

**ANA BEATRIZ ROCHA DE JESUS PASSOS**

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM  
DIFERENTES SOLOS BRASILEIROS**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011**

**ANA BEATRIZ ROCHA DE JESUS PASSOS**

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM  
DIFERENTES SOLOS BRASILEIROS**

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

APROVADA: 19 de julho de 2011.

---

Prof<sup>ª</sup>. Maria Eliana Lopes  
Ribeiro de Queiroz  
(Coorientadora)

---

Prof. Cláudio Ferreira Lima  
(Coorientador)

---

Prof. Francisco Affonso Ferreira

---

Prof. Francisco Claudio Lopes de  
Freitas

---

Prof. Antonio Alberto da Silva  
(Orientador)

*A Deus,  
Aos meus pais, Horlin e Naylê  
À minha irmã Mariana,*

***Dedico este trabalho.***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me abençoar todos os dias de minha vida e sempre iluminar meus caminhos.

Ao professor Antonio Alberto da Silva pela orientação, confiança e ensinamentos.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima, pelo aconselhamento, ensinamentos e amizade.

A toda a equipe Planta Daninha, pelo ótimo convívio, amizade e grande ajuda no desenvolvimento do trabalho, em especial aos estagiários, a Leandra e ao Marco Antonio.

A minha família pelo incentivo, sempre acreditando que eu era capaz.

Aos meus amigos de curso e aos que conquistei durante esta etapa pela grande amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudos.

A Universidade Federal de Viçosa, em particular ao Departamento de Química pela realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

ANA BEATRIZ ROCHA DE JESUS PASSOS, filha de Naylê Maria Rocha de Jesus Passos e Horlin Amorim Passos, nasceu em São José dos Campos, estado de São Paulo, em 06 de novembro de 1986.

Iniciou o curso de Química em março de 2005 pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se em julho de 2009. No mesmo ano, no mês de agosto, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, com área de concentração em Química Analítica, em nível de Mestrado, na mesma instituição, submetendo-se à defesa de dissertação em 19 de julho de 2011.

## SUMÁRIO

|  |     |
|--|-----|
| RESUMO.....  | vi  |
| ABSTRACT.....  | vii |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL.....   | 01  |
| 1.2. LITERATURA CITADA.....  | 03  |
| 2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS COM<br>DIFERENTES CLASSIFICAÇÕES.....                                | 07  |
| 2.1. Resumo.....   | 07  |
| 2.2. Abstract.....   | 07  |
| 2.3. Introdução.....   | 08  |
| 2.4. Material e Métodos.....   | 10  |
| 2.5. Resultados e Discussão.....   | 13  |
| 2.6. Literatura Citada.....  | 18  |
| 3. LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS DE ÁREAS DE<br>REFLORESTAMENTO.....  | 22  |
| 3.1. Resumo.....   | 22  |
| 3.2. Abstract.....   | 23  |
| 3.3. Introdução.....   | 23  |
| 3.4. Material e Métodos.....   | 25  |
| 3.5. Resultados e Discussão.....   | 29  |
| 3.5.1. Validação.....  | 29  |
| 3.5.2. Quantificação do sulfentrazone nas amostras de solo.....  | 36  |
| 3.6. Literatura Citada.....  | 38  |
| 4. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....   | 41  |
| 5. ANEXOS.....   | 42  |
| 5.1. CROMATOGRAMA E CURVA ANALÍTICA DO SULFENTRAZONE<br>PREPARADA EM $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ..... | 42  |

## RESUMO

PASSOS, Ana Beatriz Rocha de Jesus, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros.** Orientador: Antonio Alberto da Silva. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima.

