matéria seca do sorgo em 50% foi diferenciada ao longo do perfil dos solos e, conseqüentemente, a sorção desse herbicida é influenciada pelos horizontes dos solos. A partir dos valores de  $C_{50}$  obtidos pelo modelo de regressão ajustado em areia e nos horizontes do PVA e LVA (Figuras 2 e 3), calculou-se a razão de sorção (RS) do sulfentrazone para cada um deles. A maior sorção observada no PVA foi no horizonte A (RS = 9,02) seguido, respectivamente, pelo PVA-AB (RS = 4,86), PVA-ABC (RS = 3,79), PVA-B (RS = 2,54) e, por fim, PVA-C (RS = 0,21). Já no LVA, a sorção do sulfentrazone nos horizontes foi maior no LVA-A (RS = 8,14), seguido do LVA-ABC, LVA-AB, LVA-C e LVA-B, com RS igual a 6,60; 6,32; 5,61 e 1,30, respectivamente (Tabela 3). A RS apresentou correlação positiva ( $r = 0,61$ ;  $p < 0,1$ ) apenas com o teor de matéria orgânica (Tabela 5).



**Figura 2.** Matéria seca da parte aérea (g) de plantas de sorgo em areia lavada e em horizontes de Argissolo Vermelho-Amarelo, aos 21 dias após a emergência. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão (n = 4).



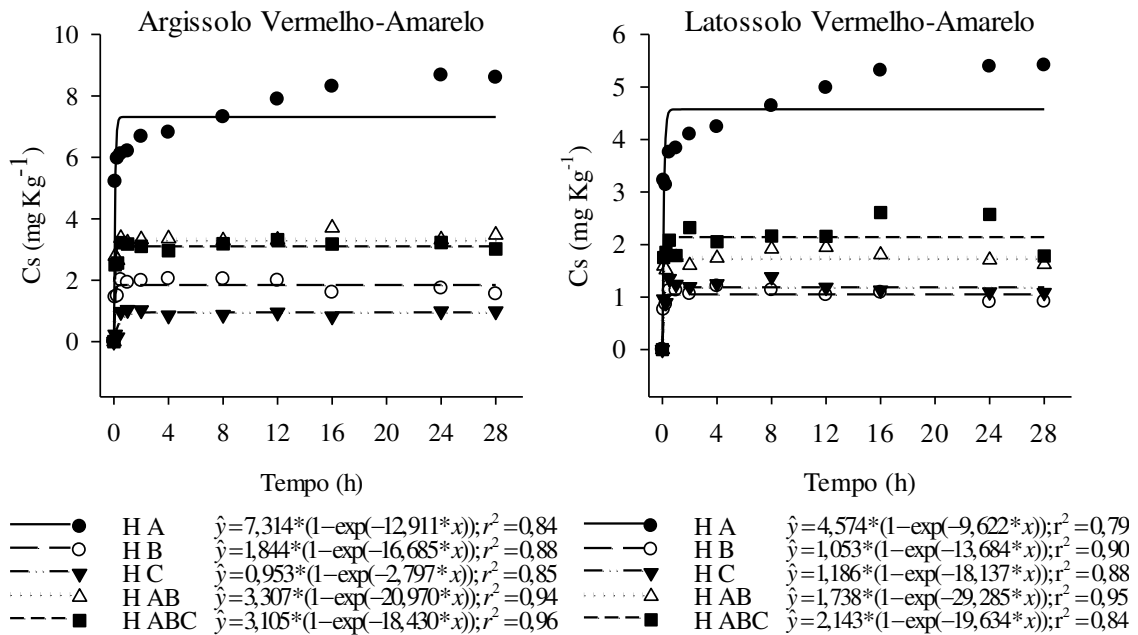
**Figura 3.** Matéria seca da parte aérea (g) de plantas de sorgo em horizontes de Latossolo Vermelho-Amarelo, aos 21 dias após a emergência. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão (n = 4).

**Tabela 3.** Doses do sulfentrazone que causaram redução de 50% no crescimento das plantas indicadoras ( $C_{50}$ ) e relação de sorção do herbicida (RS) nos substratos avaliados.

Solos	Horizontes	$C_{50}$ (g ha <sup>-1</sup> )	RS
Areia lavada	-	12,42	-
	A	124,44	9,02
	B	43,99	2,54
	C	15,03	0,21
	AB	72,78	4,86
	ABC	59,54	3,79
Latossolo Vermelho-Amarelo	A	113,54	8,14
	B	28,61	1,30
	C	82,09	5,61
	AB	90,92	6,32
	ABC	94,38	6,60

### Sorção e desorção por métodos cromatográficos

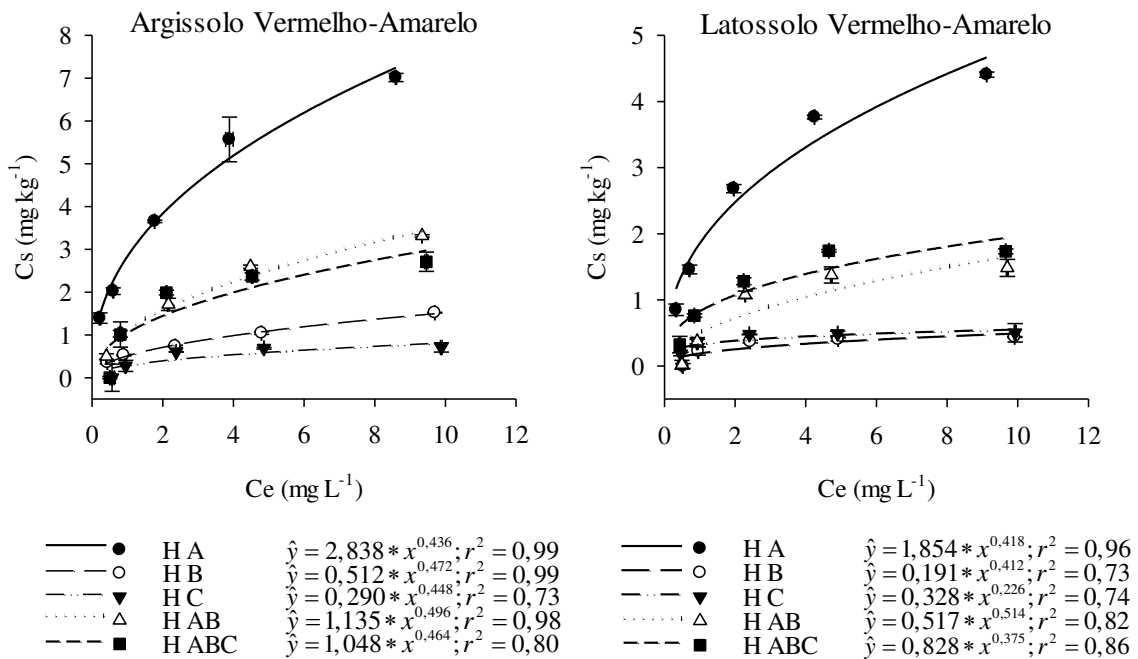
A cinética de sorção do sulfentrazone nos horizontes do PVA e LVA está apresentada na Figura 4. A cinética de sorção apresentou comportamento exponencial, com rápida sorção no início seguida por uma fase lenta. As amostras dos horizontes desses solos foram agitadas durante 8 horas, assegurando o tempo de equilíbrio do sulfentrazone com os substratos.



**Figura 4.** Curvas de cinética de sorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

O método apresentou boa linearidade ( $\hat{y} = 12591x - 650,11$ ) com coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de 0,999 (Apêndice VII), e se mostrou seletivo por não haver interferente no tempo de retenção do sulfentrazone nos horizontes do PVA e LVA (Apêndices VIII e IX, respectivamente). Os limites de detecção e de quantificação foram 0,15 e 0,46 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

A isoterma de Freundlich ajustou adequadamente aos horizontes A, B, C, AB e ABC do PVA e LVA, com coeficiente de determinação variando de 0,73 a 0,99 (Figura 5). Através das isotermas de Freundlich obteve-se a constante de sorção (Kf), o que permitiu quantificar e comparar a sorção do sulfentrazone nos horizontes dos solos em estudo.



**Figura 5.** Isotermas da sorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Os parâmetros das isotermas de sorção (Kfs;  $1/n$ ;  $r^2$ ) estão apresentados na tabela 4. Os valores de Kfs dos horizontes do PVA variaram de 0,290 a 2,838 e as constantes de sorção do LVA variaram de 0,191 a 1,854 (Tabela 4). Em ambos os solos, houve grande variação do Kfs entre os horizontes, evidenciando que a capacidade adsortiva do sulfentrazone no PVA e no LVA é influenciada pelos horizontes constituintes dos solos. De posse dessa informação, estudos de comportamento de herbicidas nos solos que consideram apenas a camada superficial, podem ter como conclusão a subestimação da sorção.

Em ordem decrescente de sorção do sulfentrazone no PVA observa-se a seguinte sequência de horizontes: A > AB > ABC > B > C. Essa sequência era esperada, pois a sorção

do herbicida foi sendo menor em relação aos horizontes mais profundos. Já no LVA, a ordem decrescente de sorção foi o horizonte A > ABC > AB > C > B (Tabela 4). Observa-se que no LVA o horizonte C exerceu maior influência na sorção do sulfentrazone que o horizonte B.

**Tabela 4.** Parâmetros da equação de Freundlich da sorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Coeficientes	Argissolo Vermelho-Amarelo					Latossolo Vermelho-Amarelo				
	A	B	C	AB	ABC	A	B	C	AB	ABC
K <sub>f</sub> s	2,838	0,512	0,290	1,135	1,048	1,854	0,191	0,328	0,517	0,828
1 n <sup>-1</sup>	0,436	0,472	0,448	0,496	0,464	0,418	0,412	0,226	0,514	0,375
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,73	0,98	0,80	0,96	0,73	0,74	0,82	0,86

É interessante notar que a mesma sequência da capacidade sortiva dos horizontes no PVA e LVA demonstrados pelo ensaio biológico (RS) se repetiu no ensaio cromatográfico (K<sub>f</sub>). A análise de correlação apresentou correlação positiva significativa entre a RS e K<sub>f</sub> (Tabela 5), fortalecendo o nível de confiabilidade dos resultados encontrados para a sorção dos horizontes. Assim como a RS, o K<sub>f</sub> correlacionou positivamente com a matéria orgânica e a CTC dos horizontes do PVA e LVA (Tabela 5).

**Tabela 5.** Correlação de Pearson entre os atributos dos solos e os valores de RS e K<sub>f</sub> nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

	pH	MO	CTC (t)	Areia	Silte	Argila	RS	K <sub>f</sub>
pH	1,00	-	-	-	-	-	-	-
MO	0,56*	1,00	-	-	-	-	-	-
CTC (t)	0,67**	0,94**	1,00	-	-	-	-	-
Areia	-0,48	-0,09	-0,20	1,00	-	-	-	-
Silte	0,01	-0,26	-0,09	-0,51	1,00	-	-	-
Argila	0,38	0,38	0,27	-0,22	-0,72*	1,00	-	-
RS	0,03	0,61*	0,51	-0,25	0,20	-0,01	1,00	-
K <sub>f</sub>	0,54	0,99**	0,92**	-0,11	-0,22	0,35	0,64**	1,00

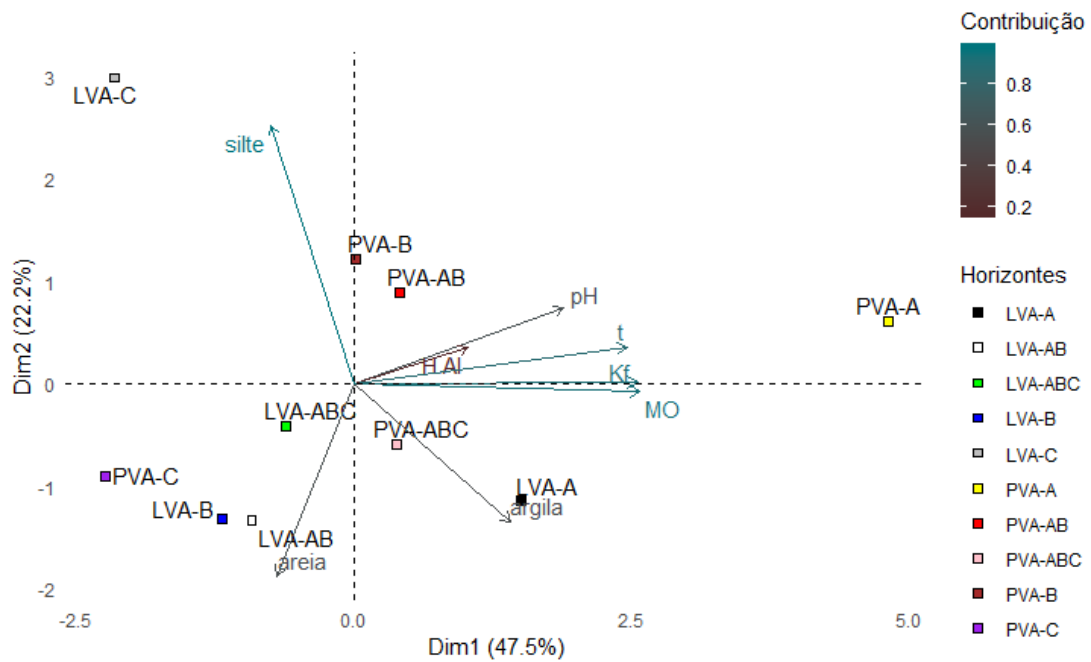
MO = Matéria Orgânica do solo; RS = Razão de Sorção; K<sub>f</sub> = Constante de sorção de Freundlich.

\*Significativo a 10% de probabilidade de erro

\*\* Significativo a 5% de probabilidade de erro

As propriedades químicas e físicas dos solos (oito variáveis) e os horizontes do PVA e LVA, foram submetidas à análise multivariada de componentes principais, utilizando-se o conjunto de dados obtidos (Figura 6). Observa-se que os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) explicaram 69,6% da variância total dos dados (Tabela 6). Assim, por meio de

combinações lineares foi possível reduzir de oito dimensões para apenas duas, que explicaram um percentual significativo da variabilidade das observações.

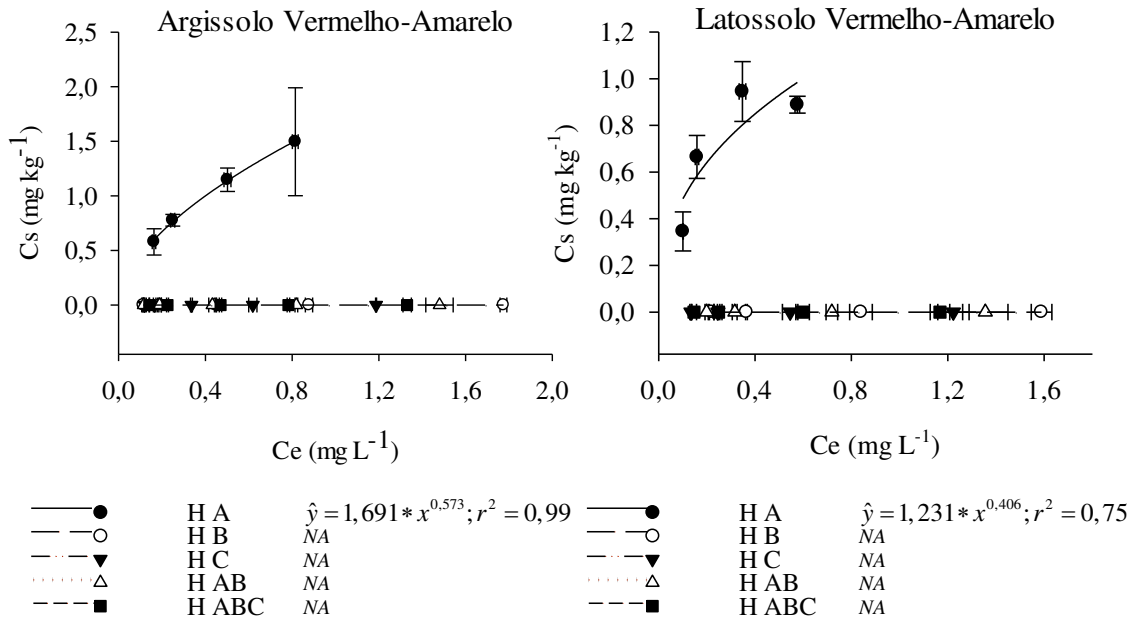


**Figura 6.** Gráfico biplot obtido pela combinação linear das variáveis relacionadas aos horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

**Tabela 6.** Contribuição, autovalores e proporção de variação associados a cinco componentes principais (PC) da PCA de 8 variáveis relacionadas aos horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Variáveis	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
pH	13,27	4,40	17,83	6,02	58,28
MO	24,67	0,05	3,36	0,96	2,13
H+Al	3,93	1,01	37,12	34,80	15,11
t	22,60	1,06	0,28	10,74	13,68
areia	1,78	28,06	16,38	23,79	7,48
silte	2,08	50,78	0,98	0,53	0,82
argila	7,43	14,62	19,44	22,82	1,41
Kf	24,22	0,001	4,58	0,35	1,08
Autovalores	3,79	1,77	1,42	0,78	0,20
Variância (%)	47,46	22,17	17,79	9,79	2,50
Variância acumulada (%)	47,46	69,64	87,43	97,23	99,73

O  $K_f$  da dessorção ( $K_{fd}$ ) foi quantificado apenas no horizonte A do PVA e LVA. Os demais horizontes não tiveram ajuste do modelo da isoterma de Freundlich, o que impossibilitou obter o valor de  $K_{fd}$  nesses horizontes (Figura 7). A falta de ajuste desse modelo pode ser explicada pelos baixos valores de  $K_f$  do sulfentrazone nos horizontes B, C, AB e ABC do PVA e LVA (Tabela 4). Como a sorção foi muito baixa nesses horizontes, não foi possível quantificar a concentração do sulfentrazone dessorvida.



**Figura 7.** Isotermas da dessorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Os valores de  $K_{fd}$  no horizonte A do PVA foi 1,691 e 1,231 no horizonte A do LVA, com coeficiente de determinação de 0,99 e 0,75, respectivamente (Tabela 7). O índice de histerese (H) foi 1,31 e 0,97 para o PVA e LVA, respectivamente (Tabela 7).

**Tabela 7.** Parâmetros da equação de Freundlich da dessorção do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Coeficientes	Argissolo Vermelho-Amarelo					Latossolo Vermelho-Amarelo				
	A	B	C	AB	ABC	A	B	C	AB	ABC
$K_{fd}$	1,691	NA	NA	NA	NA	1,231	NA	NA	NA	NA
$1 n^{-1}$	0,573	-	-	-	-	0,406	-	-	-	-
$R^2$	0,99	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-
H	1,31	-	-	-	-	0,97	-	-	-	-

NA = Não ajustado

## DISCUSSÃO

Pode-se dizer que o sulfentrazone apresentou baixa sorção em todos os horizontes dos solos, quando se compara com outros herbicidas que apresentam valores mais altos de Kf (Pateiro-Moure et al. 2010; Belaroui et al. 2018; De Gerónimo et al. 2018). Até mesmo nos horizontes A do PVA e LVA, onde ocorreu a maior sorção, os valores ainda podem ser considerados baixos. Estes dados corroboram com os valores de Kf encontrados por Ohmes and Mueller (2007) e Passos et al. (2013). Essa baixa sorção, nos leva a inferir que o sulfentrazone interage com as propriedades do solo com forças fracas, como Van der Waals e/ou ligação de hidrogênio. De fato, a molécula do sulfentrazone apresenta em sua constituição átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio (Apêndice I) que podem formar ligações com o hidrogênio dos grupamentos carboxílicos da matéria orgânica. O sulfentrazone pode interagir com a matéria orgânica do solo pelas ligações de hidrogênio em pH abaixo do seu pKa em formas não-iônicas (Gevao et al. 2000). Essa é a tendência em solos agrícolas do Brasil, que apresentam em quase sua totalidade pH abaixo do pKa da molécula (pKa = 6,56).

O fato da sorção do sulfentrazone ser principalmente pela matéria orgânica é sustentado pela forte correlação desse atributo do solo com a RS e os valores de Kf (Tabela 5). Passos et al. (2013) e Freitas et al. (2014) ao avaliarem a sorção do sulfentrazone em diferentes solos observaram maior sorção desse herbicida em Neossolo Regolítico, e atribuíram este fato ao alto teor de matéria orgânica presente no solo. Além do mais, o sulfentrazone é relatado como altamente sorvido ao carbono orgânico de biocarvão, proveniente da queima de palha, o que diminui a concentração desse herbicida na solução do solo (Liu et al. 2016).

Apesar da matéria orgânica ser o principal atributo do solo na sorção do sulfentrazone, outras propriedades podem exercer maior papel na sorção em horizontes mais profundos, que apresentam teores de matéria orgânica muito baixos ou insignificantes (Cáceres-Jensen et al. 2013). A mineralogia das frações areia, silte e argila pode ser a responsável pela sorção do sulfentrazone nos horizontes dos solos com baixo teor de matéria orgânica, como pode ser observado na Figura 6. De acordo com Santos et al. (2019), o ponto de carga zero do mineral (PCZ) pode explicar a sorção do sulfentrazone. Minerais mais intemperizados, como a hematita, apresentam PCZ maiores que 7,0, e em solos com valores de pH inferiores ao PCZ há o predomínio de cargas positivas, as quais aumentam a sorção do sulfentrazone (Santos et al. 2019).