Com este trabalho avaliou-se os processos de sorção, dessorção e de lixiviação do sulfentrazone em solos com diferentes características físicas e químicas da região sul e sudeste do Brasil. Para o estudo de sorção e dessorção utilizou-se o método “*Batch Equilibrium*” e análise por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector UV-Vis a 214 nm. Com base nos resultados obtidos a partir dos valores das constantes de Freundlich ( $K_f$ ), determinou-se que a sorção e dessorção do sulfentrazone nos solos obedece a seguinte ordem: Sorção: Planossolo Háptico < Latossolo Vermelho-Amarelo < Argissolo Vermelho < Cambissolo Húmico < Neossolo Regolítico; Dessorção: Neossolo Regolítico < Argissolo Vermelho < Cambissolo Húmico < Planossolo Háptico < Latossolo Vermelho-Amarelo. A mobilidade do sulfentrazone foi avaliada em colunas de solos formadas por tubos de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, previamente preparados e preenchidos com amostras dos referidos solos. No topo dessas colunas, contendo o solo com umidade próxima à capacidade de campo foi aplicado o sulfentrazone, e, 24 horas após, foi realizada uma simulação de chuva de 60 mm por aproximadamente 5 horas. Após a drenagem da água as colunas foram abertas sendo retiradas amostras do solo de cada segmento de 5,0 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm) para análise de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência. O princípio ativo foi extraído dos solos pela técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) a qual foi adaptada e validada. O sulfentrazone apresentou alta mobilidade nos quatro solos avaliados, sendo esta menor no Cambissolo Húmico devido a sua menor porcentagem de dessorção. Neste solo, o herbicida permaneceu nas camadas superiores da coluna enquanto que nos demais ocorreu distribuição do herbicida ao longo destas. Porém o solo que reteve a maior concentração do composto nas primeiras profundidades da coluna foi o Argissolo Vermelho, que possuía o maior teor de argila. Concluiu-se que os processos de sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone nos solos avaliados são dependentes das características químicas e físicas destes, sendo as principais: teor de argila e areia e de matéria orgânica.

## ABSTRACT

PASSOS, Ana Beatriz Rocha de Jesus, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2011. **Sorption, desorption and leaching of sulfentrazone in different Brazilian soils.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Cláudio Ferreira Lima.

With this work was evaluated the processes of sorption, desorption and leaching of sulfentrazone in soils with different physical and chemical characteristics of the southern and southeastern Brazil. To study the sorption and desorption it was used the method "Batch Equilibrium" and analysis by high performance liquid chromatography with UV-Vis detector at 214 nm. Based on the results obtained from the values of Freundlich constants (Kf), it was determined that the sorption and desorption of sulfentrazone in soils obeys the following order: Sorption: Haplic Planosol < Red-Yellow Latosol < Argisol < Red Argisol < Humic Cambisol < Entisol; Desorption: Entisol < Red Argisol < Humic Cambisol < Haplic Planosol < Red-Yellow Latosol. The mobility of sulfentrazone was evaluated in soil columns made of PVC pipes 10 cm in diameter and 50 cm long, and filled with previously prepared samples of these soils. On top of these columns, containing the soil moisture close to field capacity was applied sulfentrazone, and 24 hours after a simulation was carried out 60 mm of rain for about 5 hours. After draining the water columns were opened and taken soil samples from each segment of 5.0 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 and 45-50 cm) for analysis of sulfentrazone by high performance liquid chromatography. The active principle was extracted from soil by the extraction technique with solid-liquid partition at low temperature (ESL-PBT) which was adapted and validated. The sulfentrazone has high mobility in the four soils studied, being smaller than the Humic Cambisol due to its lower percentage of desorption. In this soil, the herbicide remained in the upper layers of the column while the remaining distribution of the herbicide occurred along these. But the soil that retained the highest concentration of the compound in the first column was the depths of the Red Argisol, which had the highest content of clay. It was concluded that the processes of sorption, desorption and leaching of sulfentrazone in soils are dependent on the assessed chemical and physical characteristics of these, and the main content of clay and sand and organic matter.



## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente o uso de agroquímicos é indispensável para controlar doenças, pragas e plantas daninhas em sistemas de produção agrícola. Dentre esses produtos, os mais utilizados na agricultura mundial e do Brasil são os herbicidas; estes corresponderam mais 40,0% do volume total de agrotóxicos comercializados em 2010 (SINDAG, 2011). Porém estes herbicidas quando recomendados sem o conhecimento de suas interações com as condições ambientais podem apresentar baixa eficiência no controle das plantas daninhas, causarem contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.

Muitas vezes, a recomendação dos herbicidas leva em consideração apenas a seletividade dos herbicidas à cultura e à espécie infestante, desconsiderando o seu comportamento no ambiente. (ANDRADE, et al. 2010). Entretanto, no solo, estes produtos estão sujeitos a processos de sorção, lixiviação e/ou degradação por processos físicos, químicos e biológicos. Sorção refere-se a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. As forças responsáveis pelas reações e sorção dos herbicidas no solo incluem as forças físicas como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (SILVA et al, 2007). O movimento da molécula do herbicida no perfil do solo está diretamente ligado ao processo de sorção, pois ambos são dependentes das características físico-químicas do herbicida e das características e propriedades do solo (INOUE, 2003). Este movimento é denominado lixiviação. A lixiviação excessiva além de reduzir a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, pode permitir que o herbicida atinja e contamine águas sub superficiais e subterrâneas tendo como consequência sério impacto ambiental (INOUE et al, 2003).

Dentre os herbicidas que possuem longa meia-vida no solo e vem sendo aplicado em grandes áreas no Brasil se destaca o sulfentrazone. Este pertence ao grupo das triazolonas e atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), a qual é responsável pela oxidação do 3 protoporfirinogênio IX a protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (SILVA et al, 2007). Segundo o MAPA (2011) o sulfentrazone é utilizado em aplicação em pré-emergência das plantas daninhas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja e em pós-emergência das plantas infestantes na cultura da soja. O Sulfentrazone possui baixa dissociação em água, comportando-se como ácido fraco ( $pK_a = 6,56$ ), e sua solubilidade aumenta com o

aumento do pH (pH 6,0 = 110 mg L<sup>-1</sup>; pH 7,5 = 1.600 mg L<sup>-1</sup>), encontrando-se predominantemente na solução do solo na forma não-ionizada (FMC corp., 1995). Apresenta meia-vida estimada no solo (t<sub>1/2</sub>) entre 110 e 280 dias, variando de acordo com as condições edafoclimáticas locais (WERLANG, 2005), sendo a atividade microbiológica seu mecanismo inicial de degradação (VIVIAN et al., 2006).

O estudo do comportamento de herbicidas no solo e no ambiente é importante para alcançar pelo menos dois objetivos principais: primeiro, conhecer os fatores do ambiente que afetam direta ou indiretamente na eficiência no controle de plantas daninhas; segundo, entender as interações do herbicida com os componentes do solo, de forma a minimizar os possíveis efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente, devido a sua natureza exógena (OLIVEIRA Jr, 2002). Diversos estudos realizados sobre comportamento de herbicidas em solos brasileiros nos últimos anos foram realizados (ROSSI et al, 2003; WERLANG, 2005; DE PAULA, 2007; VIVIAN et al, 2007a; VIVIAN et al, 2007b; MARTINEZ et al, 2008; MONQUEIRO et al, 2008; BACHEGA et al, 2009; D'ANTONINO et al, 2009; JACOMINI et al, 2009; OLIVEIRA e FREITAS, 2009; ANDRADE et al, 2010a; ANDRADE et al, 2010b; MELO et al, 2010; MONQUEIRO et al, 2010; SANTOS et al, 2010; SILVA, 2011.). Porém destes trabalhos, apenas os realizados por ROSSI et al, 2003; WERLANG, 2005; MARTINEZ et al, 2008; BACHEGA et al, 2009; MELO et al, 2010; MONQUEIRO et al, 2010 se referem ao herbicida sulfentrazone. Constata-se nos trabalhos de ROSSI et al, 2003; MELO et al, 2010 e MONQUEIRO et al, 2010 que a lixiviação do sulfentrazone aumenta com o aumento do índice pluviométrico mesmo em solos onde sua mobilidade é baixa. Esta mobilidade, porém não é alterada quando adicionado adjuvantes (óleo mineral) ao herbicida (BACHEGA et al, 2009). WERLANG, 2005 estudando a sorção de cada constituinte do solo, constatou que os ácidos húmicos foram os que mais contribuíram para a sorção deste herbicida. Já os microorganismos são os principais responsáveis pela sua degradação no solo (MARTINEZ et al, 2008). Os resultados encontrados por esses autores mostram que o comportamento desse produto depende das características do solo e do índice pluviométrico.