A textura e a mineralogia podem ser a explicação para o que ocorreu com os horizontes AB e ABC do PVA e com o B e C do LVA. Os horizontes PVA-ABC e LVA-B tinham maior teor de matéria orgânica que PVA-AB e LVA-C, respectivamente (Tabela 1). Contudo, esses horizontes apresentaram menor sorção do sulfentrazone (Tabelas 3 e 4). Pela análise de componentes principais, observa-se que os horizontes PVA-ABC e LVA-B foram fortemente influenciados pelo teor de areia e que os horizontes PVA-AB e LVA-C tiveram contribuição expressiva do teor de silte (Figura 6). É interessante notar que, nesses casos, os horizontes que foram mais influenciados pelo teor de areia apresentaram menor sorção que aqueles mais correlacionados com o teor de silte.

A granulometria do silte e areia pode ter influenciado a sorção do sulfentrazone nos horizontes subsuperficiais, onde o teor de matéria orgânica é muito baixo. A área de superfície específica do silte é maior que a da areia e, possivelmente, isso contribuiu na maior sorção pelos horizontes PVA-AB e LVA-C. O silte apresentou correlação positiva com a sorção dos herbicidas diuron, linuron, monuron, isoproturon e chlorotoluron em solos tropicais da Nigéria, enquanto a areia apresentou correlação negativa (Agbaogun and Fischer 2020). Isto, pode sustentar a hipótese de que a maior sorção do sulfentrazone está relacionada ao teor de silte nestes horizontes.

O sulfentrazone é facilmente dessorvido à solução do solo nos horizontes A do PVA e LVA, reforçando a ideia de sua fraca sorção nesta camada de solo. Isso pode ser indicado pelo menor valor de  $K_f$  da dessorção, quando comparado à sorção, assim como por meio dos índices de histerese, fenômeno esse que não ocorreu nos horizontes avaliados (Tabela 7). Segundo Barriuso et al. (1994), a histerese ocorre quando esse índice é inferior a 0,7, o que dificultaria a reversibilidade do sulfentrazone à solução do solo. Os resultados encontrados corroboram com o estudo realizado por Langaro (2018), que constatou a dessorção do sulfentrazone em Latossolo Vermelho-Amarelo. Entretanto, a histerese com este herbicida foi relatado no solo Dundee silt loam em Mississippi (Reddy and Locke 1998).

É importante ressaltar que a sorção do sulfentrazone diminui nos horizontes subsuperficiais e, há grande possibilidade do herbicida que esteja sorvido voltar à solução do solo e ficar sujeito a lixiviar para camadas mais profundas. Portanto, faz-se necessário que modelos matemáticos de previsão de risco de contaminação de águas subterrâneas sejam desenvolvidos levando em consideração a variação da sorção ao longo dos horizontes dos solos.

## CONCLUSÕES

A sorção do sulfentrazone varia ao longo dos horizontes do PVA e LVA. A ordem decrescente de sorção dos horizontes correspondeu a:  $A > AB > ABC > B > C$  no PVA e  $A > ABC > AB > C > B$  no LVA. Os resultados da dessorção indicam que o sulfentrazone retorna facilmente à solução de ambos os solos no horizonte A, não ocorrendo o fenômeno de histerese. Nos demais horizontes, não foi possível quantificar a dessorção porque o sulfentrazone foi muito pouco sorvido. Portanto, é necessário avaliar a sorção e dessorção do sulfentrazone nos distintos horizontes constituintes dos solos para estimar o risco de contaminação do solo e de águas subterrâneas de forma mais próxima da realidade.

## REFERÊNCIAS

- Amim RT, Freitas SP, Freitas ILJ, Scarso MF (2016). Banco de sementes do solo após aplicação de herbicidas pré-emergentes durante quatro safras de cana-de-açúcar. *Pesq. agropec. bras.* 51(10):1710-1719. doi: 10.1590/S0100-204X2016001000002
- Agbaogun BK, Fischer K (2020) Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. *Environ Monit Assess* 192:192–212. doi: 10.1007/s10661-020-8160-2
- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994) Atrazine Desorption from Smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632–1638. doi: 10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x
- Belaroui LS, Ouali A, Bengueddach A, et al (2018) Adsorption of linuron by an Algerian palygorskite modified with magnetic iron. *Appl Clay Sci* 164:26–33. doi: 10.1016/j.clay.2018.03.021
- Biondino D, Borrelli L, Critelli S, et al (2020) A multidisciplinary approach to investigate weathering processes affecting gneissic rocks (Calabria, southern Italy). *Catena* 187:1–17. doi: 10.1016/j.catena.2019.104372
- Cáceres-Jensen L, Rodríguez-Becerra J, Parra-Rivero J, et al (2013) Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. *J Hazard Mater* 261:602–613. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.073
- Caceres-Jensen L, Rodríguez-Becerra J, Sierra-Rosales P, et al (2019) Electrochemical method to study the environmental behavior of Glyphosate on volcanic soils: Proposal of adsorption-desorption and transport mechanisms. *J Hazard Mater* 379:1–13. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120746
- De Gerónimo E, Aparicio VC, Costa JL (2018) Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma* 322:140–148. doi: 10.1016/j.geoderma.2018.02.037
- Deere DU, Patton FD (1971) Slope Stability in Residual Soils. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. San Juan, Puerto Rico. pp 87–170
- Duke SO, Lydon J, Becerril JM, et al (1991) Protoporphyrinogen Oxidase-Inhibiting Herbicides. *Weed Sci* 39:465–473. doi: 10.1017/s0043174500073239
- Embrapa (2017) *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 3rd edn.
- European Weed Research Council (1964) EWRC - Notes and News. *Weed Res* 4:88–88. doi:

- 10.1111/j.1365-3180.1964.tb00275.x
- Freitas MAM, Passos ABRJ, Torres LG, et al (2014) Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. *Planta Daninha* 32:385–392. doi: 10.1590/S0100-83582014000200016
- Gevao B, Semple KT, Jones KC (2000) Bound pesticide residues in soils: A review. *Environ. Pollut.* 108:3–14
- Hale SE, Arp HPH, Kupryianchuk D, Cornelissen G (2016) A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. *Chemosphere* 144:65–74. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.047
- Islam F, Wang J, Farooq MA, et al (2018) Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environ. Int.* 111:332–351
- Langaro AC (2018) Sorção e lixiviação do sulfentrazone em latossolo vermelho-amarelo aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. Universidade Federal de Viçosa
- Langaro AC, Barros JPA, Pereira GAM, da SILVA AA (2020) Estimation of sulfentrazone sorption in isolated application and mixed with glyphosate. *Biosci J* 36:390–400. doi: 10.14393/BJ-v36n2a2020-42241
- Liu K, Yu B, Luo K, et al (2016) Reduced sulfentrazone phytotoxicity through increased adsorption and anionic species in biochar-amended soils. *Environ Sci Pollut Res* 23:9956–9963. doi: 10.1007/s11356-016-6212-5
- MAPA (2020) Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Accessed 03 Mar 2022
- OECD (2000) OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method
- Ohmes GA, Mueller TC (2007) Sulfentrazone Adsorption and Mobility in Surface Soil of The Southern United States. *Weed Technol* 21:796–800. doi: 10.1614/wt-06-185.1
- Passos ABRJ, Freitas MAM, Torres LG, et al (2013) Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. *J Environ Sci Heal - Part B Pestic Food Contam Agric Wastes* 48:646–650. doi: 10.1080/03601234.2013.777313
- Pateiro-Moure M, Arias-Estévez M, Simal-Gándara J (2010) Competitive and non-competitive adsorption/desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard-devoted soils. *J Hazard Mater* 178:194–201. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.063
- Peruchi LM, Fostier AH, Rath S (2015) Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. *Chemosphere* 119:310–317. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.06.008
- Reddy KN, Locke MA (1998) Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. *Weed Sci* 46:494–500. doi: 10.1017/s0043174500090950
- Ribani M, Bottoli CBG, Collins CH, et al (2004) Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova* 27:771–780. doi: 10.1590/S0100-40422004000500017
- Santos E, Pires FR, Ferreira AD, et al (2019) Phytoremediation and natural attenuation of sulfentrazone: mineralogy influence of three highly weathered soils. *Int J Phytoremediation* 21:652–662. doi: 10.1080/15226514.2018.1556583
- Seefeldt SS, Jensen JE, Fuerst EP (1995) Log-Logistic Analysis of Herbicide Dose-Response

- Relationships. *Weed Technol* 9:218–227. doi: 10.1017/S0890037X00023253
- Site AD (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . A Review. *J Phys Chem Ref Data* 30:187–439
- Souza AP (1994) Atividade de oxyfluorfen, 2, 4-D e glifosate, em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico. Universidade Federal de Viçosa
- Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, Spiteller M (2008) Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere* 73:1344–1350. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.066
- USEPA (2009) USEPA - United States Environmental Protection Agency - office of prevention, pesticides and toxic substances

## MOBILIDADE HETEROGÊNEA DO SULFENTRAZONE NOS HORIZONTES DE SOLOS

(Artigo publicado em *Environmental Earth Sciences*)

<https://doi.org/10.1007/s12665-021-10165-z>

### RESUMO

O sulfentrazone é um herbicida importante dentro do manejo de plantas daninhas de difícil controle em culturas como soja e cana-de-açúcar. Com o aumento dos casos de plantas daninhas resistentes a herbicidas, a tendência é que aplicações do sulfentrazone em pré-emergência seja mais difundido pelo produtor nos próximos anos. Isso poderá acarretar em maior probabilidade de contaminação das águas subsuperficiais. Dessa forma, é indispensável o entendimento da lixiviação do sulfentrazone considerando a heterogeneidade química, física e estrutural existente ao longo do perfil do solo afim de estimar de forma mais assertiva o potencial de contaminação desse herbicida no solo. Por isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a lixiviação do sulfentrazone nos horizontes A, B, C e suas misturas AB e ABC em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). O ensaio foi realizado utilizando colunas de 50 cm de profundidade contendo os horizontes dos solos submetidos à precipitação de 60 mm. A lixiviação do sulfentrazone apresentou a seguinte ordem crescente no PVA:  $A < AB < ABC < B < C$  e no LVA:  $A < ABC < AB < C < B$ . Conclui-se que a lixiviação do sulfentrazone ocorre de forma heterogênea no perfil do PVA e LVA e a influência exercida pelos horizontes na lixiviação do sulfentrazone é diferente entre os solos. Além do mais, a lixiviação do sulfentrazone é facilitada nos horizontes mais profundos de ambos os solos, o que aumenta o potencial de contaminação da água subterrânea quando esse herbicida ultrapassa os primeiros 10 cm da superfície dos solos.

**Palavras-chave:** lixiviação, perfil, profundidade, herbicida, contaminação, águas subterrâneas.

## ABSTRACT

Sulfentrazone is an important herbicide in the management of weeds that are difficult to control in crops such as soybeans and sugarcane. With the increase in cases of herbicide-resistant weeds, the trend is that pre-emergence application of sulfentrazone will be more widespread in the coming years. This may result in a greater likelihood of contamination of subsurface waters. Thus, it is essential to understand sulfentrazone leaching, considering the chemical, physical and structural heterogeneity that exists along the soil profile to estimate the potential for contamination of this herbicide in the soil more accurately. Therefore, the objective of this study was to evaluate sulfentrazone leaching in horizons A, B, and C as well as their mixtures, AB and ABC, in an Ultisol and an Oxisol. The test was performed using 50-cm columns containing the soil horizons subjected to 60 mm of precipitation. Sulfentrazone leaching presented the following increasing order in Ultisol:  $A < AB < ABC < B < C$ , and in the Oxisol, it was  $A < ABC < AB < C < B$ . Therefore, sulfentrazone leaching occurs heterogeneously in Ultisol and Oxisol profiles and the influence of the horizons on sulfentrazone leaching is different between soils since they have different natures from their formation. Furthermore, sulfentrazone leaching is facilitated in the deeper horizons of both soils, which increases the potential for groundwater contamination when this herbicide exceeds the first 10 cm of the soil surface.

**Keywords:** leaching, profile, depth, herbicide, contamination, groundwater.

## INTRODUÇÃO

As plantas daninhas causam grandes prejuízos nas lavouras ao competirem com culturas agrícolas, as quais ocasionam consequências diretas nas operações de campo, manejo e produtividade final da cultura (Korres et al. 2019). De forma a minimizar os efeitos negativos dessa competição, o controle dessas plantas deve ser realizado no momento adequado e com as ferramentas certas. A ferramenta mais utilizada no controle das plantas daninhas são os herbicidas, sendo esses, os pesticidas mais consumidos em todo o mundo (FAOSTAT 2017).

O sulfentrazone {N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonamide} é um herbicida utilizado no controle pré-emergente de diversas plantas daninhas em culturas de grande importância agrícola, como soja e cana-de-açúcar (MAPA 2020). Essas culturas estão distribuídas em diferentes localidades do Brasil, abrangendo diferentes tipos de solos. Nesse sentido, cuidados devem ser tomados com as interações que podem ocorrer entre a molécula química e os colóides do solo. O sulfentrazone é derivado de ácido fraco, e pode apresentar cargas positivas ou negativas em função do pH do solo (USEPA 2009). Além disso, apresenta diferentes átomos em sua molécula que podem formar ligações químicas com a matéria orgânica e a textura do solo (Apêndice I).

A retenção da molécula aos colóides afeta sua disponibilidade na solução do solo, e isso pode reduzir a eficiência do sulfentrazone no controle das plantas daninhas, desde que menor massa do herbicida estará acessível para essas plantas o absorverem (Alletto et al. 2010). Por outro lado, se o herbicida estiver livremente disponível na solução do solo ele pode ser transportado para camadas mais profundas. É de extrema importância que o herbicida aplicado na superfície lixivie até atingir as sementes que estão germinando, entretanto, a lixiviação excessiva pode trazer impactos negativos na contaminação do solo e da água subterrânea (Monquero et al. 2010). O conhecimento dos processos que interferem no comportamento dos herbicidas é fundamental para entender seu destino no ambiente (Andrade et al. 2010).

O estudo de lixiviação do sulfentrazone nos solos é muito pesquisado, principalmente no Brasil (Melo et al. 2010; Passos et al. 2015; Faustino et al. 2015; Braga et al. 2016; Madalão et al. 2019; Langaro et al. 2019). A maioria desses trabalhos relatam a lixiviação do sulfentrazone sendo altamente influenciada pelos atributos físicos e químicos dos solos, apresentando correlação positiva com o teor de areia (Melo et al. 2010; Braga et al. 2016) e correlação negativa com os teores de argila e matéria orgânica (Faustino et al. 2015). Contudo, são escassos estudos que abordam a lixiviação de herbicidas considerando as diferenças existentes nas camadas que compõem o perfil de um mesmo solo.

Os solos apresentam heterogeneidade ao longo do perfil (Deere and Patton 1971), com as zonas subterrâneas dos solos se diferenciando física, química e mineralogicamente, apresentando alterações de cor, textura, composição e dureza, da superfície do solo até a rocha inalterada (Biondino et al. 2020). Por essa razão, há necessidade de entender a dinâmica da lixiviação do sulfentrazone nos diferentes horizontes que compõem os solos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a lixiviação do sulfentrazone nos horizontes A, B, C e suas misturas AB e ABC em um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Amostras dos solos e preparo**

Os solos utilizados no experimento foram um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com características físicas e químicas distintas, ambos do município de Viçosa-MG. Foram coletadas amostras em diferentes profundidades no perfil dos solos, obtendo-se amostras do horizonte A, B e C de cada solo (Apêndice II). As amostras foram secas ao ar e desintegradas em peneira com malha de 4 mm. Em seguida, realizou-se a mistura dos horizontes AB considerando a camada arável do solo, na proporção de 1:3, e a mistura ABC na proporção de 1:1:1. Cada amostra foi submetida a análises química e física de solo (Tabela 1).

**Tabela 1.** Análise química e física dos atributos dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Solos	Horizontes	pH (H <sub>2</sub> O)	MO	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H+Al	t	V
			dag kg <sup>-1</sup>	--mg dm <sup>-3</sup> --	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----			%		
Argissolo Vermelho- Amarelo	PVA-A	5,9	6,0	45,6	51,0	8,8	1,9	2,8	10,9	79,5
	PVA-B	5,9	0,6	1,9	10,0	0,9	0,4	1,6	1,3	45,4
	PVA-C	5,1	0,1	2,4	16,0	0,3	0,3	0,5	0,7	58,0
	PVA-AB	5,4	1,5	5,6	20,0	2,3	0,7	2,0	3,1	60,6
	PVA-ABC	5,5	1,9	10,2	24,0	3,3	0,9	1,8	4,3	70,2
Latossolo Vermelho- Amarelo	LVA-A	5,2	3,3	3,1	126,0	1,5	1,0	5,0	3,1	36,4
	LVA-B	5,1	0,3	1,4	8,0	0,2	0,2	1,5	0,4	19,4
	LVA-C	5,0	0,1	2,7	8,0	0,1	0,0	3,3	1,1	3,8
	LVA-AB	5,0	0,6	1,7	37,0	0,4	0,3	2,1	0,8	28,3
	LVA-ABC	5,0	1,3	2,5	49,0	0,5	0,4	2,9	1,2	25,4
Solos	Horizontes	Areia			Silte		Argila		Classe textural	
		-----%								
Argissolo Vermelho- Amarelo	PVA-A	13			22,6		64,4		Muito Argilosa	
	PVA-B	3,8			36,1		60,1		Muito Argilosa	
	PVA-C	46,6			23,1		30,3		Franco-argilo-arenosa	
	PVA-AB	6,6			35,2		58,2		Argila	
	PVA-ABC	36			17,7		46,3		Argila	
Latossolo Vermelho- Amarelo	LVA-A	37,2			8,4		54,4		Argila	
	LVA-B	24,3			9		66,7		Muito Argilosa	
	LVA-C	13,5			74,5		12		Franco-siltosa	
	LVA-AB	26,8			9,5		63,7		Muito Argilosa	
	LVA-ABC	25,1			22,9		52		Argila	

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal de Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (2017); MO = matéria orgânica, t = CTC efetiva; V = saturação por bases.

### Delineamento experimental

Foram realizados dois experimentos, sendo um com o Latossolo Vermelho-Amarelo e outro com o Argissolo Vermelho-Amarelo. O delineamento experimental adotado em ambos os experimentos foi o inteiramente casualizado no esquema fatorial 5x10, com três repetições, sendo o primeiro fator constituído pelos horizontes A, B, C, AB e ABC em cada solo e o segundo fator as dez profundidades de coletas das amostras de solo nas colunas, 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm, além das testemunhas de cada solo em que não houve aplicação do herbicida.

### **Preparo das colunas de lixiviação**

As amostras dos horizontes dos solos foram acondicionadas em colunas de PVC de 100 mm de diâmetro por 50 cm de comprimento, com as paredes internas previamente parafinadas para evitar que a água encontrasse caminhos preferenciais ao lado da parede da coluna e ocorresse maior lixiviação do herbicida neste local. As colunas tiveram a base inferior revestida por tecido tipo “organza” fixada em um tampão de PVC perfurado, o que permitiu o fluxo ascendente da água e a drenagem do excesso da mesma, além de evitar a perda de solo. Após o preenchimento com as amostras dos horizontes dos solos, as colunas foram saturadas com água, sendo colocadas dentro de caixa com água até o nível de 80% da altura da coluna, por um período de 24 horas, promovendo o umedecimento de baixo para cima, evitando a formação de bolhas de ar presas nos poros. Posteriormente as colunas foram deixadas, na posição vertical, em repouso por 72 horas para a drenagem do excesso de água até atingir a capacidade de campo.

### **Aplicação dos herbicidas e simulação de chuva**

O sulfentrazone foi aplicado no topo das colunas na dose de 1000 g ha<sup>-1</sup>, sob a formulação comercial Boral®. Doze horas após a aplicação do herbicida, com as colunas ainda na posição vertical, simulou-se chuva com a aplicação de lâmina de 60 mm. O volume aplicado foi aferido utilizando-se pluviômetros acoplados à parede lateral das colunas. As colunas permaneceram ainda por mais 132 horas na posição vertical para drenagem do excesso de água remanescente. Em seguida, as colunas foram seccionadas a cada 5 cm e secas ao ambiente por 48 horas. Após esse período, parte das amostras foram homogeneizadas, coletadas e levadas para ensaio biológico e outra parte foram armazenadas a -20 °C para posterior análise química em laboratório.

### **Ensaio biológico**

As Amostras dos horizontes dos solos contidas em cada seção das colunas foram transferidas para vasos com capacidade de 0,3 dm<sup>3</sup>, sendo semeadas cinco sementes da espécie indicadora da presença do sulfentrazone no solo, sorgo (*Sorghum bicolor* L.). Logo após a emergência das plântulas, realizou-se o desbaste, mantendo-se três plântulas por vaso.

A lixiviação do herbicida nas colunas de solo foi determinada por método indireto avaliando-se o índice de intoxicação da planta indicadora aos 7 e 14 dias após a emergência das plantas (DAE). Na avaliação visual do índice de intoxicação da planta indicadora foram

atribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da European Weed Research Council (1964), modificada.

Aos 14 DAE as plantas foram colhidas e cortadas rente ao solo e acondicionadas em sacos de papel, sendo posteriormente levados para estufa de circulação forçada de ar ( $70 \pm 2$  °C), até atingir massa constante. Posteriormente, determinou-se a massa de matéria seca da parte aérea, raiz e total das plantas em balança de precisão analítica ( $e = 0,001$  g).

As variáveis dos experimentos foram submetidas à análise multivariada utilizando o software estatístico Minitab® 16.2.1 com a finalidade de explicar os resultados de lixiviação em apenas uma variável representativa. Na análise multivariada utilizou-se do índice de similaridade entre as variáveis, sendo calculado pela equação abaixo:

$$s_{ij} = 100(1 - d_{ij}/d_{(max)})$$

Onde:  $s_{ij}$  é a similaridade entre os grupos de variáveis  $i$  e  $j$ ;  $d_{ij}$  é a distância matricial para o grupo de variáveis  $i$  e  $j$ ; e  $d_{max}$  é a máxima distância matricial entre grupos de variáveis.

A distância matricial entre os grupos de variáveis é dada pela seguinte expressão:

$$d_{ij} = 1 - |p_{ij}|$$

Onde:  $p_{ij}$  é a correlação de Pearson entre as variáveis  $i$  e  $j$ .

Os valores obtidos da variável selecionada pela análise multivariada foram comparados aos obtidos na testemunha (sem aplicação do herbicida), e as médias foram apresentadas com seus respectivos desvios-padrão para observação da capacidade de retenção do sulfentrazone pelas diferentes amostras de solo.

Em cada horizonte dos solos calculou-se o índice de mobilidade a fim de detectar a distribuição do sulfentrazone no perfil do solo, como proposto por Weber et al. (1999). O índice de mobilidade (IM) é dado pela seguinte expressão:

$$\mathfrak{I} = \sum P \times C$$

Onde:  $P$  é a profundidade média em cm; e  $C$  a concentração do herbicida presente naquela profundidade.

Altos valores de índice de mobilidade indicam maior movimento do herbicida através da coluna de solo.

## Ensaio químico

### *Herbicida*

O padrão analítico grau HPLC do herbicida sulfentrazone, adquirido pela Sigma-Aldrich Brasil, apresenta 92,0% (m/m) de pureza. A partir do padrão analítico, preparou-se uma solução estoque do sulfentrazone na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila.

### *Condições cromatográficas*

O instrumento utilizado na quantificação do sulfentrazone foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, equipado com detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD M20A) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu VPODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula). As condições cromatográficas utilizadas na fase móvel foram acetonitrila: água (acidificado com ácido fosfórico 0,01%) na proporção de 47,5:52,5, vazão de 1 mL min<sup>-1</sup> temperatura da coluna de 30 °C, volume de injeção de 20 µL e comprimento de onda 207 nm. Nessas condições, o tempo de retenção do sulfentrazone foi de, aproximadamente, 8,4 minutos.

### *Método de extração do sulfentrazone*

As amostras mantidas a -20 °C foram submetidas, posteriormente, à extração do herbicida do solo visando quantificação do sulfentrazone. A técnica utilizada foi a Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT) e análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV/Vis) descrito por Costa et al. (2015) e Langaro (2018), com adaptações. O método consistiu em pesar 2 g de amostra de solo seco em tubos falcon de tampa rosqueável de 50 mL, previamente homogeneizado. Em seguida, adicionou-se 12 mL da solução extratora (6,5 mL de acetonitrila, 1,5 mL de acetato de etila e 4 mL de água Milli-Q com pH ajustado para 8,0 com NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>). Os tubos falcon foram agitados em vortex durante 1 minuto e em seguida mantidos a -20 °C por 3 horas. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro, contendo 1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, e transferido para um balão de 50 mL. O balão foi acoplado a um evaporador rotativo e mantido a 50 °C e 80 rpm até a completa evaporação do solvente. O resíduo (herbicida) contido no balão foi recuperado em 1,5 mL de acetonitrila, filtrado em filtro Millipore (0,45 µm), e analisado por CLAE-UV/Vis.

### *Validação do método de extração*

O método para quantificação do sulfentrazone nos horizontes dos solos em estudo foi validado seguindo os critérios de seletividade, linearidade, limites de detecção e de quantificação, exatidão e precisão (precisão intermediária e repetitividade). A validação foi realizada seguindo orientações propostas pelos guias nacionais de validação de ensaios químicos (ANVISA 2003; INMETRO 2016).

#### *Seletividade*

A seletividade foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos, após a aplicação do método ESL/PBT-CLAE-UV/Vis otimizado em solo isento de herbicida e fortificado com o sulfentrazone na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse.

#### *Linearidade*

As concentrações do extrato foram obtidas através da linearidade do método, obtendo as curvas analíticas, sendo a correlação entre o sinal medido (área do pico) e a concentração conhecida do sulfentrazone. As amostras de solos isentas de herbicida foram fortificadas com sete concentrações crescentes de sulfentrazone ( $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,4$ ;  $0,6$ ;  $0,8$  e  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em triplicata e, em seguida, submetidas ao procedimento de extração ESL/PBT-CLAE-UV/Vis descrito anteriormente.

A linearidade do método foi avaliada através da análise de regressão linear, obtida para o sulfentrazone nos horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo.

#### *Limites de detecção e quantificação*

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos através do método da relação sinal-ruído, fazendo-se comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do sulfentrazone e um branco (Ribani et al. 2004). A relação sinal-ruído utilizada foi 3:1.

#### *Exatidão*

A exatidão foi determinada através de ensaio de percentual de recuperação (%R) da concentração real em relação a concentração teórica. Para a realização desse ensaio, as amostras

de solo foram fortificadas em três níveis de concentração (0,2; 0,6 e 1,0 mg kg<sup>-1</sup>), em triplicata, e submetidas ao método ESL/PBT-CLAEUV/Vis.

### *Precisão*

A avaliação do parâmetro precisão foi realizada em termos de: repetitividade e precisão intermediária. Para a repetitividade foram analisados os coeficientes de variação (CV) de três concentrações do extrato (0,2; 0,6 e 1,0 mg kg<sup>-1</sup>) com três repetições, pelo mesmo analista e mesmo equipamento. A precisão intermediária foi avaliada pela análise dos coeficientes de variação de três dias não consecutivos, para as mesmas concentrações e condições utilizadas na repetitividade. Para o cálculo do coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), utilizou-se a equação:

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$$

Em que, DP é o desvio-padrão e CMD é a concentração média determinada.

### *Análise dos resultados*

As concentrações do sulfentrazone extraído dos solos foram apresentadas pela média das triplicatas com seus respectivos desvios-padrão das observações da lixiviação do sulfentrazone nas diferentes amostras dos horizontes dos solos. Além do mais, calculou-se o índice de mobilidade a fim de detectar a distribuição do sulfentrazone no perfil do solo, como proposto por Weber et al. (1999). Para a interpretação dos dados, foram construídos gráficos de barra, os quais foram gerados utilizando o programa SigmaPlot 14.0<sup>®</sup>.

## **RESULTADOS**

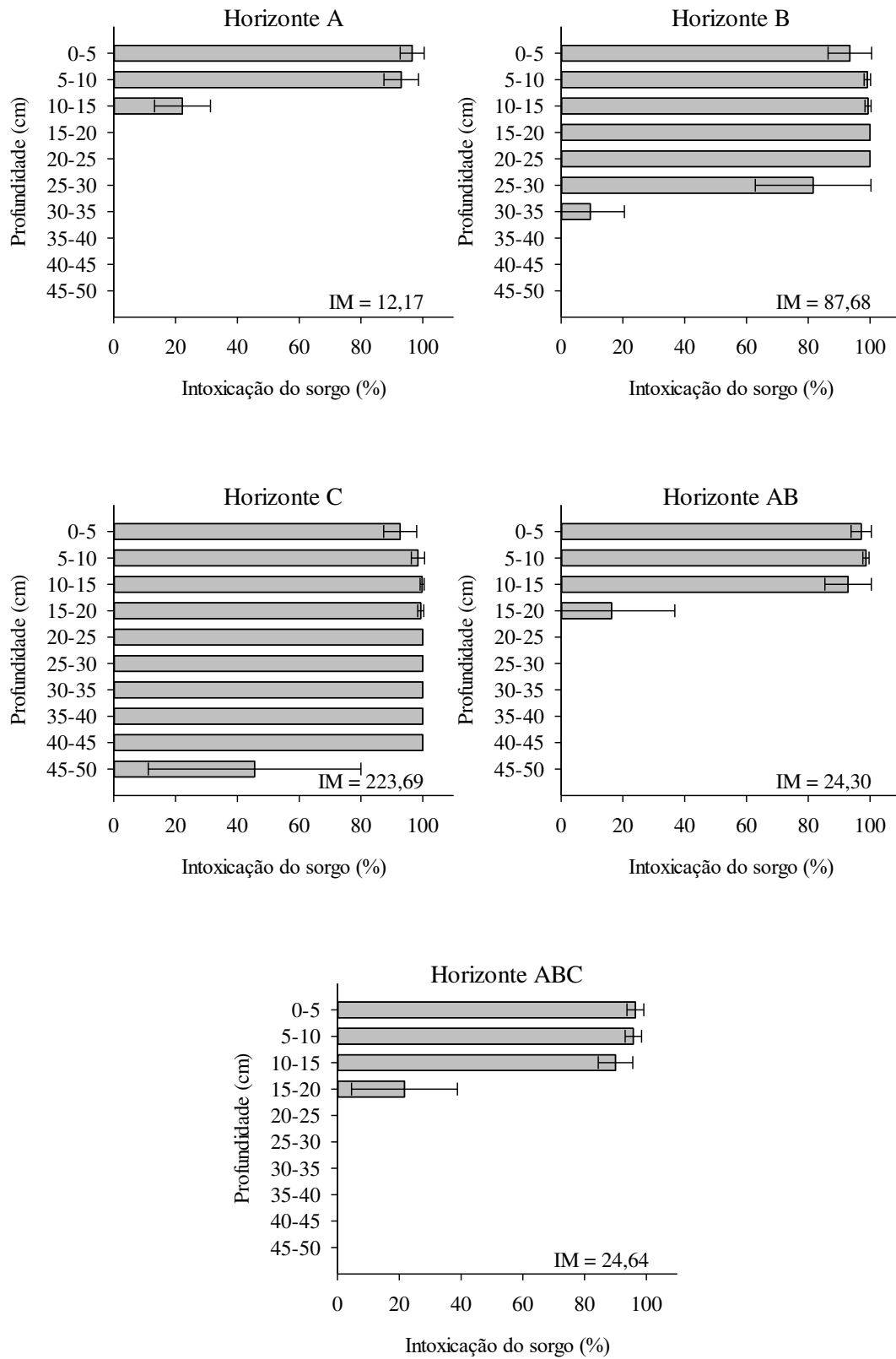
### **Ensaio biológico**

As variáveis notas de intoxicação das plantas de sorgo referentes às avaliações aos 7 e 14 dias após e a emergência (DAE) e ao acúmulo da matéria seca da parte aérea, raiz e total podem ser consideradas semelhantes entre si em todos os horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo (Apêndice X) e do Latossolo Vermelho-Amarelo (Apêndice XI). O índice de similaridade entre as variáveis foi superior a 98% pela análise multivariada de similaridade em todos os horizontes do PVA e LVA. Em razão da semelhança entre o comportamento das variáveis, optou-se por apresentar apenas a intoxicação do sorgo aos 14 DAE de forma a representar as demais variáveis.

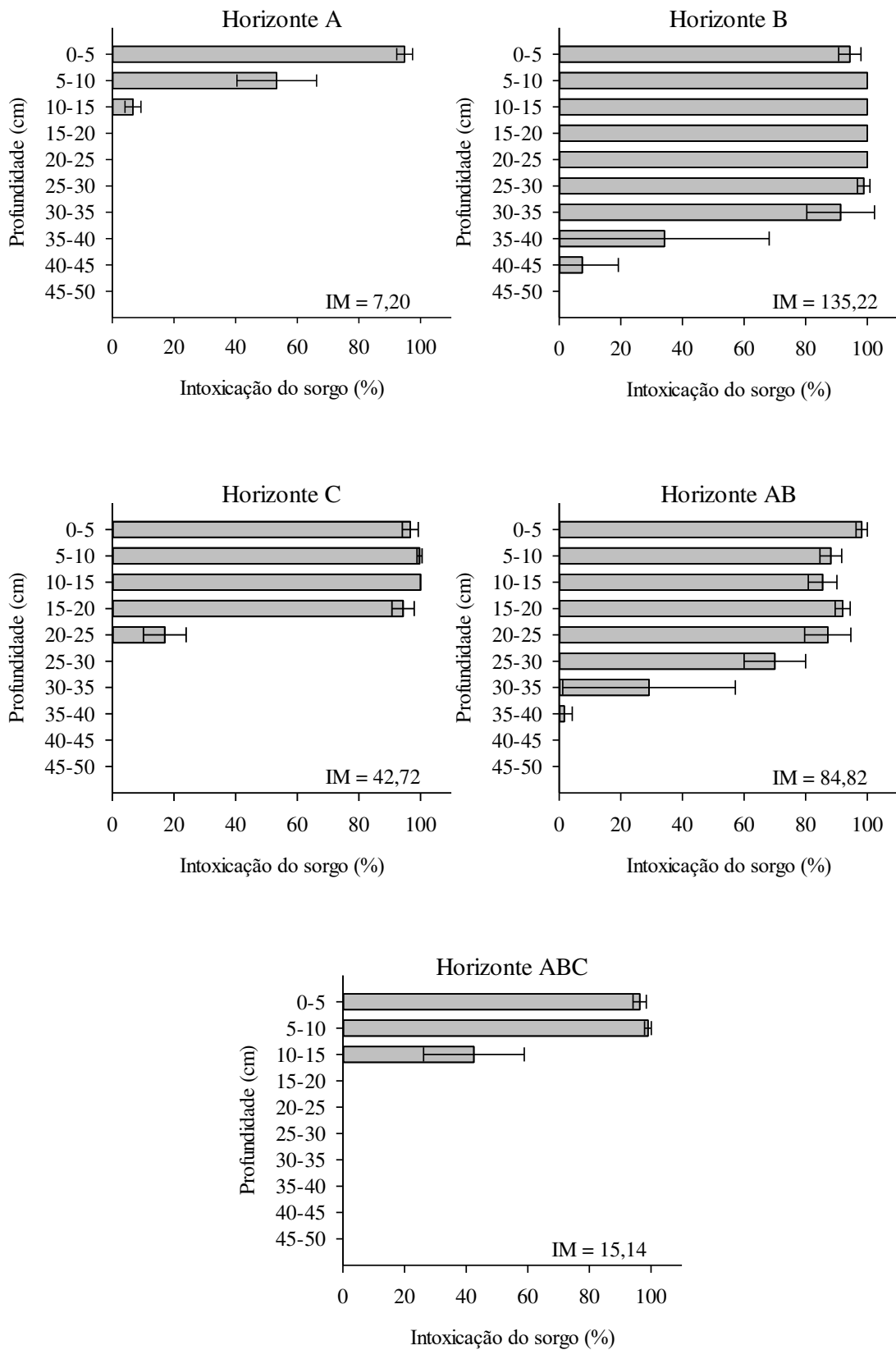
Os sintomas de intoxicação do sulfentrazone nas plantas de sorgo foram constatados em diferentes profundidades variando com os horizontes do PVA. No horizonte A, o sulfentrazone lixiviou 10 cm em concentração suficiente em intoxicar o sorgo acima de 90%. No entanto, o herbicida se mostrou presente até a profundidade de 10-15 cm, causando cerca de 20% de intoxicação na planta indicadora. Já nos horizontes mais profundos do PVA o sulfentrazone teve maior facilidade em lixiviar, atingindo a profundidade de 30-35 cm no horizonte B e 45-50 cm no horizonte C. Nos tratamentos que haviam mistura dos horizontes o sulfentrazone foi encontrado na profundidade de 15-20 cm tanto para a mistura AB quanto em ABC (Figura 2 e Apêndice XII).

No LVA, o sulfentrazone lixiviou até 10-15 cm no horizonte A causando cerca de 10% de intoxicação no sorgo. Tendência semelhante ao PVA aconteceu com o LVA, em que os horizontes mais profundos se mostraram ser mais propícios à lixiviação do sulfentrazone. O que chama a atenção no LVA é que o sulfentrazone foi mais lixiviado no horizonte B em relação ao horizonte C. O sorgo apresentou intoxicação pelo herbicida até a profundidade de 40-45 cm e 20-25 cm nos horizontes B e C, respectivamente. Os horizontes provenientes da mistura no LVA foram muito influenciados pelo horizonte B. Na mistura AB (proporção 1/3 de A/B) o sulfentrazone foi evidenciado até a profundidade de 35-40 cm enquanto na mistura ABC, onde a proporção de cada horizonte é igual, o herbicida lixiviou apenas até 10-15 cm (Figura 3 e Apêndice XIII).

Através do índice de mobilidade (IM) do sulfentrazone é possível observar em quais horizontes do PVA e LVA o herbicida é mais facilmente lixiviado. A lixiviação do sulfentrazone tendeu a seguinte ordem crescente nos horizontes do PVA:  $A < AB \leq ABC < B < C$  com IM, respectivamente, igual a 12,17; 24,30; 24,64; 87,68 e 223,69 (Figura 2). Para o LVA foi:  $A < ABC < C < AB < B$  com IM, respectivamente, igual a 7,20; 15,14; 42,72; 84,82 e 135,22 (Figura 3).



**Figura 2.** Lixiviação do sulfentrazone em horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo, avaliado aos 14 dias após a emergência do sorgo, sob 60 mm de chuva simulada. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão ( $n = 3$ ).



**Figura 3.** Lixiviação do sulfentrazone em horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo, avaliado aos 14 dias após a emergência do sorgo, sob 60 mm de chuva simulada. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão ( $n = 3$ ).

## **Ensaio químico**

### *Seletividade*

O método de extração realizado neste estudo se mostrou seletivo para o sulfentrazone em todos os horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo (Apêndice XIV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Apêndice XV). A seletividade é definida como a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, a substância em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra completa (Ribani et al. 2004). Pelos cromatogramas nos Apêndices citados observa-se o pico de resposta exclusivo do sulfentrazone no tempo de retenção dessa molécula.

### *Linearidade*

As curvas analíticas para averiguação da linearidade do equipamento e do método de extração estão representadas em cada matriz (horizontes dos solos) nos Apêndices XVI e XVII para o PVA e LVA, respectivamente. O método se mostrou ter boa linearidade em todas as amostras avaliadas, o que permite fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da sulfentrazone (Ribani et al. 2004). O ajuste dos dados no modelo linear foi dado como satisfatório pelos guias de validação de métodos, que apresentaram coeficiente de determinação superior a 0,99 (ANVISA 2003; INMETRO 2016).

Os resíduos da avaliação das curvas analíticas apresentaram distribuição aleatória nos horizontes do PVA (Apêndice XVIII) e LVA (Apêndice XIX), reforçando ainda mais o bom ajuste dos dados ao modelo.

### *Limites de detecção e quantificação*

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Já o limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com exatidão (INMETRO 2016). O LD e LQ para cada horizonte dos solos em estudo podem ser visualizados no Apêndice XX.

### *Exatidão*

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro

(INMETRO 2016). O processo utilizado para avaliar a exatidão do método foi por meio do ensaio de recuperação.

Os valores obtidos de recuperação do sulfentrazone nas amostras variaram de 71,02 a 114,37% (Apêndice XXI). Esses resultados indicam que a recuperação do sulfentrazone nos horizontes do PVA e LVA estão em conformidade com os guias de validação dos métodos, sendo aceito intervalo de recuperação entre 70 e 120% para análise de resíduos (Ribani et al. 2004).

#### *Precisão (Repetitividade e Precisão Intermediária)*

A precisão do método representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões (INMETRO 2016), e foi validada considerando-se os níveis repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição (Ribani et al. 2004). Os valores aceitáveis em métodos de análise de traços ou impurezas são de coeficiente de variação de até 20% (Ribani et al. 2004). Neste estudo o coeficiente de variação ficou entre 0,67 e 15,04% para as concentrações do sulfentrazone nos horizontes do PVA e LVA (Apêndice XXII).

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas (Ribani et al. 2004). A variação decorrente da repetição da técnica de extração em três dias diferentes é demonstrada no Apêndice XXIII, expresso pelo coeficiente de variação. Em todos os horizontes do PVA e LVA o coeficiente de variação foram inferiores a 20%, indicando que o método de extração é preciso.

#### *Estudo de Lixiviação*

O sulfentrazone lixiviou apenas até a profundidade de 10-15 cm no horizonte A do PVA sob 60 mm de chuva. Nessa profundidade, a concentração do herbicida foi inferior a  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nos primeiros 5 cm, a concentração do sulfentrazone foi aproximadamente  $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  na profundidade 5-10 cm. A lixiviação do sulfentrazone foi facilitada nos horizontes mais profundos do Argissolo Vermelho-Amarelo. No horizonte B, a molécula foi transportada ao longo da coluna de solo e atingiu a profundidade de 25-30 cm. A concentração do herbicida nas profundidades ficou menor devido a diluição da quantidade da molécula no perfil do solo. No horizonte C do PVA o sulfentrazone atingiu até a profundidade 40-45 cm da coluna do

ensaio, evidenciando ainda mais a facilidade de lixiviação do sulfentrazone nas camadas mais profundas do PVA. As concentrações do sulfentrazone obtidas nas profundidades do horizonte C foram ainda menores devido ao efeito de diluição (Figura 4).