Face ao grande uso deste herbicida no Brasil e diversidade de solos agrícolas e também à sua longa persistência no ambiente, tornam-se de necessários estudos de sorção e lixiviação deste herbicida nos solos brasileiros. Com base nos resultados desses estudos será possível fazer recomendação correta e segura desse herbicida que permita a

eficiência no controle das plantas daninhas nos diferentes solos com baixo impacto ambiental.

## 1.2. LITERATURA CITADA

ANDRADE, S. R. B. SILVA, A. A., LIMA, C. F., D'ANTONINO, L., QUEIROZ, M. E. L. R., FRANÇA, A. C.; FELIPE, R. S. e VICTORIA FILHO, R. 8. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010a.

ANDRADE, S. R. B. SILVA, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., LIMA, C. F. e D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010b.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>, acessado em 02 de maio de 2011.

BACHEGA, T. F., PAVANI, M. C. D., ALVES, P. L. C. A., SAES, L. P. e BOSCHIERO, M. Lixiviação de sulfentrazone e amicarbazone em colunas de solo com adição de óleo mineral. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 363-370, 2009.

D'ANTONINO, L. SILVA, A. A., FERREIRA, L. R., CECON, P. R., FRANÇA, A. C. e SILVA, G. R. Lixiviação do Picloram em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 589-600, 2009.

DE PAULA, R. T. **Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

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

INOUE, M. H., OLIVEIRA JR., R. S., REGITANO, J. B., TORMENA, C. A., TORNISIELO, V. L. e CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

JACOMINI, A. E., CAMARGO, P. B., AVELARA, E. P. e BONATO, P. S. Determination of Ametryn in River Water, River Sediment and Bivalve Mussels by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 1, p. 107-116, 2009.

MARTINEZ, C. O., SILVA C. M. M. S., FAY, E. F., MAIA, A. H. N., ABAKERLIA, R. B., DURRANT, L. R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 40, p.879–886, 2008.

MELO, C. A. D., MEDEIROS, W. N., TUFFI SANTOS, L. D., FERREIRA, F. A., TIBÚRCIO, R. A. S., FERREIRA, L. R. Lixivia o de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2010

MONQUERO, P. A. BINHA, D. P., AMARAL, L. R., SILVA, P. V., SILVA, A. C. e INACIO, E. M. Lixivia o de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

MONQUERO, P. A., SILVA, P. V., SILVA HIRATA, A. C., TABLAS, D. C. e ORZARI, I. Lixivia o e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons), acessado em 01 de julho de 2011.

- OLIVEIRA, A. R.; FREITAS S. P. Palha de cana-de-açúcar associada ao herbicida trifloxysulfuron sodium + ametryn no controle de *Rottboellia exaltata*. **Bragantia**, v.68, n.1, p.187-194, 2009.
- OLIVEIRA Jr, R. S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. 27, n. 2, p.9-12. 2002.
- ROSSI, C. V. S., ALVES, P. L. C. A., MARQUES Jr, J. Mobilidade do sulfentrazone em nitossolo vermelho e neossolo quartzarênico, **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v.21, n.1, p.111-120, 2003.
- SANTOS, L. B. O. Determination of picloram in waters by sequential injection chromatography with UV detection. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 21, n.8, 2010.
- SILVA, L. O. C. Sorção, dessorção e lixiviação do ametryn e fitorremediação de picloram em solos brasileiros. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011.
- SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: [http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao\\_n22.pdf](http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf), acessado em 03/05/2011
- VIVIAN, R. REIS, M. R., JAKELAITIS, A., SILVA, A. F., GUIMARÃES, A. A., SANTOS, J. B. e SILVA, A. A., Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 24, n. 4, p. 741-750, 2006.
- VIVIAN, R., GUIMARÃES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVA, A. A., REIS, M. R., SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007a.

VIVIAN, R., QUEIROZ, M. E. R. L. JAKELAITIS, A., GUIMARÃES, A. A., REIS, M. R., CARNEIRO, P. M., SILVA, A. A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p.111- 124.2007b.