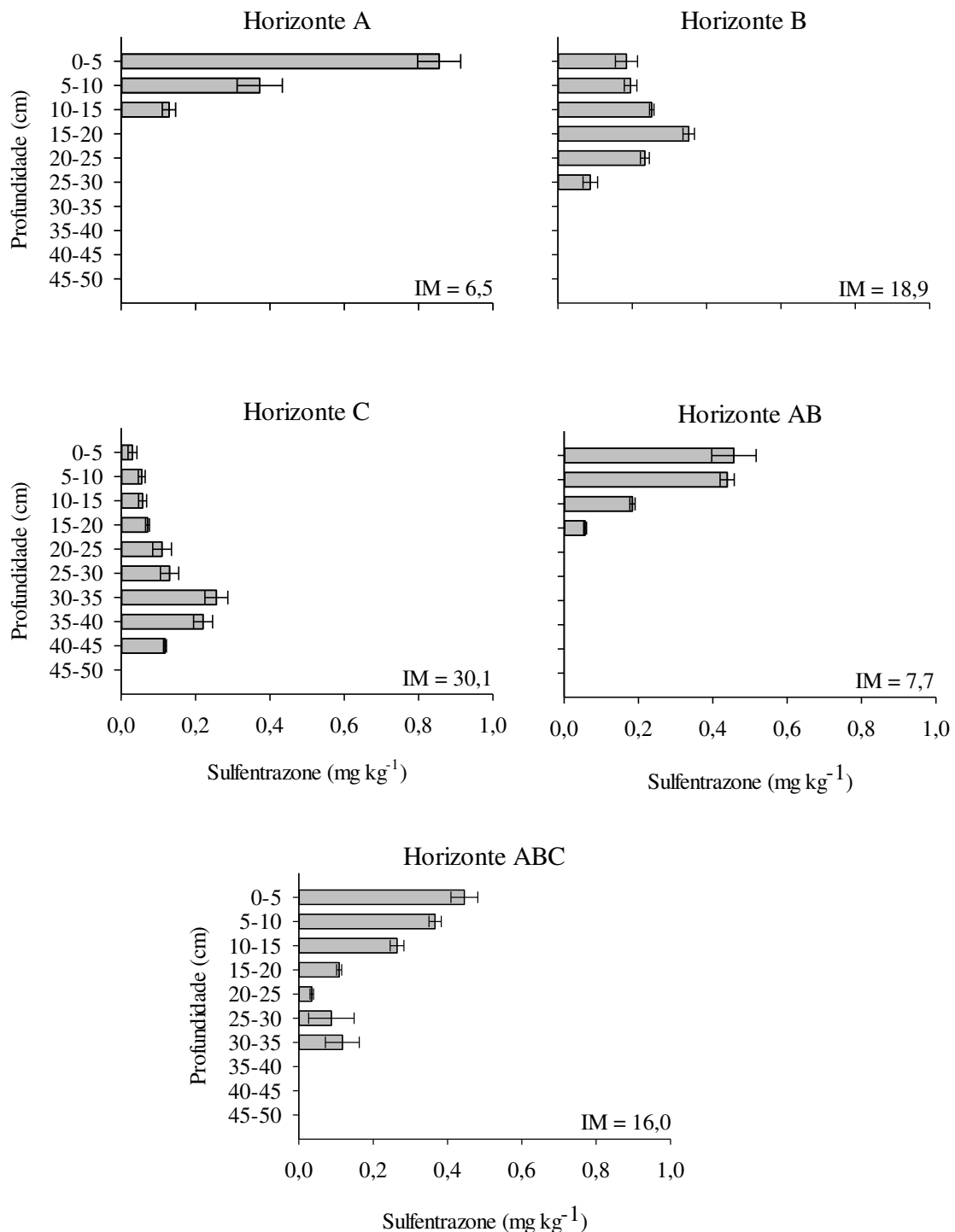
A lixiviação do sulfentrazone nos tratamentos com mistura de horizontes se comportou de forma intermediária, resultado que era esperado. Na mistura dos horizontes AB do Argissolo Vermelho-Amarelo o sulfentrazone lixiviou até a profundidade 15-20 cm na coluna, não ultrapassando a concentração  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  em nenhuma das profundidades. Já a mistura dos horizontes ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo proporcionou maior lixiviação do sulfentrazone, atingindo a profundidade 30-35 cm, também com concentração inferior a  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  nas profundidades avaliadas (Figura 4). A lixiviação do sulfentrazone na mistura dos horizontes ABC foi fortemente influenciada pelo horizonte C.

A lixiviação do sulfentrazone nos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo se comportou de maneira semelhante aos horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo, com algumas ressalvas. O sulfentrazone foi encontrado até a profundidade 5-10 cm no horizonte A do LVA, quantificando cerca de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  nessa profundidade. Nos primeiros 5 cm, a concentração do herbicida foi aproximadamente  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . A lixiviação do sulfentrazone no horizonte B do LVA foi maior, sendo identificado até a profundidade 30-35 cm na coluna. Diferentemente do que ocorreu no PVA, no LVA a maior lixiviação do sulfentrazone se deu no horizonte B. No horizonte C, o herbicida foi transportado à profundidade 15-20 cm (Figura 5).

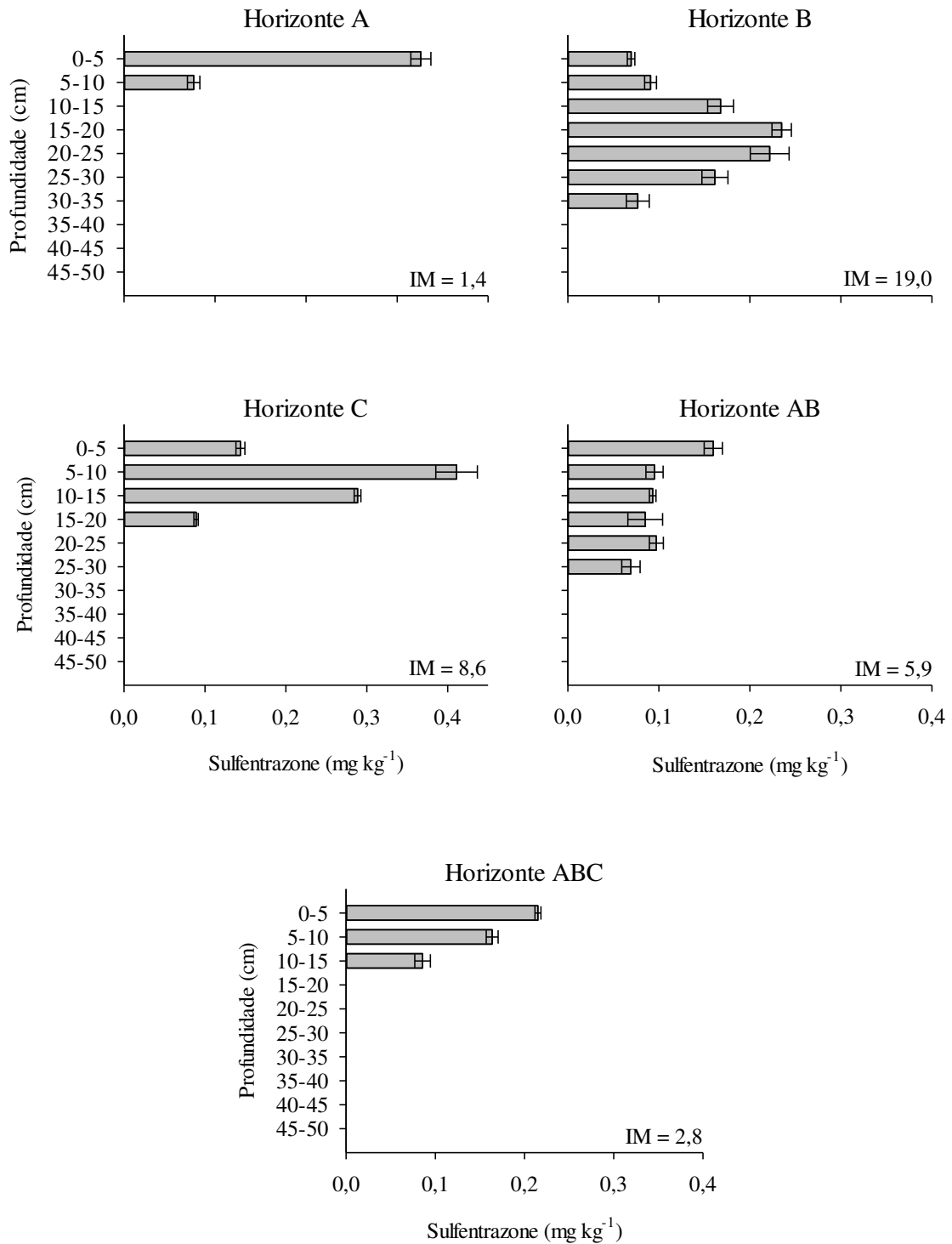
De forma análoga ao Argissolo Vermelho-Amarelo, os tratamentos com mistura de horizontes do LVA apresentaram comportamento intermediário na lixiviação do sulfentrazone. O herbicida lixiviou até a profundidade 25-30 cm na mistura dos horizontes AB, com concentração do sulfentrazone inferior a  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  nas profundidades da coluna, e na mistura dos horizontes ABC atingiu a profundidade 10-15 cm (Figura 5). A lixiviação do sulfentrazone na mistura dos horizontes AB foi mais influenciada pela maior proporção do horizonte B nessa mistura. Já a mistura dos horizontes ABC que apresentam participação igual na proporção dos horizontes na mistura, proporcionou menor lixiviação do sulfentrazone por influência dos horizontes A e B.

Através do índice de mobilidade (IM) do sulfentrazone é possível observar em quais horizontes do PVA e LVA o herbicida é mais facilmente lixiviado. A lixiviação do sulfentrazone tendeu a seguinte ordem crescente nos horizontes do PVA:  $A < AB < ABC < B < C$  com IM, respectivamente, igual a 6,5; 7,7; 16,0; 18,9 e 30,1 para os seus horizontes (Figura

4); Já no LVA o comportamento foi: A < ABC < AB < C < B com IM, respectivamente, igual a 1,4; 2,8; 5,9; 8,6 e 19,0 para os seus horizontes (Figura 5).



**Figura 4.** Concentração do sulfentrazone no perfil da coluna de horizontes de um Argissolo Vermelho-Amarelo, sob 60 mm de chuva simulada. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão (n = 3).



**Figura 5.** Concentração do sulfentrazone no perfil da coluna de horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo, sob 60 mm de chuva simulada. As barras representam a média  $\pm$  desvio-padrão ( $n = 3$ ).

## DISCUSSÃO

O fato da mobilidade do sulfentrazone ser menor no horizonte A em ambos os solos se deve principalmente ao teor de matéria orgânica presente em suas superfícies. Nesse horizonte o teor de matéria orgânica foi 6,0 e 3,3 dag kg<sup>-1</sup> no PVA e LVA, respectivamente (Tabela 1). A molécula do sulfentrazone apresenta átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio (Apêndice I). Estes podem se ligar à matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, apresentar menor lixiviação no horizonte A. Isto pode ser atribuído à interação de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre a molécula e grupos carboxílicos da matéria orgânica (Delle Site 2001).

Nos horizontes mais profundos do PVA o teor de matéria orgânica é muito baixo, com apenas 0,6 e 0,1 dag kg<sup>-1</sup> nos horizontes B e C, respectivamente (Tabela 1). Esses teores são basicamente insignificantes em reduzir a lixiviação do sulfentrazone, sendo essa a principal razão para maior mobilidade desse herbicida nos horizontes com baixo teor de matéria orgânica. A diferença entre os teores de matéria orgânica dos horizontes B e C do PVA é o motivo que resultou na maior mobilidade do sulfentrazone no horizonte C em relação ao horizonte B.

A matéria orgânica do solo não deve ser generalizada como sendo apenas substâncias húmicas, mas uma mistura complexa de resíduos de plantas e microrganismos em vários estágios de decomposição (Miltner et al. 2012). Uma vez que a biomassa microbiana contribui com cerca de 80% da matéria orgânica (Miltner et al. 2012), a mineralização desta nos horizontes mais profundos do perfil do solo pode ser dificultada ou até mesmo impedida por haver entupimento da porosidade do solo através da iluviação, por exemplo, de argila e sesquióxidos para os horizontes B e C, deixando um microambiente com baixo O<sub>2</sub> para o crescimento e desenvolvimento da microbiota do solo (Vermeire et al. 2018). Por essa perspectiva, a redução do teor de matéria orgânica nos horizontes mais profundos dos solos é natural e esperada.

O aumento da mobilidade do sulfentrazone em função da redução no teor de matéria orgânica nos horizontes mais profundos corrobora com os resultados observados no Planossolo Háplico (Faustino et al. 2015). O Planossolo Háplico apresentou o menor teor de matéria orgânica entre os solos do estudo realizado por esses autores, resultando no solo que apresentou maior lixiviação do sulfentrazone. Em contrapartida, comparando-se dois solos de textura semelhante, porém, muito diferentes quanto ao teor de matéria orgânica, observou-se menor lixiviação do sulfentrazone no solo com maior teor de matéria orgânica (Melo et al. 2010). O mesmo comportamento é relatado para o Neossolo e Latossolo que apresentaram os menores

teores de matéria orgânica e maior mobilidade do sulfentrazone entre cinco solos estudados por Braga et al. (2016).

Os horizontes em mistura AB e ABC proporcionaram lixiviação intermediária do sulfentrazone em comparação aos horizontes isolados em ambos os solos (PVA e LVA), sendo influenciados pelo teor de matéria orgânica contribuído, principalmente, pelo horizonte A. O que chama a atenção é que apesar da mistura ABC apresentar maior teor de matéria orgânica que AB no PVA (Tabela 1), a mobilidade do sulfentrazone foi maior na mistura dos horizontes ABC. O que se observa nessa situação em específico é que apesar de ABC ter maior teor de matéria orgânica que AB, os teores foram muito semelhantes entre essas misturas de horizontes, com teores 1,5 e 1,9 dag kg<sup>-1</sup> para os horizontes AB e ABC do PVA, respectivamente.

Com os valores próximos de matéria orgânica nos horizontes AB e ABC do PVA, a influência dos atributos do solo na lixiviação do sulfentrazone deve ser analisada considerando-se a interação entre eles e não isoladamente. Assim, pode-se observar que o horizonte AB apresenta alto teor de silte enquanto ABC tem elevado teor de areia (Tabela 1). O alto teor de silte possibilitou a sorção do sulfentrazone no horizonte AB (Capítulo 1) com consequente redução da lixiviação desse herbicida nesse horizonte. Por outro lado, o alto teor de areia no horizonte ABC proporcionou maior porosidade nessa mistura de horizontes o que facilitou a lixiviação do sulfentrazone.

De modo semelhante aos horizontes AB e ABC do PVA, a lixiviação do sulfentrazone nos horizontes B e C do LVA também se comportou de maneira inesperada quanto ao teor de matéria orgânica nesses horizontes. Isso porque apesar do horizonte B do LVA apresentar 0,3 dag kg<sup>-1</sup> e o horizonte C expressar 0,1 dag kg<sup>-1</sup> de matéria orgânica, a maior lixiviação do sulfentrazone ocorreu no horizonte B. A explicação desse acontecimento é baseada no baixo teor de matéria orgânica em ambos os horizontes, evidenciando maior influência da textura nos horizontes B e C na lixiviação do sulfentrazone. O maior teor de areia no horizonte B em relação ao horizonte C do LVA (praticamente o dobro) e o elevado teor de silte do horizonte C, contribuíram para maior retenção do sulfentrazone aos colóides do horizonte C em relação ao horizonte B (Capítulo 1), com consequente aumento na lixiviação desse herbicida no horizonte B do LVA.

A influência da textura na lixiviação do sulfentrazone nos horizontes mais profundos (baixo teor de matéria orgânica) do PVA e LVA, sobretudo o teor de areia desses horizontes, é corroborado com resultados de outros estudos de lixiviação do sulfentrazone em solos. Maior

mobilidade descendente do sulfentrazone na coluna foi observada em solo de textura franco-arenosa em comparação aos solos argilosos (Melo et al. 2010). O Neossolo Quartzarênico (93% areia) foi relatado em apresentar alto potencial de lixiviação do sulfentrazone, levando aos autores concluírem que as taxas de lixiviação desse herbicida é maior em solos com altos níveis de areia (Braga et al. 2016). A alta mobilidade do sulfentrazone no Planossolo Háptico (87% areia) e Cambissolo (62% areia) também foi apontada em função principalmente pelo nível de areia (Faustino et al. 2015).

Apesar de no primeiro momento parecer claro que a mobilidade do sulfentrazone é facilitada quanto mais profundo for o horizonte do solo, observa-se neste estudo comportamento distinto desse herbicida entre os horizontes do PVA e LVA. A lixiviação do sulfentrazone seguiu essa tendência esperada ao longo do perfil do PVA. Entretanto, o resultado encontrado no perfil do LVA se mostrou inesperado, quando se observou que após a facilitação do transporte do sulfentrazone no horizonte B é imposto certo grau de impedimento no horizonte C. Esse resultado permite presumir que o sulfentrazone aplicado sobre o LVA apresenta menor risco de contaminação do lençol freático quando comparado ao PVA.

Similar ao que ocorreu na mobilidade do sulfentrazone observado neste estudo, o risco do diuron em contaminar a água subterrânea também se deu de maneira diferenciada entre o horizonte A e B de um Typic Argiudoll e um Oxic Argiudoll (Martins et al. 2019). Enquanto o índice de lixiviação do diuron nos horizontes A e B do Typic Argiudoll foram semelhantes, no Oxic Argiudoll o índice de lixiviação do horizonte B foi maior que o do horizonte A (Martins et al. 2019). Isso evidencia que a lixiviação dos herbicidas não segue a mesma tendência nos horizontes de todos os solos, e que se faz necessário mais estudos que avaliem a mobilidade do sulfentrazone e outros herbicidas devido às propriedades físico-químicas distintas no perfil dos diferentes tipos de solos. Ainda são poucos os trabalhos na literatura que avaliaram o comportamento de herbicidas nos horizontes dos solos, o que caracteriza uma área com grande potencial a ser estudado mais profundamente.

## CONCLUSÕES

A lixiviação do sulfentrazone ocorre de forma heterogênea no perfil do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Nos horizontes mais profundos desses solos, com menor teor de matéria orgânica, a lixiviação do sulfentrazone é facilitada, o que aumenta a probabilidade de contaminação da água subterrânea quando esse herbicida atinge camadas mais profundas no perfil dos solos. A ordem crescente da mobilidade

do sulfentrazone nos horizontes do PVA foi:  $A < AB < ABC < B < C$ , enquanto no LVA:  $A < ABC < AB < C < B$ .

## REFERÊNCIAS

- Alletto L, Coquet Y, Benoit P, et al (2010) Tillage management effects on pesticide fate in soils . A review. *Agron Sustain Dev* 30:367–400
- Andrade SRB, Silva AA, Queiroz MELR, et al (2010) SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO COM DIFERENTES VALORES DE PH. *Planta Daninha* 28:177–184
- ANVISA (2003) Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA
- Biondino D, Borrelli L, Critelli S, et al (2020) A multidisciplinary approach to investigate weathering processes affecting gneissic rocks (Calabria, southern Italy). *Catena* 187:1–17. doi: 10.1016/j.catena.2019.104372
- Braga DF, Freitas FCL, Rocha PRR, et al (2016) LEACHING OF SULFENTRAZONE IN SOILS FROM THE SUGARCANE REGION IN THE NORTHEAST REGION OF BRAZIL. *Planta Daninha* 34:161–169. doi: 10.1590/S0100-83582016340100017
- Costa AIG, Queiroz MELR, Neves AA, et al (2015) Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. *Environ Sci Pollut Res* 22:3457–3466. doi: 10.1007/s11356-014-3557-5
- Deere DU, Patton FD (1971) Slope Stability in Residual Soils. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. San Juan, Puerto Rico. pp 87–170
- Delle Site A (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . A Review. *J Phys Chem Ref Data* 30:187–439
- Embrapa (2017) *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 3rd edn.
- European Weed Research Council (1964) EWRC - Notes and News. *Weed Res* 4:88–88. doi: 10.1111/j.1365-3180.1964.tb00275.x
- FAOSTAT (2017) FAOSTAT. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP>. Accessed 4 May 2020
- Faustino LA, FREITAS MAM, PASSOS ABRJ, et al (2015) MOBILIDADE DO SULFENTRAZONE EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS. *Planta Daninha* 33:795–802. doi: 10.1590/S0100-83582015000400018
- INMETRO (2016) Coordenação Geral de Acreditação ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS
- Korres NE, Norsworthy JK, Mauromoustakos A (2019) Effects of Palmer Amaranth ( *Amaranthus palmeri* ) Establishment Time and Distance from the Crop Row on Biological and Phenological Characteristics of the Weed: Implications on Soybean Yield. *Weed Sci* 67:126–135. doi: 10.1017/wsc.2018.84
- Langaro AC (2018) Sorção e lixiviação do sulfentrazone em latossolo vermelho-amarelo aplicado de forma isolada e em mistura com formulações de glyphosate. Universidade Federal de Viçosa
- Langaro AC, BARROS JPA, SOUZA MF, et al (2019) Estimation of Sulfentrazone Leaching

- in Isolated Application and in Mixture with Glyphosate. *Planta Daninha* 37:. doi: 10.1590/s0100-83582019370100017
- Madalão JC, SILVA AA, FARIA AT, et al (2019) Leaching and Persistence of Sulfentrazone when Mixed with Adjuvants. *Planta Daninha* 37:. doi: 10.1590/s0100-83582019370100088
- MAPA (2020) Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Accessed 11 Jun 2019
- Martins EC, Melo VF, Abate G (2019) Sorption and desorption of diuron on Typic Argiudoll, Oxic Argiudoll and on their clay fractions: environmental aspects. *J Environ Sci Heal Part B Pestic Food Contam Agric Wastes* 1–8. doi: 10.1080/03601234.2019.1655376
- Melo CAD, Medeiros WN, Tuffi Santos LD, et al (2010) Lixiviação de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos1. *Planta Daninha* 28:385–392. doi: 10.1590/s0100-83582010000200018
- Miltner A, Bombach P, Schimdt-Brücken B, Kästner M (2012) SOM genesis: microbial biomass as a significant source. *Biogeochemistry* 111:41–55
- Monquero PA, Silva P V., Silva Hirata AC, et al (2010) Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. *Planta Daninha* 28:185–195. doi: 10.1590/s0100-83582010000100022
- Passos ABRJ, Freitas MAM, Gonçalves VA, et al (2015) Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. *Environ Earth Sci* 74:1211–1215. doi: 10.1007/s12665-015-4110-7
- Ribani M, Bottoli CBG, Collins CH, et al (2004) Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova* 27:771–780. doi: 10.1590/S0100-40422004000500017
- USEPA (2009) USEPA - United States Environmental Protection Agency - office of prevention, pesticides and toxic substances
- Vermeire M-L, Cornélis J-T, Van Ranst E, et al (2018) Soil Microbial Populations Shift as Processes Protecting Organic Matter Change During Podzolization. *Front Environ Sci* 6:1–16
- Weber JB, Mahnken GE, Swain LR (1999) EVAPORATIVE EFFECTS ON MOBILITY OF 14C-LABELED TRIASULFURON AND CHLORSULFURON IN SOILS. *Soil Sci* 164:414–427

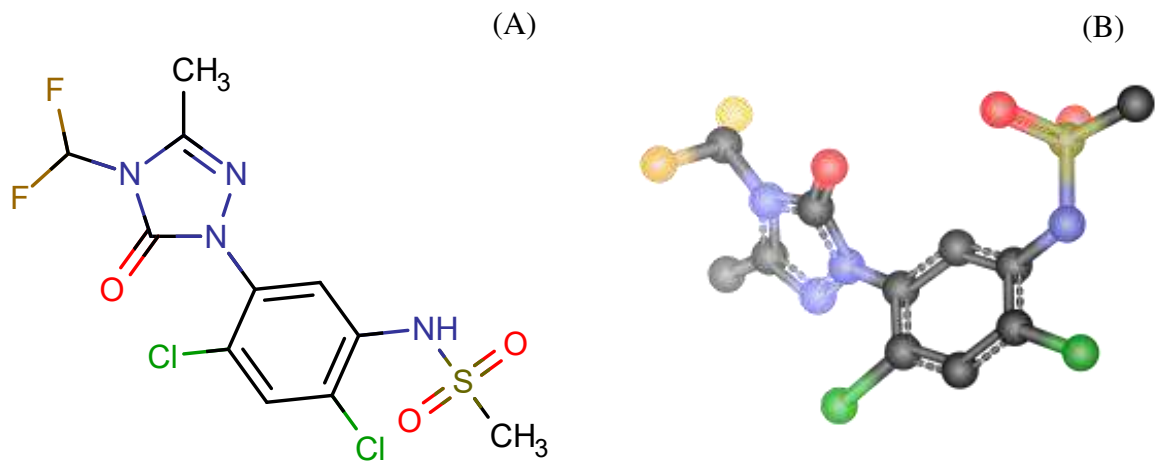
## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho estudou-se a dinâmica do sulfentrazone nos horizontes de duas das principais classes de solos do Brasil, o Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo. O estudo de comportamento desse herbicida no perfil dos solos contou com os ensaios biológicos e químicos para assegurar e aumentar a confiabilidade dos resultados. A sorção e a lixiviação do sulfentrazone foram avaliadas nos horizontes A, B, C e nas misturas dos horizontes AB e ABC de ambos os solos. Ao longo do perfil, os atributos químicos e físicos se mostraram ser muito diferentes, devido aos processos de formação dos solos, contribuindo para a diversidade de respostas na dinâmica do sulfentrazone avaliado em profundidade.

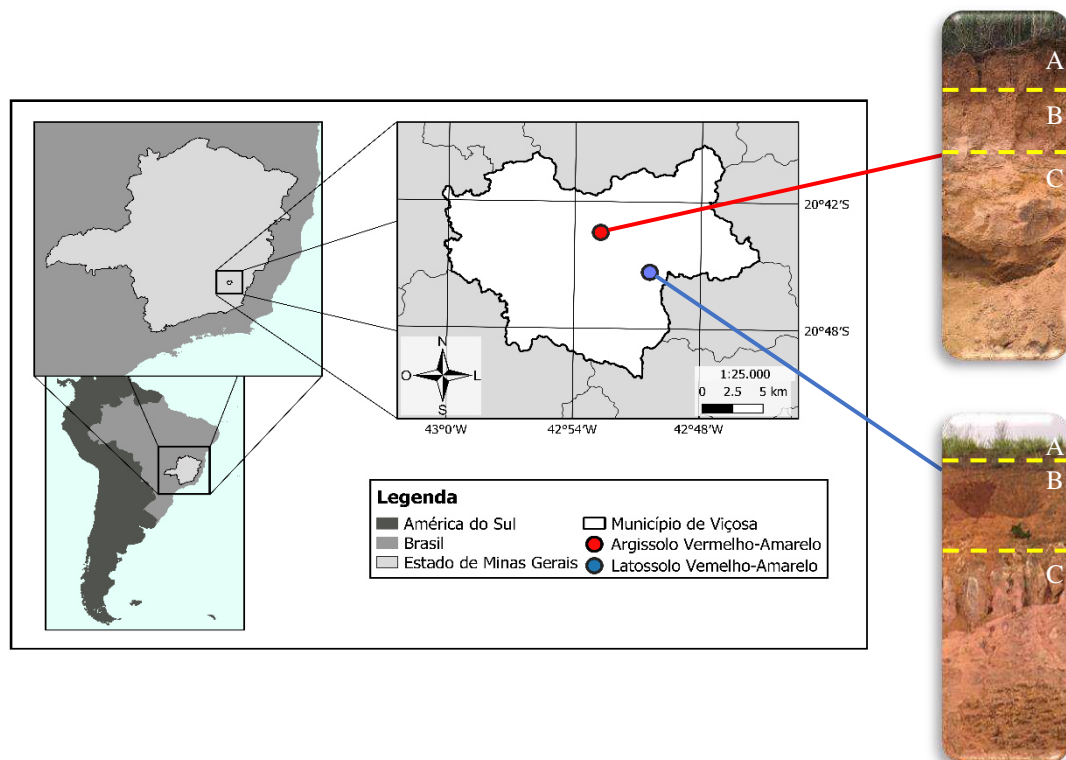
A hipótese de que o comportamento desse herbicida ocorre de maneira distinta, entre as camadas do perfil dos solos, foi constatada pela diferença nos índices de sorção e lixiviação nos horizontes A, B e C de ambos os solos. Na camada superficial o herbicida foi mais sorvido aos coloides por haver maior teor de matéria orgânica, resultando em menor lixiviação da molécula química. Em contrapartida, os horizontes mais profundos apresentaram teores de matéria orgânica insignificantes que contribuíram na baixa sorção e alta mobilidade do sulfentrazone no perfil dos solos.

Apesar da matéria orgânica ter se apresentado como o principal fator que influencia o comportamento do sulfentrazone, o conhecimento da interação entre todos os atributos é de extrema importância em se avaliar o risco potencial de contaminação da água subsuperficial em cada tipo de solo. Isso pôde ser observado entre o Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, onde os horizontes apresentaram influência de forma distinta na dinâmica do sulfentrazone. Com os resultados obtidos nesta tese, fica evidente a necessidade de estudos mais aprofundados em avaliar o comportamento dos herbicidas não apenas na superfície dos solos, e sim, ao longo do seu perfil. O conhecimento das interações envolvidas entre os coloides e a molécula que acontecem dentro dos solos, a nível de profundidade, permitirá predizer os solos do Brasil em que os herbicidas terão maior potencial em contaminar a água subterrânea. Este conhecimento, poderá auxiliar no adequado posicionamento de herbicidas, visando a redução dos riscos de contaminação ambiental.

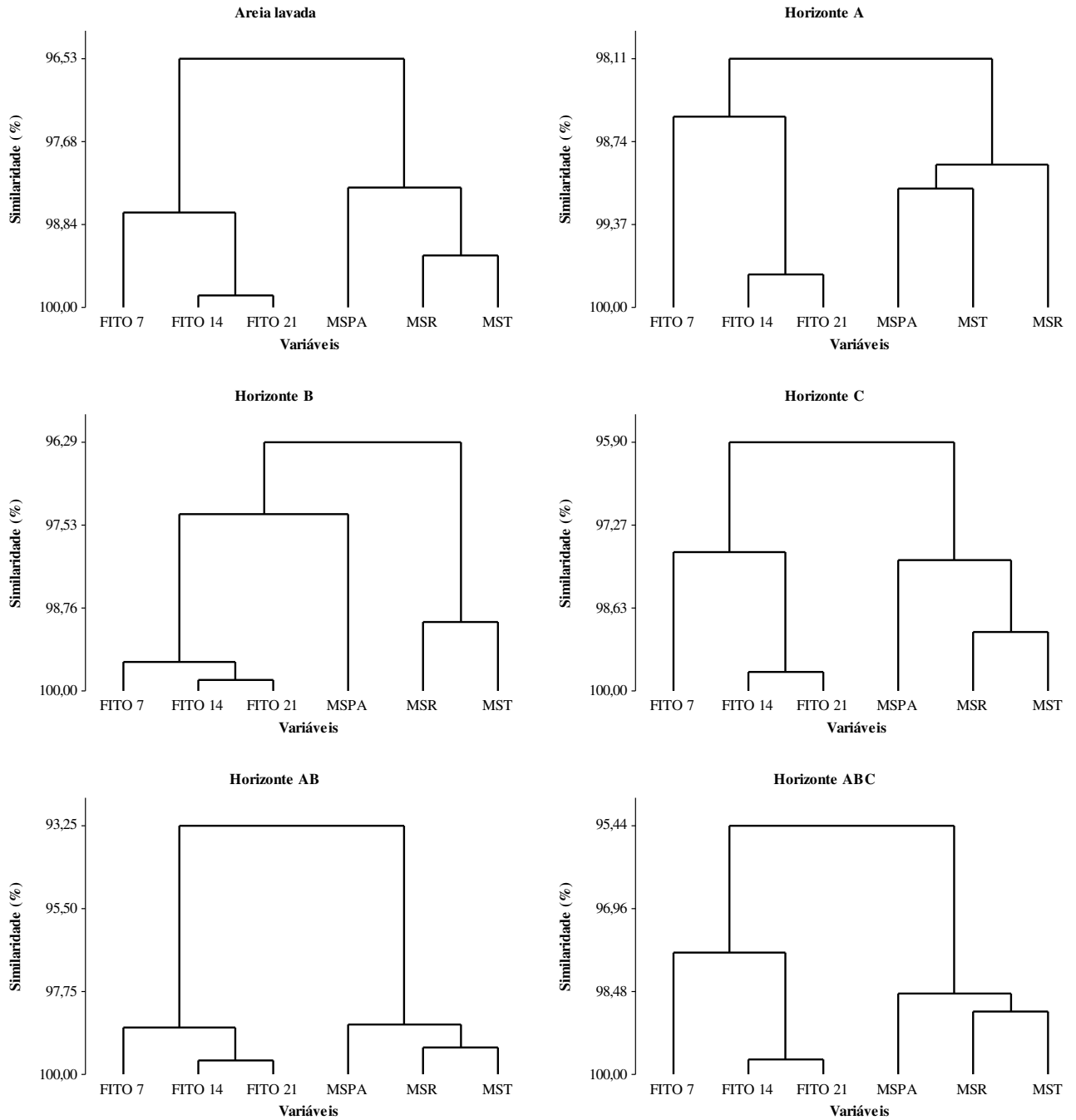
## ANEXOS



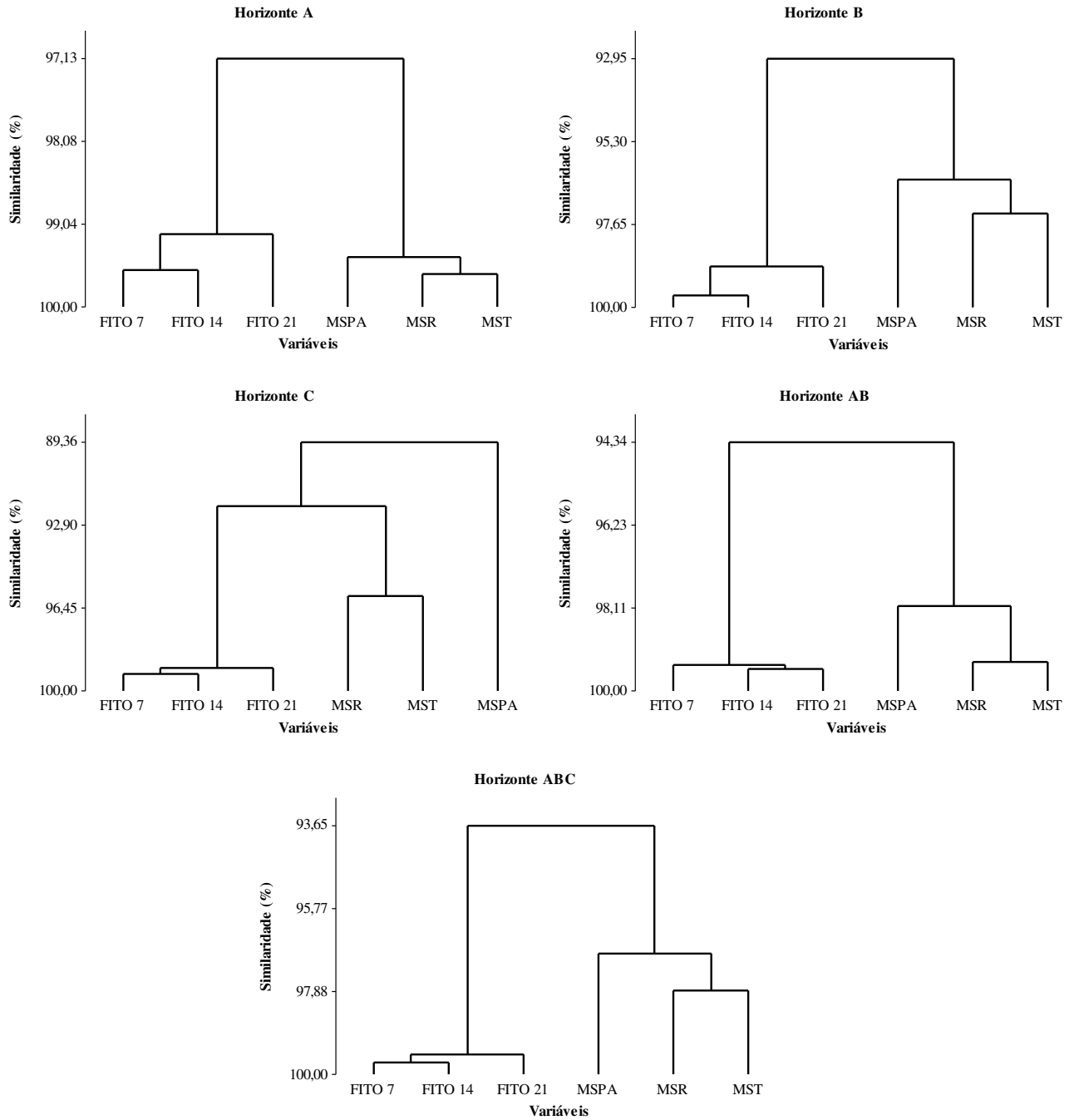
**Anexo I.** Estrutura química do sulfentrazone em duas (A) e em três dimensões (B).



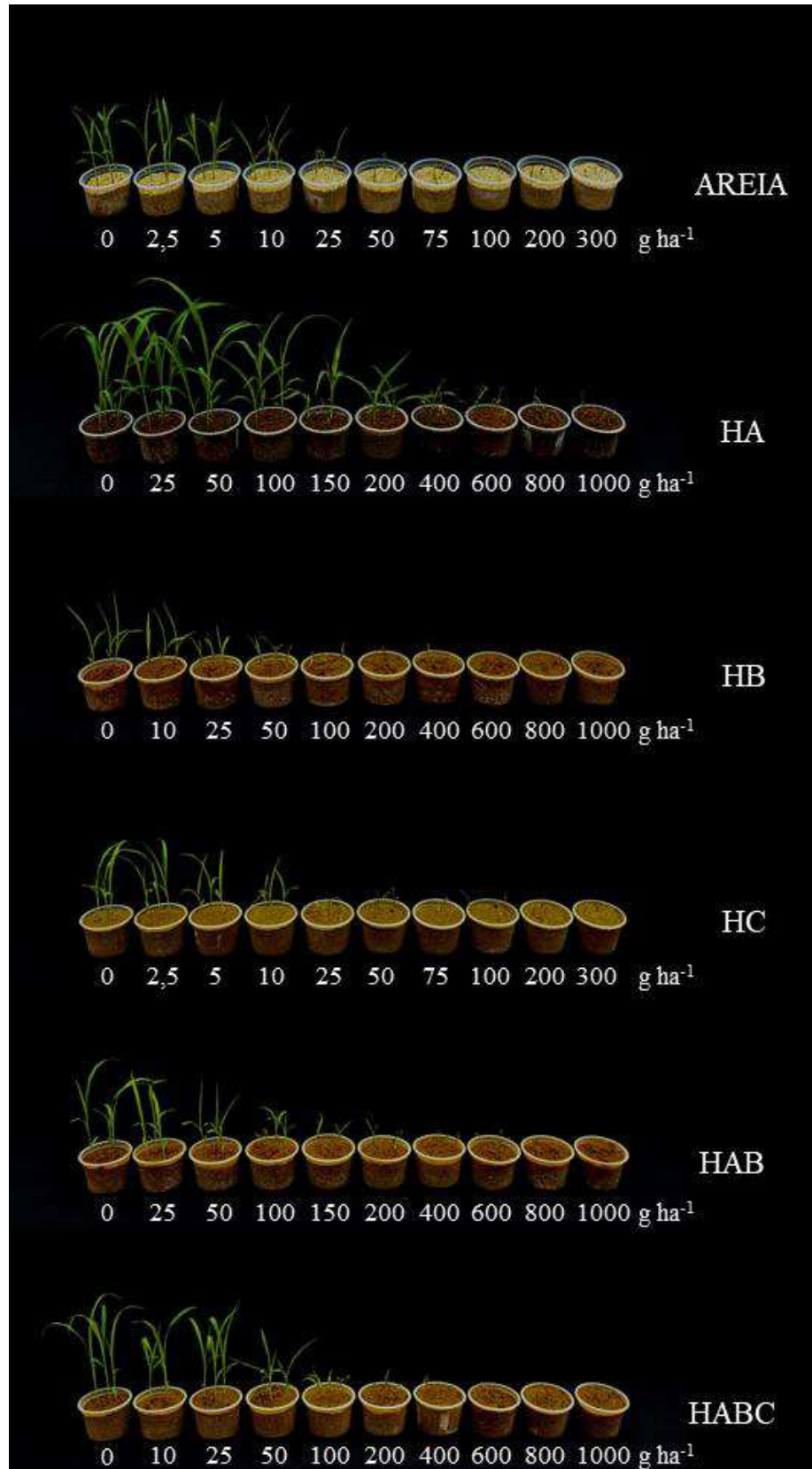
**Anexo II.** Amostras dos horizontes A, B e C coletadas em um Latossolo Vermelho-Amarelo (coordenadas geográficas: 20°45'20,36''S e 42°50'24,17''O) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (coordenadas geográficas: 20°43'26,75''S e 42°52'45,98''O) no município de Viçosa-MG.