WERLANG R. C. Interação herbicida ambiente no manejo integrado de plantas daninhas. 113f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.

## 2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS COM DIFERENTES CLASSIFICAÇÕES

### *Sorption and desorption of sulfentrazone in soils with different classifications*

#### 2.1. RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção e a dessorção do sulfentrazone em quatro solos da região sul do Brasil (Planossolo Háplico, Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico e Neossolo Regolítico), cultivados com reflorestamento; e em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região da zona da Mata de Minas Gerais, cultivado com culturas anuais. Para este estudo utilizou-se o método “*Batch Equilibrium*” e análise por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector UV-Vis a 214 nm. Com base nos resultados obtidos a partir dos valores das constantes de Freundlich ( $K_f$ ), determinou-se a ordem de sorção (Planossolo Háplico < Latossolo Vermelho-Amarelo < Argissolo Vermelho < Cambissolo Húmico < Neossolo Regolítico) e dessorção (Neossolo Regolítico < Argissolo Vermelho < Cambissolo Húmico < Planossolo Háplico < Latossolo Vermelho-Amarelo) do sulfentrazone nos solos. Conclui-se que o processo de sorção do sulfentrazone está relacionado aos teores de matéria orgânica e ao de argila destes solos. O processo de dessorção do sulfentrazone nos solos em estudo foi dependente das características químicas dos mesmos (teor de matéria orgânica e pH).

**Palavras chave:** herbicida, características do solo, cromatografia líquida e isotermas de Freundlich.

#### 2.2. ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the sorption and desorption of sulfentrazone in four southern Brazil's soils (Haplic Planosol, Red Argisol, Humic Cambisol and Entisol) cultivated with reforestation, and a Red-Yellow Latosol of the Zona da Mata of Minas Gerais, cultivated with annual crops. For this study, it was used the method "*Batch Equilibrium*" and analysis by high performance liquid chromatography with UV-Vis detector at 214 nm. Based on the results obtained from the values of Freundlich's constants ( $K_f$ ), it determined the order of sorption and desorption of sulfentrazone in soils: Haplic Planosol<Red-Yellow Latosol<Red Argisol<Humic

Cambisol<Entisol and Entisol<Red Argisol<Humic Cambisol<Haplic Planosol<Red-Yellow Latosol, respectively. It is concluded that the sorption of sulfentrazone is related to levels of organic matter and clay of soils. The desorption process of sulfentrazone in soils was dependent on the same chemical characteristics (organic matter and pH).

Keywords: herbicide, soil characteristics, liquid chromatography and Freundlich's isotherms.

### **2.3. INTRODUÇÃO**

A redução estimada na produtividade das culturas no Brasil devido à interferência das plantas daninhas é da ordem de 10 a 30%, podendo chegar até 90%, em casos extremos (KUVA et al., 2000; KUVA et al., 2003; COELHO et al., 2009; KOZLOWSKI, 2002; SILVA et al., 2009). Uma das maneiras de minimizar essas perdas e viabilizar cultivos de grandes áreas consiste no controle químico das plantas daninhas por meio de herbicidas (JUNQUEIRA et al., 2007). Todavia, a utilização de herbicidas de modo indiscriminado, sem o conhecimento de suas interações com o solo pode representar alto risco de contaminação ambiental (VIVIAN et al., 2007b), pois estes produtos acabam por alcançar direta ou indiretamente o solo, sendo este o principal receptor e acumulador desses compostos (SILVA et al., 2007).

Dentre os agroquímicos utilizados na agricultura no Brasil, os herbicidas são os responsáveis pelo maior volume de comercialização, em torno de 40,0% (SINDAG, 2011). Este grande uso de herbicidas se justifica pelo fato das plantas daninhas estarem presentes em todos os campos cultivados e essas quando não controladas adequadamente, prejudicam economicamente o processo produtivo (EMBRAPA, 2011). Além disso, é comum o uso abusivo dos herbicidas principalmente em decorrência da falta de conhecimento das interações desses produtos com os colóides do solo. Na maioria das vezes, a recomendação de herbicidas no Brasil somente leva em consideração a seletividade dos herbicidas à cultura e à espécie infestante, desconsiderando o seu comportamento no ambiente (ANDRADE, et al. 2010). O conhecimento dos processos pelos quais o herbicida interage com os colóides do solo é de fundamental importância para a previsão do comportamento deste nas diferentes classes de solo, para a seleção de dosagens adequadas e para evitar seus efeitos prejudiciais sobre o ambiente e as culturas subsequentes (VELINI, 1992). Dentre estes