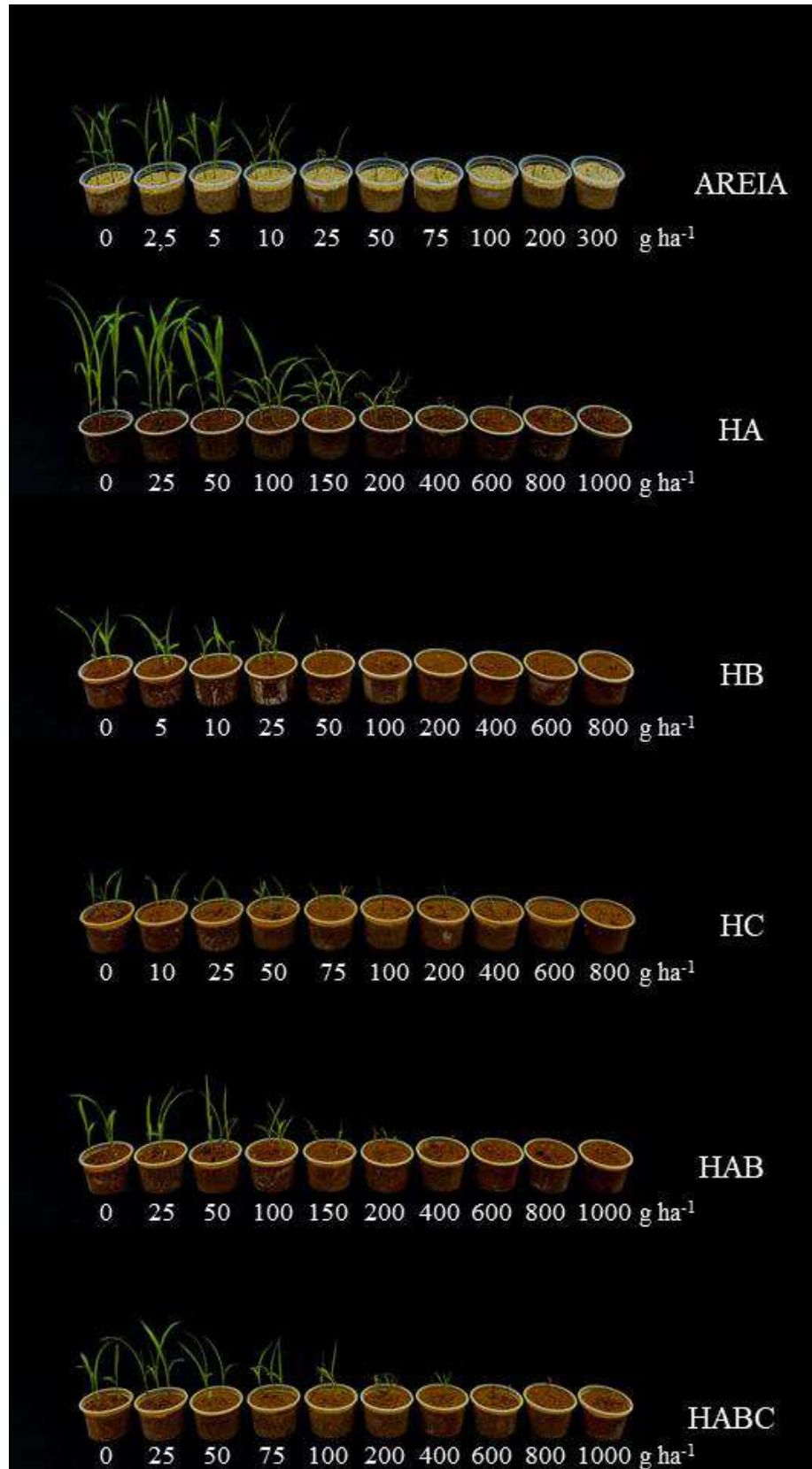
**Apêndice III.** Porcentagem de similaridade entre as variáveis: intoxicação do sorgo aos 7 (FITO 7), 14 (FITO 14), 21 (FITO 21) dias após a emergência, matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSR) e total (MST) em areia e em horizontes de Argissolo Vermelho-Amarelo.



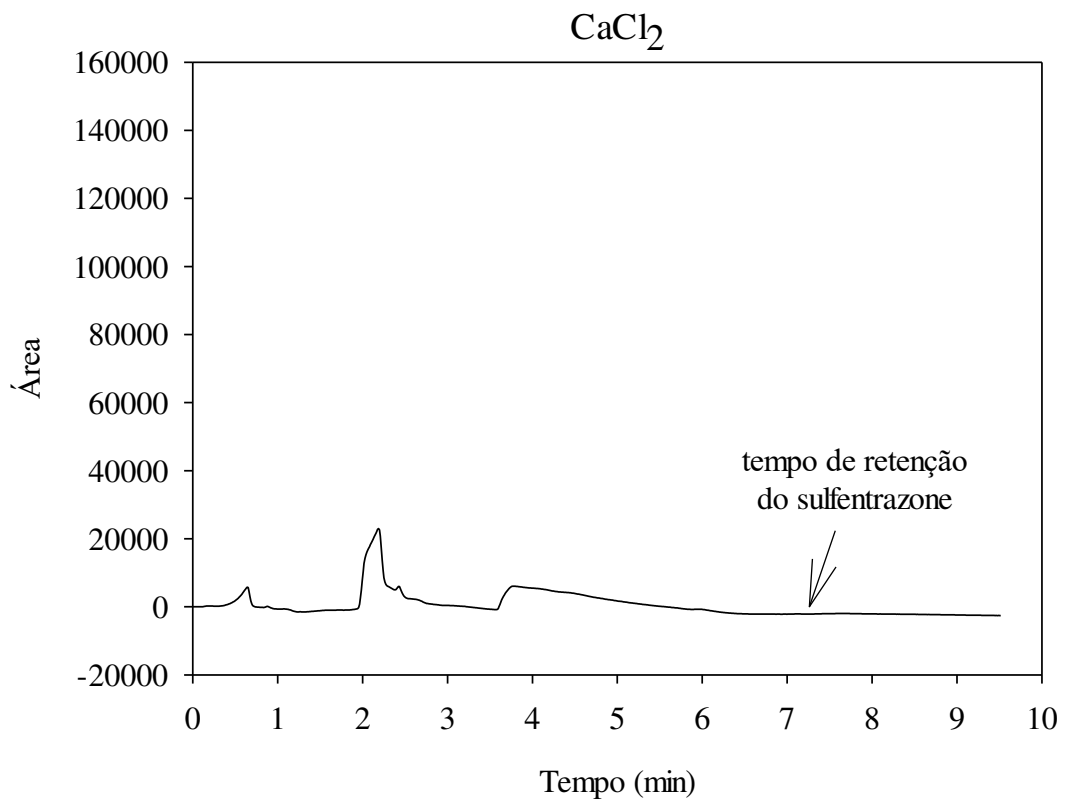
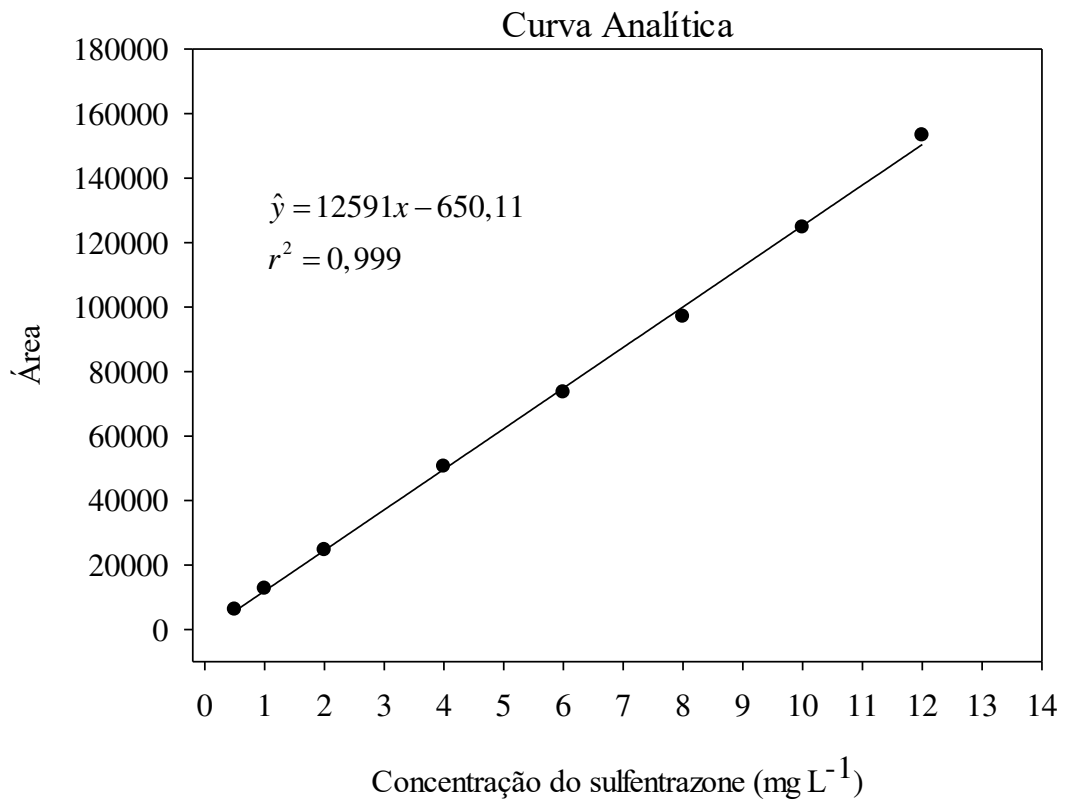
**Apêndice IV.** Porcentagem de similaridade entre as variáveis: intoxicação do sorgo aos 7 (FITO 7), 14 (FITO 14), 21 (FITO 21) dias após a emergência, matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSR) e total (MST) em horizontes de Latossolo Vermelho-Amarelo.



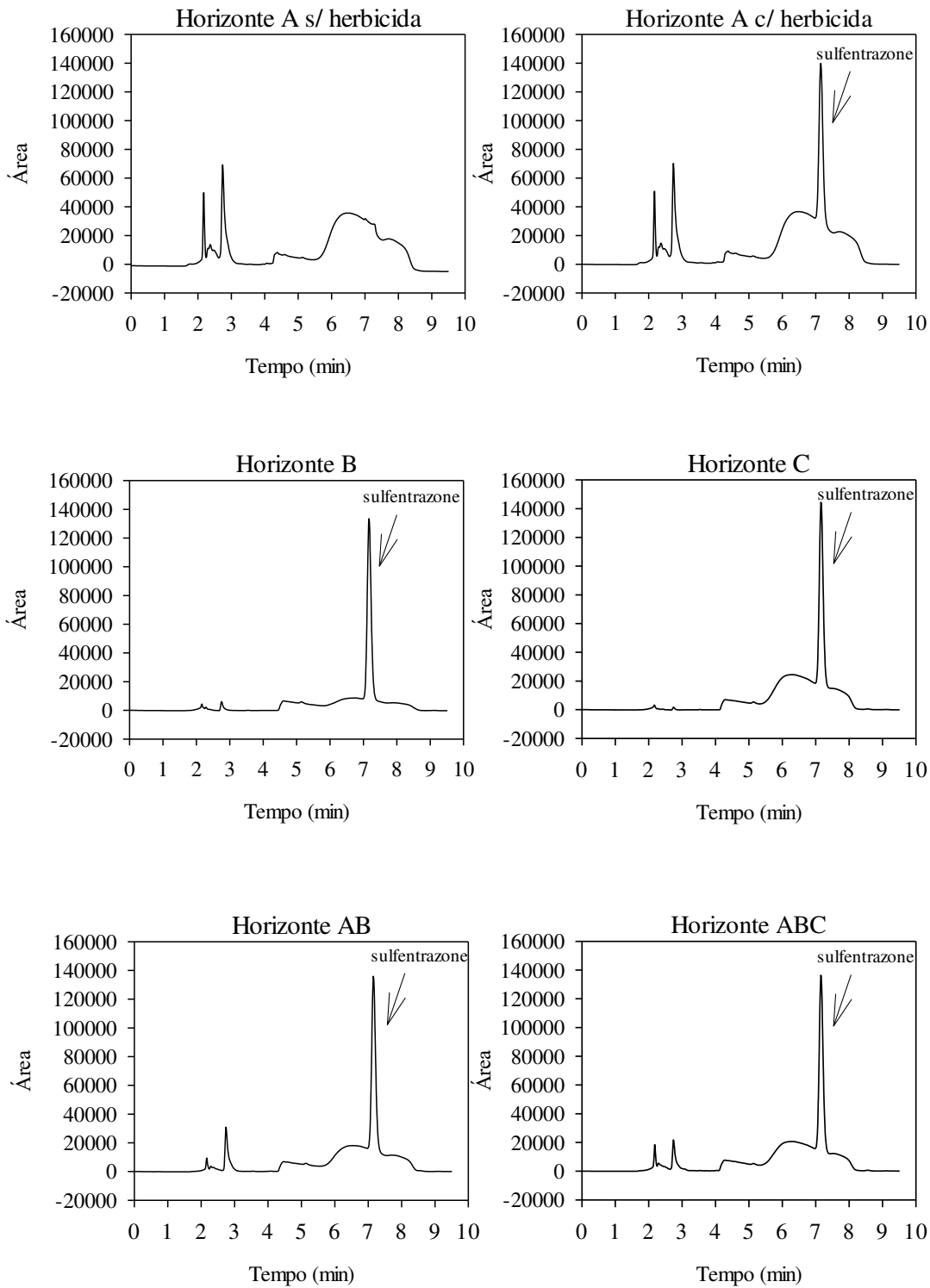
**Apêndice V.** Fotografia das plantas de sorgo aos 21 dias após a emergência tratadas com doses crescentes de sulfentrazone em areia lavada e nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo.



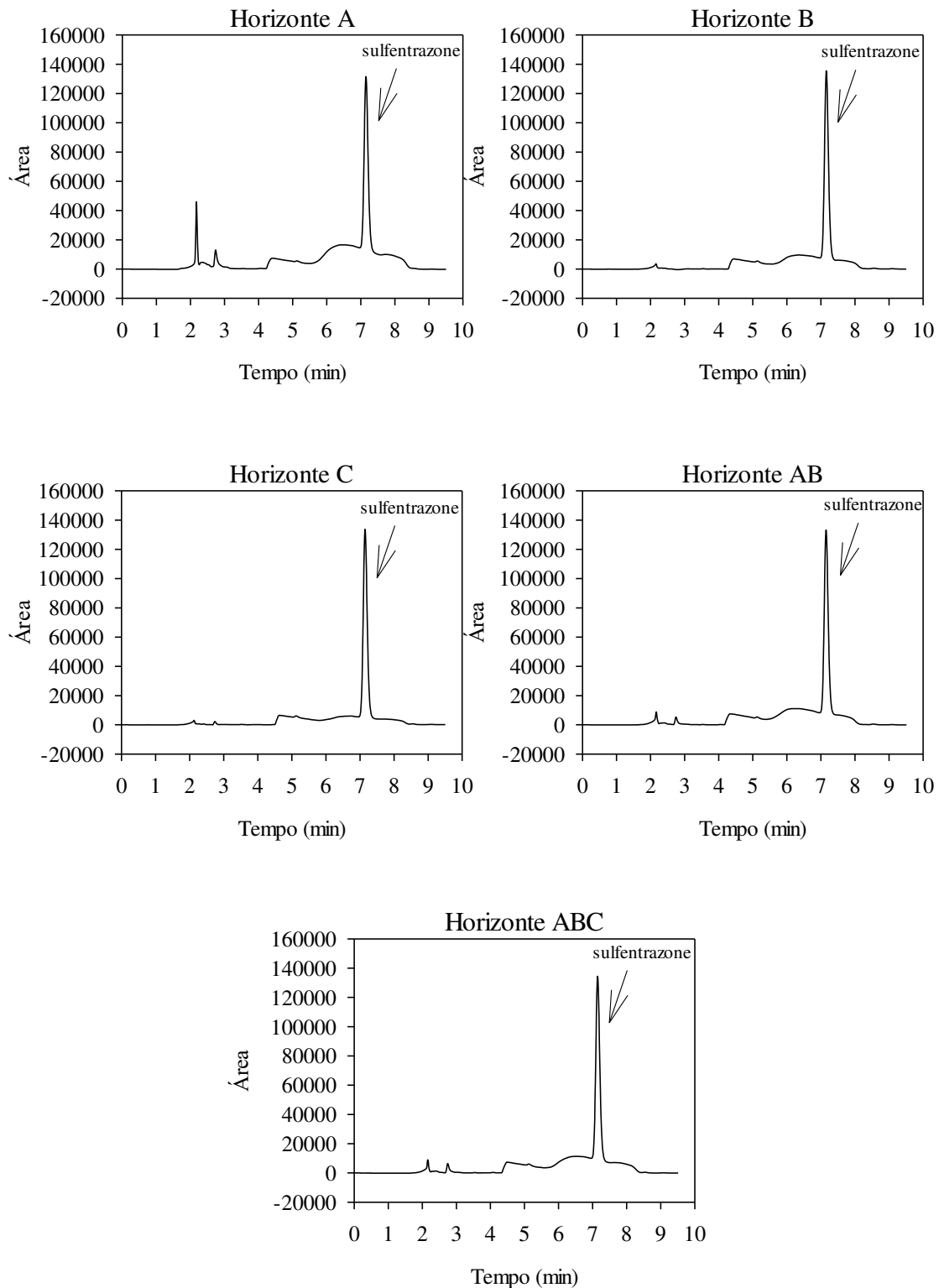
**Apêndice VI.** Fotografia das plantas de sorgo aos 21 dias após a emergência tratadas com doses crescentes de sulfentrazone em areia lavada e nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo.



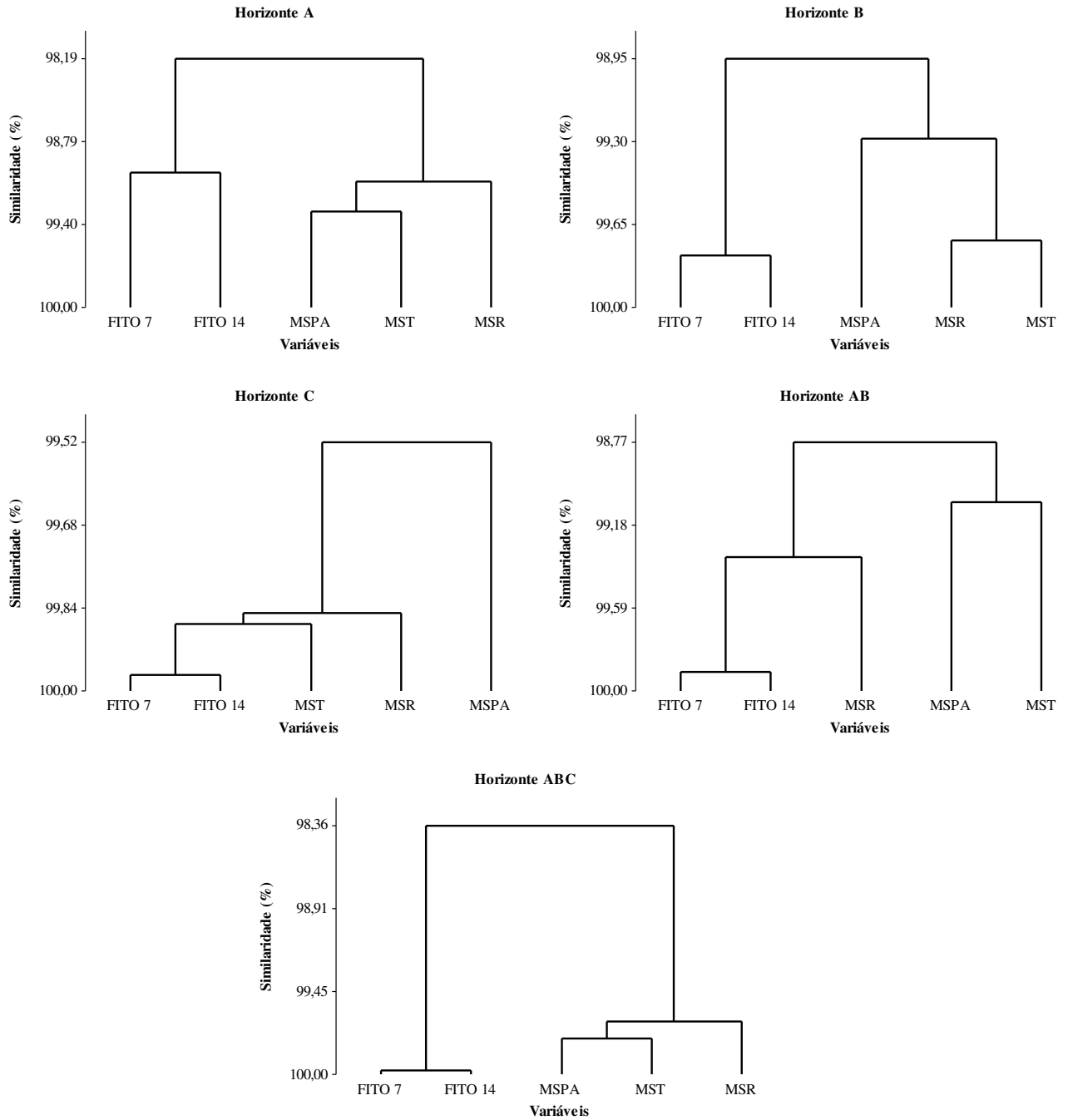
**Apêndice VII.** Curva analítica do sulfentrazone em CaCl<sub>2</sub> (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e cromatograma da solução em CaCl<sub>2</sub> sem a presença do sulfentrazone.



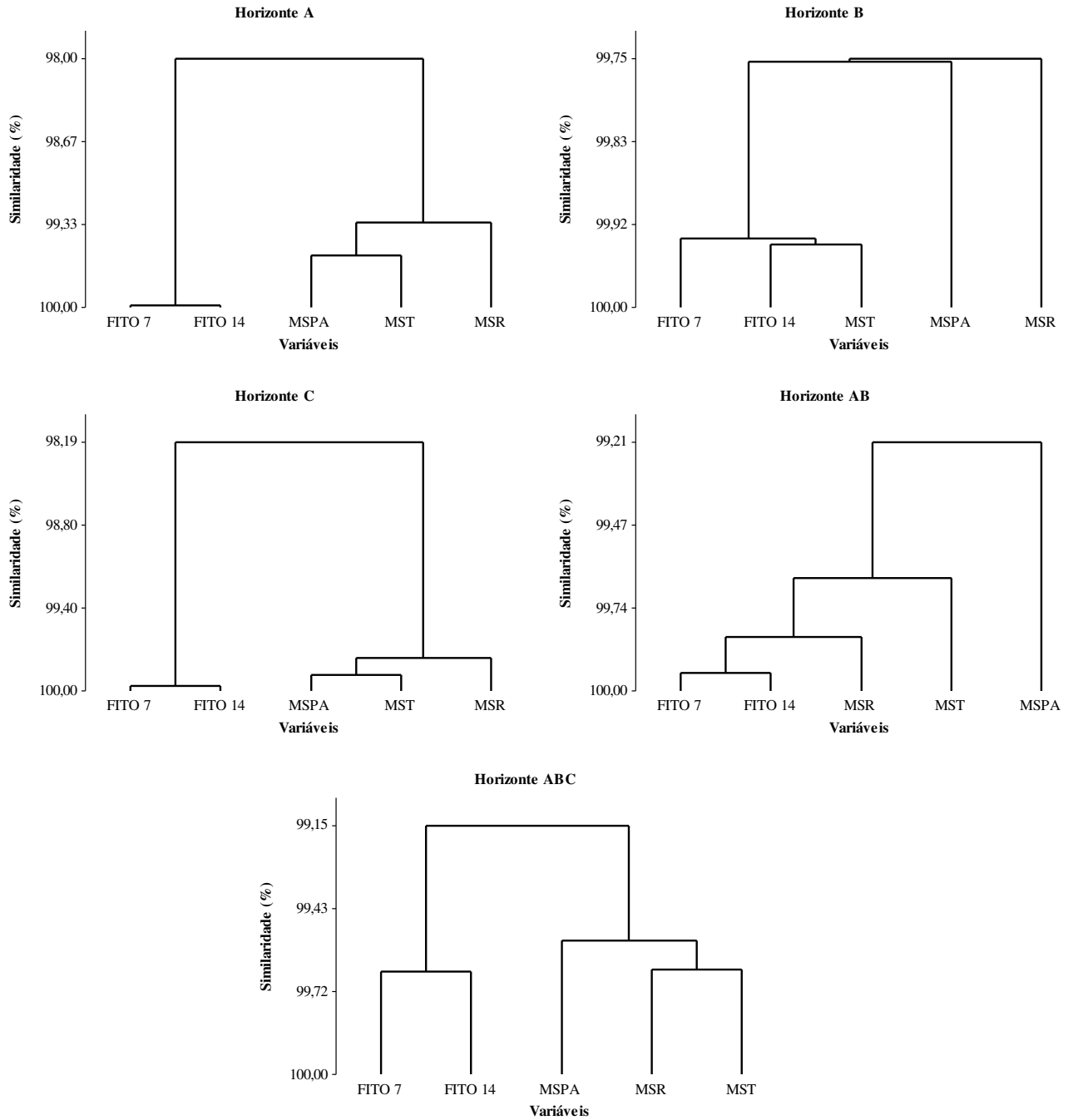
**Apêndice VIII.** Cromatogramas dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo em solução de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), com e sem a presença do sulfentrazone (no horizonte A) na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  com tempo de retenção ( $t_R$ ) 7,1 min.



**Apêndice IX.** Cromatogramas dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-Amarelo em solução de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), com a presença do sulfentrazone na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  com tempo de retenção ( $t_R$ ) 7,1 min.



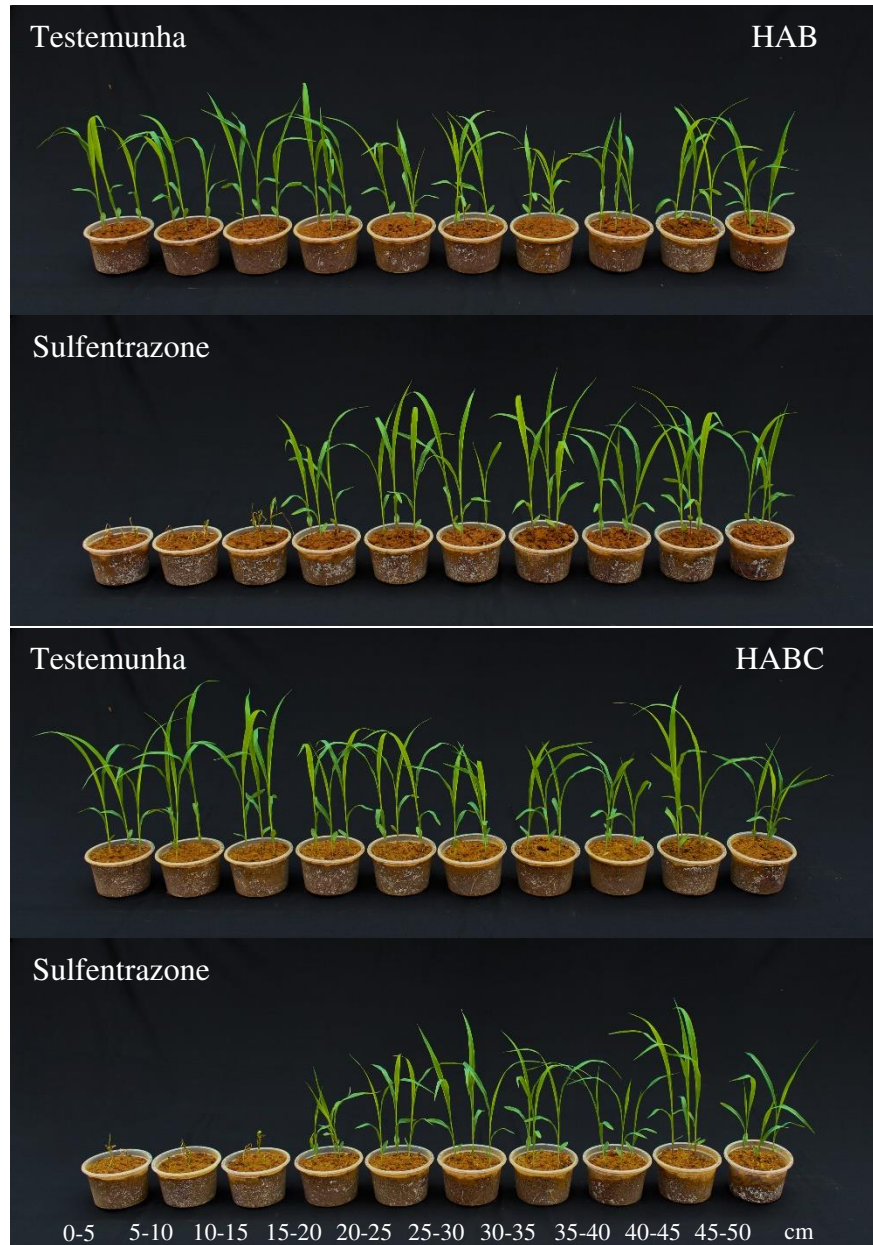
**Apêndice X.** Porcentagem de similaridade entre as variáveis: intoxicação do sorgo aos 7 (FITO 7), 14 (FITO 14) dias após a emergência, matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSR) e total (MST) em horizontes de Argissolo Vermelho-Amarelo.



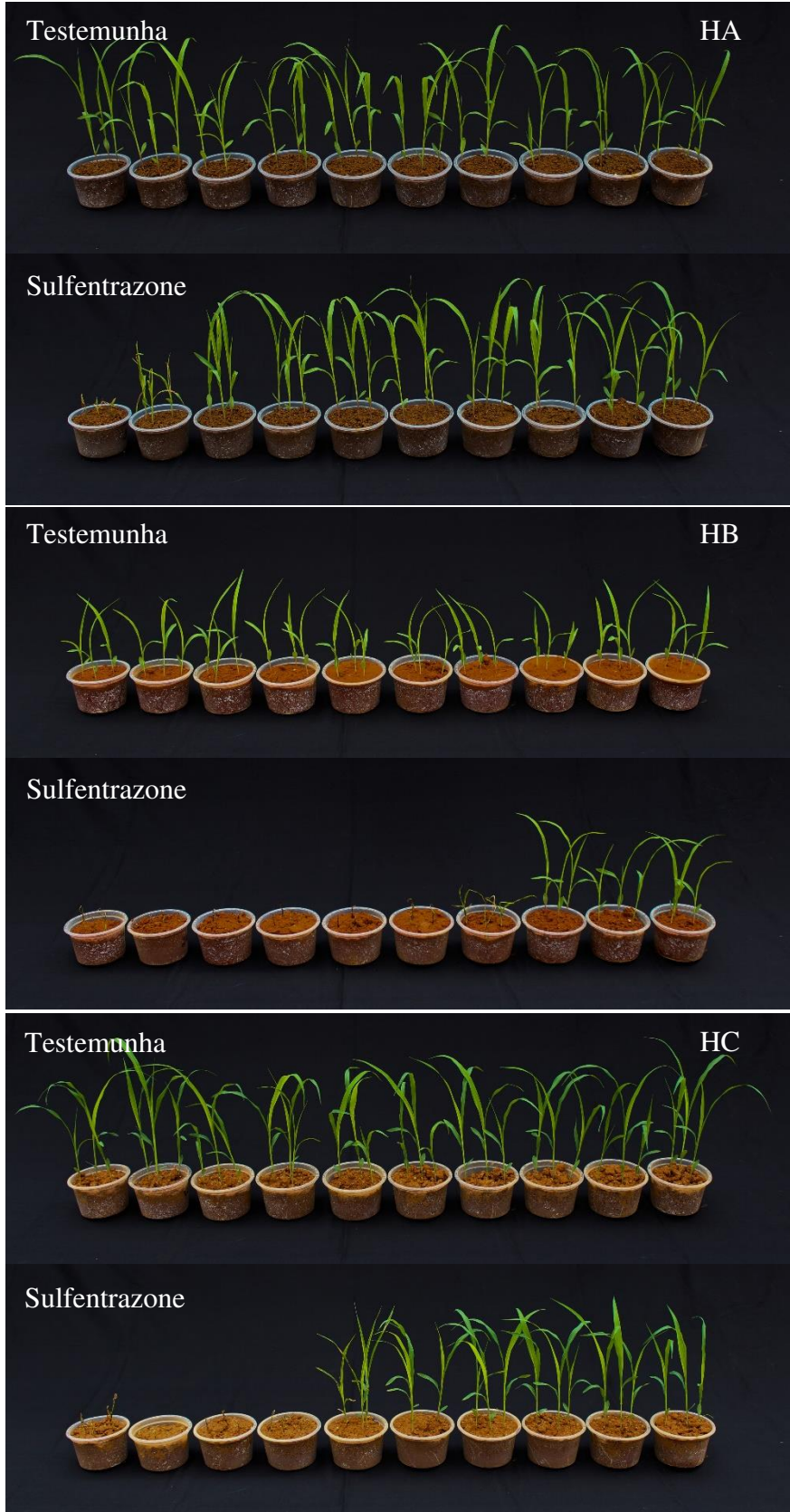
**Apêndice XI.** Porcentagem de similaridade entre as variáveis: intoxicação do sorgo aos 7 (FITO 7), 14 (FITO 14) dias após a emergência, matéria seca da parte aérea (MSPA), raiz (MSR) e total (MST) em horizontes de Latossolo Vermelho-Amarelo.



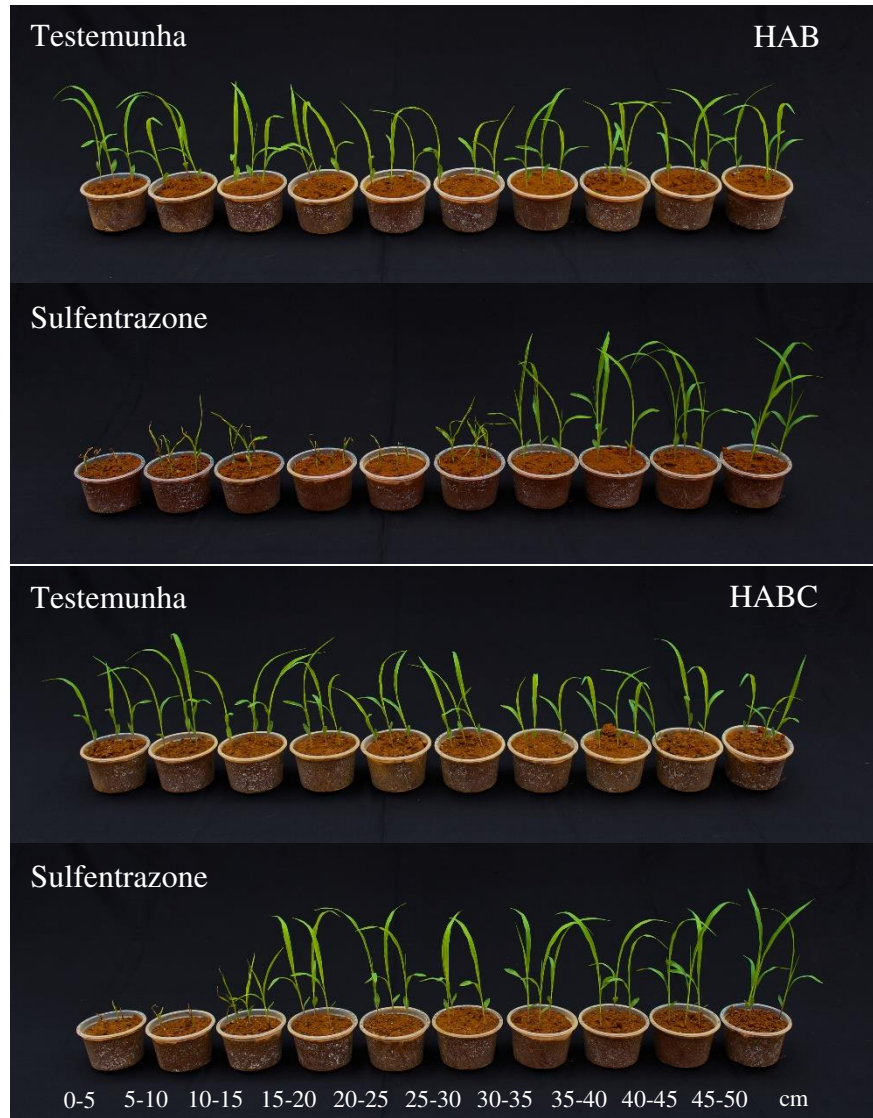
Continua...



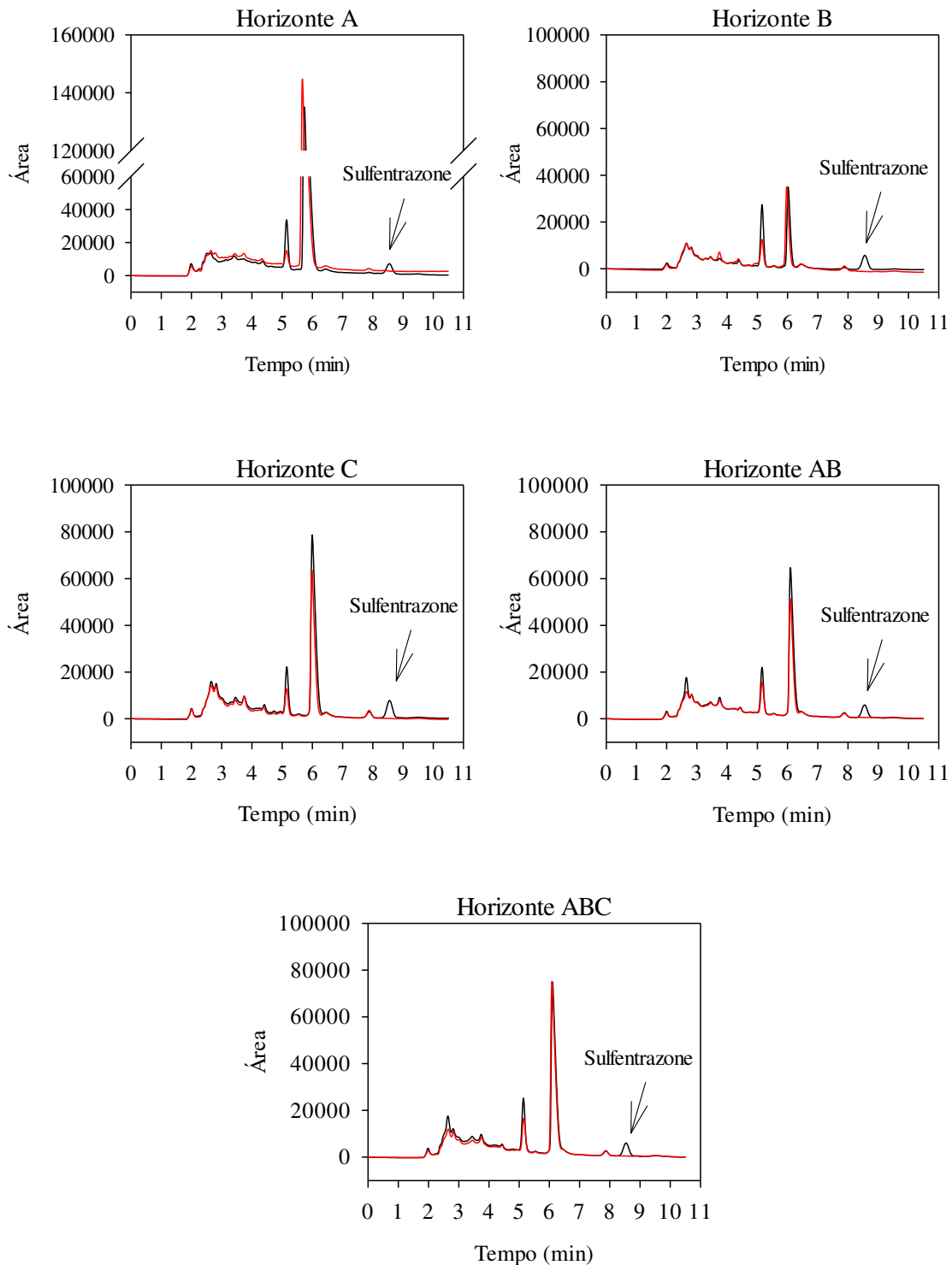
**Anexo XII.** Fotografia das plantas de sorgo aos 14 dias após a emergência tratadas com sulfentrazone ( $1000 \text{ g ha}^{-1}$ ) nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo.



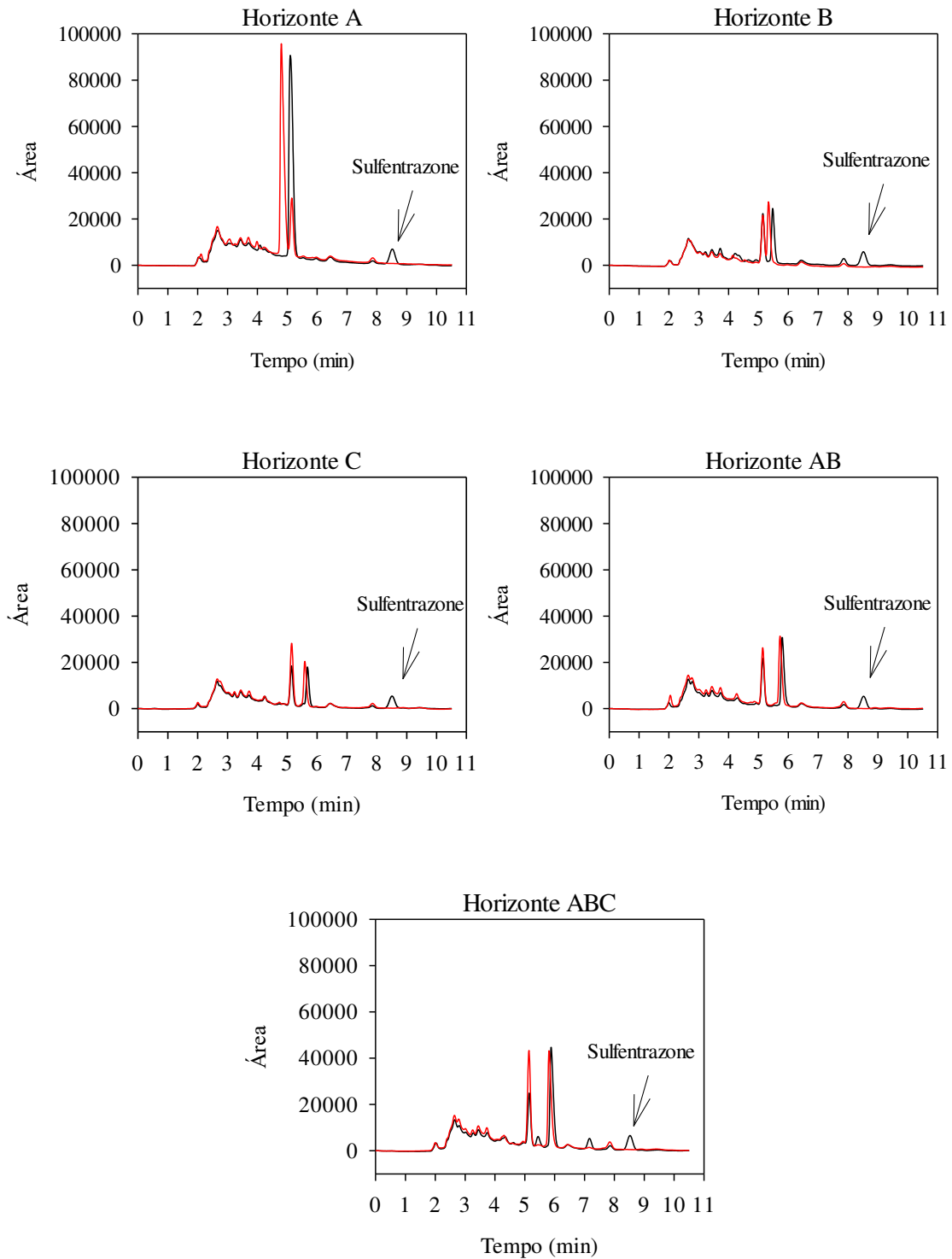
Continua...



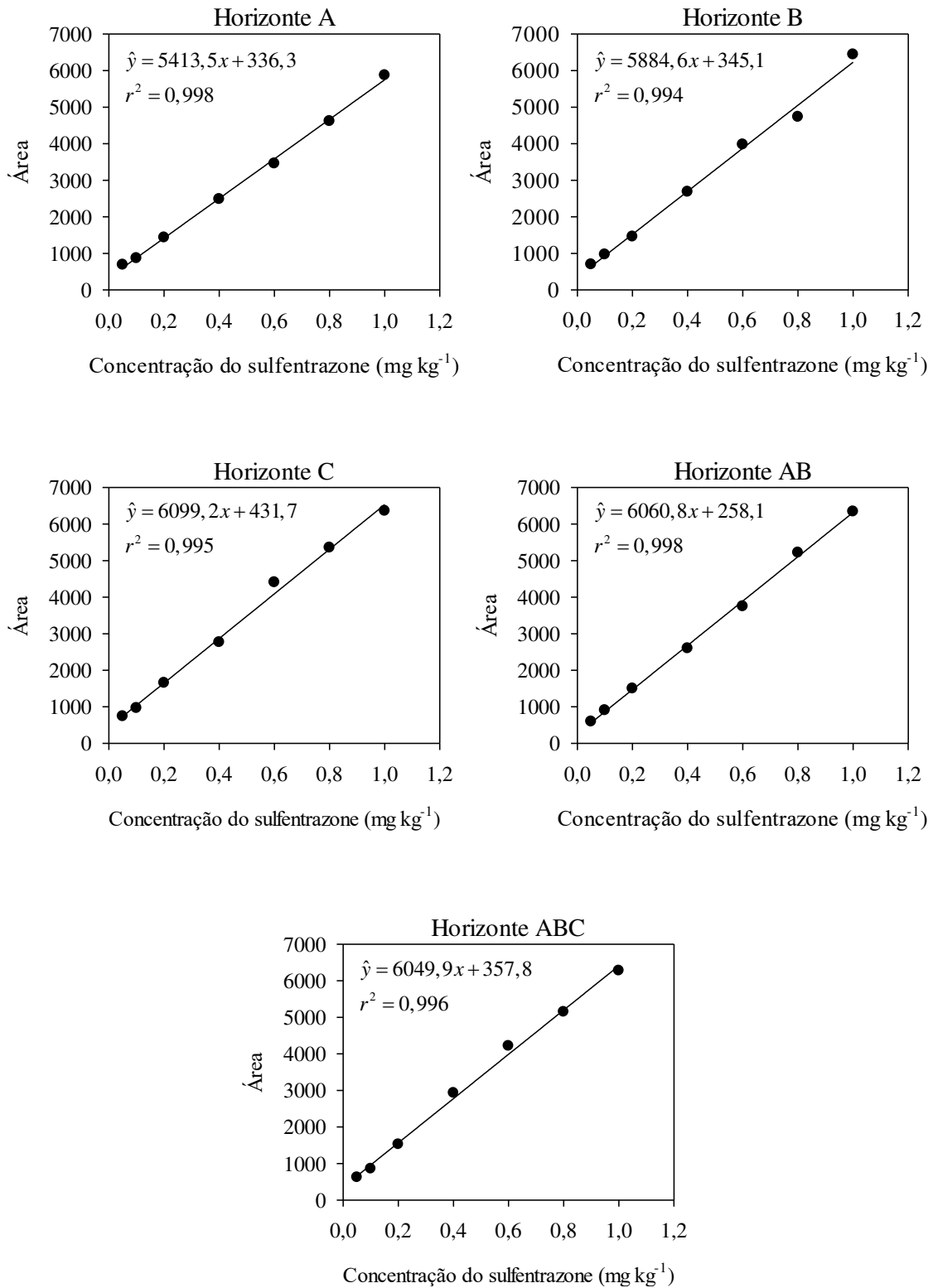
**Anexo XIII.** Fotografia das plantas de sorgo aos 14 dias após a emergência tratadas com sulfentrazone ( $1000 \text{ g ha}^{-1}$ ) nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo.



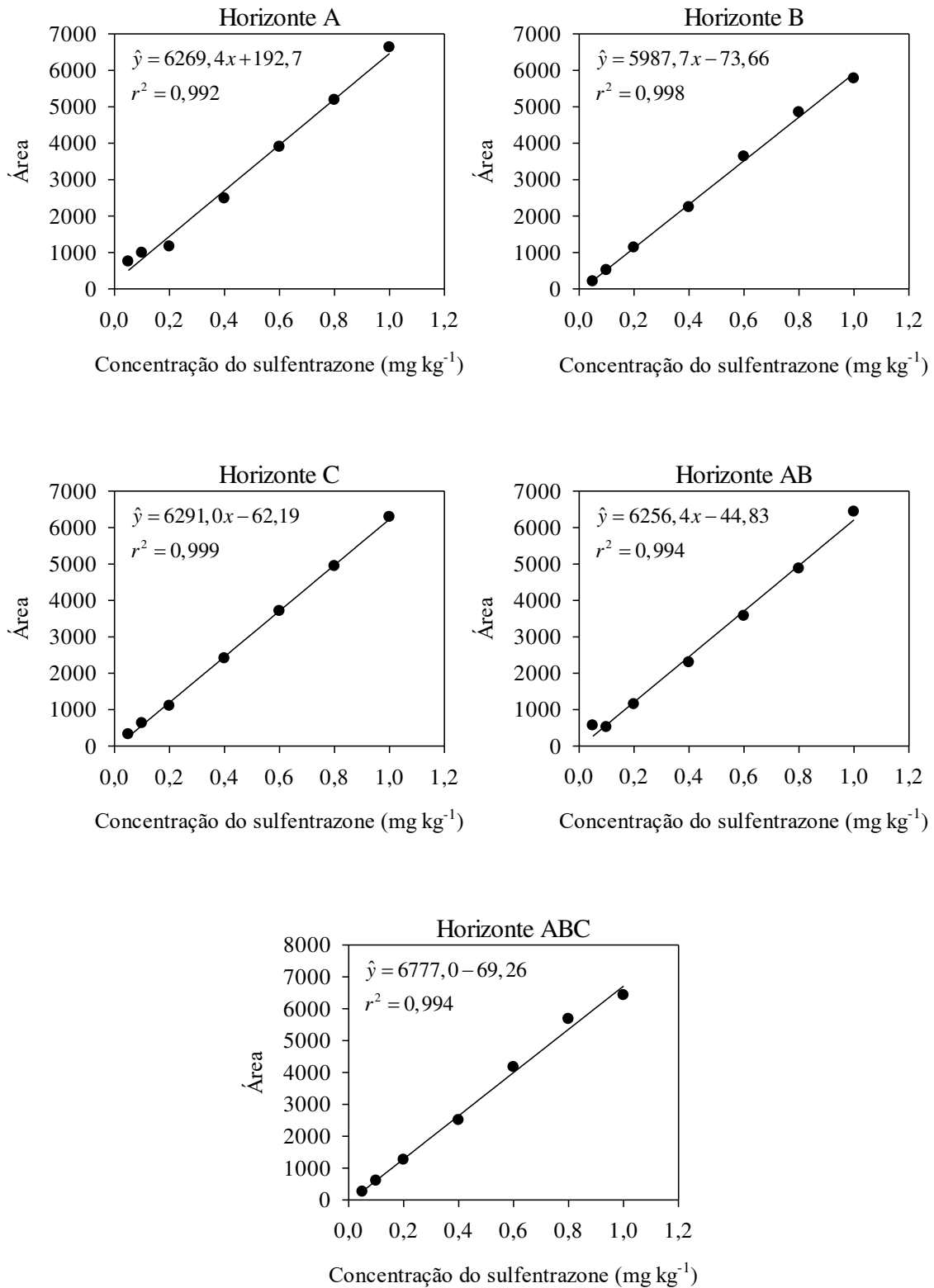
**Apêndice XIV.** Cromatogramas extraídos da matriz dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Argissolo Vermelho-Amarelo, com (linha preta) e sem (linha vermelha) a presença do sulfentrazone na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  com tempo de retenção ( $t_R$ ) 8,4 min.



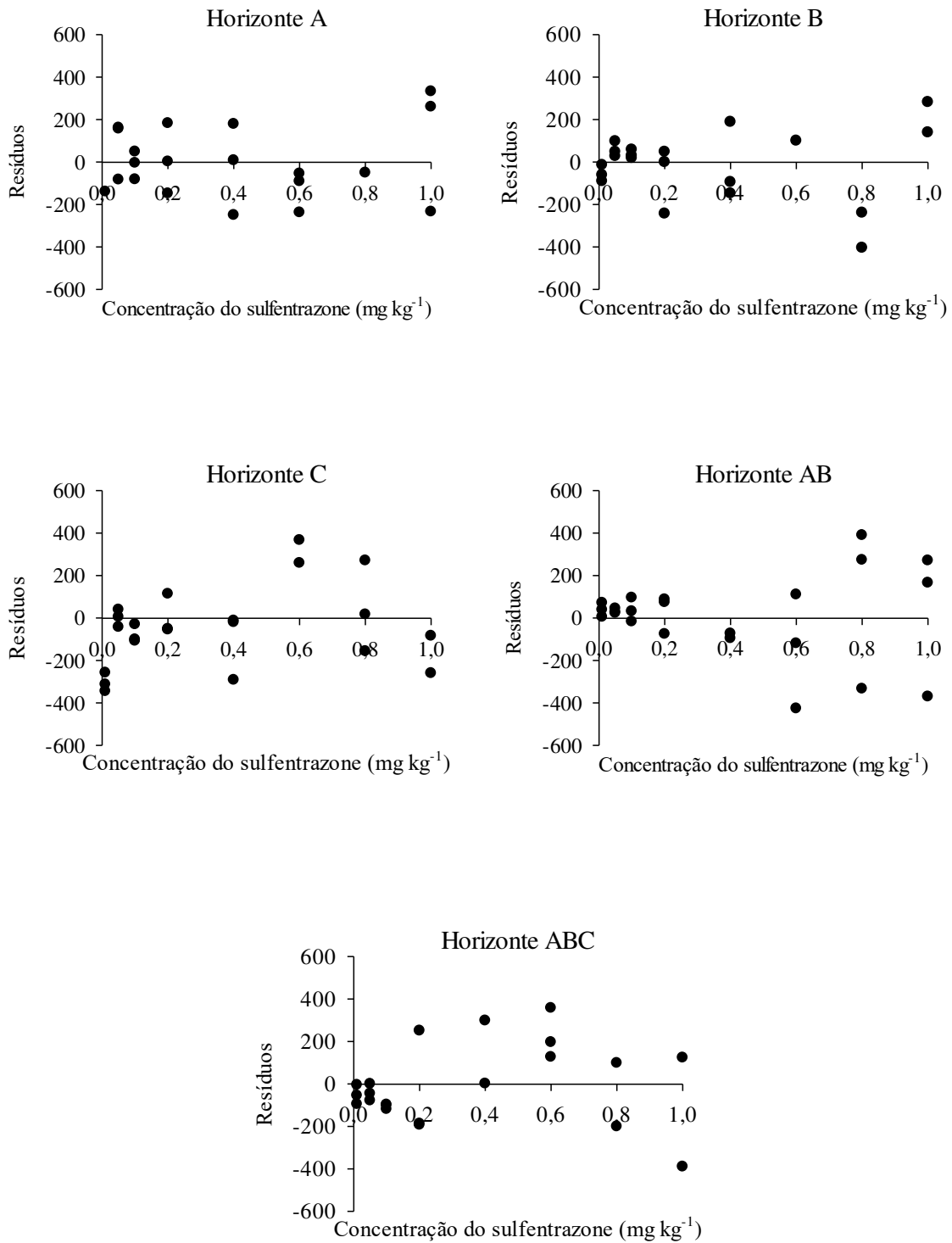
**Apêndice XV.** Cromatogramas extraídos da matriz dos horizontes A, B, C, AB e ABC do Latossolo Vermelho-Amarelo, com (linha preta) e sem (linha vermelha) a presença do sulfentrazone na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  com tempo de retenção ( $t_R$ ) 8,4 min.



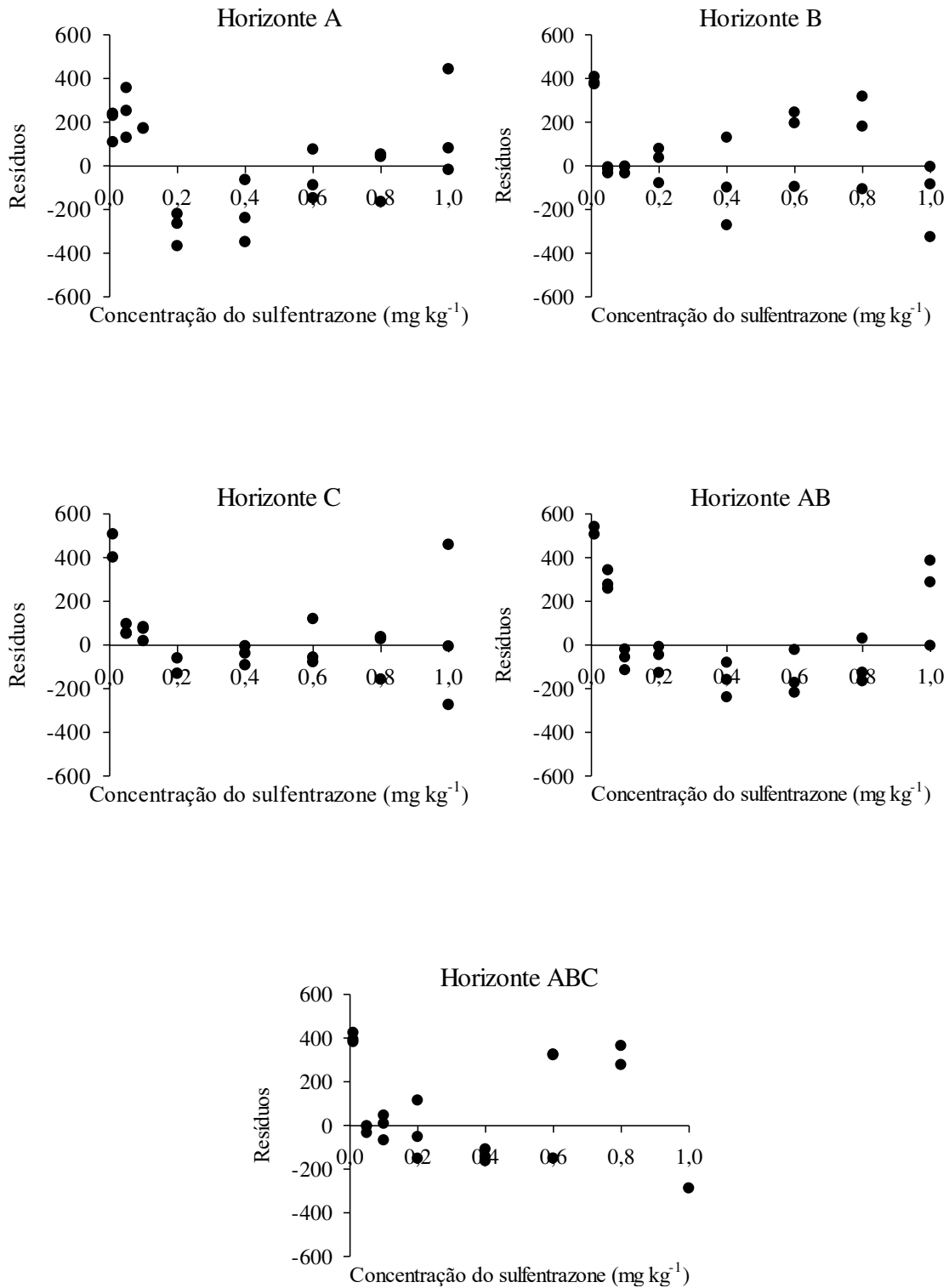
**Apêndice XVI.** Curvas analíticas com superposição de matriz dos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo.



**Apêndice XVII.** Curvas analíticas com superposição de matriz dos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo.



**Apêndice XVIII.** Dispersão dos resíduos de regressão da resposta analítica em função da concentração do sulfentrazone aplicado nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo.



**Apêndice XIX.** Dispersão dos resíduos de regressão da resposta analítica em função da concentração do sulfentrazone aplicado nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

**Apêndice XX.** Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método de extração do sulfentrazone nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Solo	Horizontes	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Argissolo Vermelho- Amarelo	A	0,0036	0,0118
	B	0,0028	0,0093
	C	0,0029	0,0095
	AB	0,0146	0,0482
	ABC	0,0006	0,0020
Latossolo Vermelho- Amarelo	A	0,0066	0,0219
	B	0,0184	0,0607
	C	0,0252	0,0830
	AB	0,0225	0,0743
	ABC	0,0210	0,0692

**Apêndice XXI.** Porcentagem de recuperação (%R) obtidos pelas análises dos extratos dos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo, fortificadas em três níveis de concentração do sulfentrazone.

Concentração Teórica (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração Real Média (mg kg <sup>-1</sup> )	% R
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte A		
0,2	0,14	71,09
0,6	0,68	113,02
1,0	1,01	101,44
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte B		
0,2	0,14	71,02
0,6	0,65	108,03
1,0	0,93	92,87
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte C		
0,2	0,14	71,12
0,6	0,66	109,61
1,0	0,95	94,76
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB		
0,2	0,16	81,39
0,6	0,62	103,65
1,0	0,90	90,21
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC		
0,2	0,15	75,86
0,6	0,66	109,76
1,0	0,94	94,31
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte A		
0,2	0,18	91,31
0,6	0,61	102,31
1,0	0,98	98,08
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte B		
0,2	0,21	105,60
0,6	0,69	114,37
1,0	0,99	99,32
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte C		
0,2	0,21	102,97
0,6	0,60	99,48
1,0	0,94	93,70
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB		
0,2	0,22	108,14
0,6	0,63	105,06
1,0	0,86	85,79
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC		
0,2	0,19	95,24
0,6	0,56	94,09
1,0	0,86	85,80

**Apêndice XXII.** Concentração média e coeficiente de variação (CV) obtidos da extração nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo, fortificadas em três níveis de concentração do sulfentrazone em três replicatas.

Concentração Teórica (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração Real Média (mg kg <sup>-1</sup> )	CV (%)
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte A		
0,2	0,13	9,09
0,6	0,68	5,88
1,0	1,01	0,67
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte B		
0,2	0,14	15,04
0,6	0,65	8,59
1,0	0,93	5,50
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte C		
0,2	0,14	9,49
0,6	0,66	2,49
1,0	0,95	3,11
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB		
0,2	0,16	13,50
0,6	0,62	8,05
1,0	0,90	9,61
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC		
0,2	0,15	5,88
0,6	0,66	7,06
1,0	0,94	2,95
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte A		
0,2	0,18	2,90
0,6	0,61	5,60
1,0	0,98	6,40
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte B		
0,2	0,21	3,86
0,6	0,69	6,29
1,0	0,99	11,31
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte C		
0,2	0,21	4,27
0,6	0,60	6,06
1,0	0,94	14,32
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB		
0,2	0,22	5,89
0,6	0,63	5,63
1,0	0,86	2,47
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC		
0,2	0,19	3,68
0,6	0,56	1,97
1,0	0,86	2,20

**Apêndice XXIII.** Concentração média e coeficiente de variação (CV) obtidos da extração nos horizontes A, B, C, AB e ABC de um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo, fortificadas em três níveis de concentração do sulfentrazone em três replicatas, para os diferentes dias de análise.

Concentração Teórica (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração Real (mg kg <sup>-1</sup> )			Média (mg kg <sup>-1</sup> )	CV (%)
	Dia 1	Dia 2	Dia 3		
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte A					
0,2	0,14	0,16	0,16	0,15	16,47
0,6	0,68	0,68	0,68	0,68	4,55
1,0	1,01	1,26	1,27	1,18	13,85
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte B					
0,2	0,14	0,18	0,19	0,17	19,24
0,6	0,65	0,66	0,66	0,66	7,88
1,0	0,93	1,07	1,07	1,02	8,86
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte C					
0,2	0,16	0,20	0,21	0,19	13,97
0,6	0,66	0,66	0,67	0,66	3,38
1,0	0,95	1,06	1,08	1,03	6,62
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB					
0,2	0,16	0,19	0,20	0,18	13,19
0,6	0,62	0,63	0,64	0,63	6,52
1,0	0,90	1,03	1,04	0,99	8,99
Argissolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC					
0,2	0,17	0,21	0,19	0,19	17,25
0,6	0,66	0,66	0,67	0,66	5,25
1,0	0,94	1,11	1,06	1,04	7,67
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte A					
0,2	0,18	0,24	0,21	0,21	16,19
0,6	0,61	0,64	0,64	0,63	5,96
1,0	0,98	1,12	1,09	1,06	9,20
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte B					
0,2	0,21	0,24	0,25	0,23	8,37
0,6	0,69	0,69	0,71	0,70	6,02
1,0	0,99	1,13	1,15	1,09	11,29
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte C					
0,2	0,21	0,24	0,26	0,23	11,07
0,6	0,60	0,60	0,61	0,60	5,48
1,0	0,94	1,05	1,07	1,02	14,15
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte AB					
0,2	0,22	0,26	0,27	0,25	16,02
0,6	0,63	0,64	0,64	0,64	4,65
1,0	0,86	0,98	0,98	0,94	6,88
Latossolo Vermelho-Amarelo - horizonte ABC					
0,2	0,19	0,21	0,21	0,20	6,54
0,6	0,56	0,57	0,58	0,57	2,55
1,0	0,86	0,83	0,87	0,85	2,20