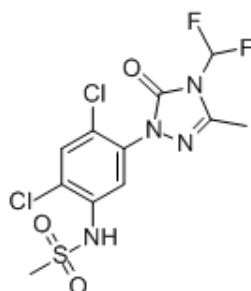
processos estão sorção, lixiviação e, ou, degradação por processos físicos, químicos e biológicos, além de absorção pelas plantas daninhas e, ou, cultivadas (RESENDE et al., 1995). Esses processos são dependentes do tipo de solo e das condições climáticas (INOUE et al., 2002; MARTINEZ et al., 2007; VIVIAN et al., 2007<sup>a</sup>; LERTPAITONPAN et al., 2009).

O processo de sorção corresponde à capacidade de retenção da molécula do herbicida à superfície do solo. Normalmente quanto maior for sorção do herbicida pelos colóides do solo menor será a sua degradação e mobilidade no solo (MARCHESE, 2007). Os processos de sorção e dessorção dos herbicidas são dependentes das propriedades físicas e químicas destes como acidez e basicidade da molécula (pKa ou pKb), solubilidade em água, distribuição de carga nos cátions orgânicos, entre outras (QUEIROZ e LANÇAS, 1997). Estudos envolvendo a sorção de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais para avaliar a eficiência de controle das plantas daninhas do local, pois índices elevados de sorção podem comprometer a eficiência de herbicidas utilizados em pré-emergência. Porém quando são pouco sorvidos podem ter altos riscos de contaminação de águas subterrâneas (SILVA et al., 2007).

A sorção dos herbicidas no solo normalmente é estudada por meio da estimativa de coeficientes. O coeficiente de sorção ( $K_d$ ) pode ser estimado pela relação  $K_d=C_s/C_e$  onde  $C_s$  e  $C_e$  representam, respectivamente, as concentrações de herbicida sorvido ao solo e a concentração que permanece em solução após o período de equilíbrio. Porém este coeficiente ( $K_d$ ) pode não ser suficientemente exato para descrever a sorção de um agrotóxico em uma faixa mais ampla de concentrações (SILVA et al, 2007). As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas. A isoterma mais utilizada para descrever esse fenômeno é a de Freundlich que se constitui de um ajuste empírico que produz os coeficientes  $K_f$  e  $1/n$ . O coeficiente de Freundlich ( $K_f$ ) representa a intensidade da sorção, enquanto que  $1/n$  leva em conta a não linearidade da isoterma de sorção ou de dessorção. (OLIVEIRA Jr, 2002)

Segundo SILVA et al. (2007), a dessorção representa a liberação da molécula do herbicida anteriormente sorvida. A intensidade que ocorre este fenômeno reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, podendo, em alguns casos, haver altíssima dessorção do herbicida. Quando a sorção é praticamente irreversível e não ocorre retorno do herbicida à solução do solo, ocorre um fenômeno denominado histerese (H).

O sulfentrazone [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida] (figura 1), é um herbicida pertencente ao grupo das triazolonas e possui como mecanismo de ação a inibição da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), a qual é responsável pela oxidação do protoporfirinogênio à protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (SILVA et al, 2007).



**Figura 1:** Fórmula estrutural do sulfentrazone

É utilizado em aplicações em pré-emergência das culturas de café, cana-de-açúcar, citros e soja e em pré-emergência das plantas daninhas no pós-plantio da cultura de eucalipto (ANVISA, 2011). A eficácia do sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, Ph e umidade no solo (REDDY e LOCKE, 1998). Considerando a grande diversidade de solos agrícolas do país, torna-se de grande importância estudos de sorção desse herbicida em solos brasileiros visando obter recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental para diferentes condições de solo e clima do Brasil.

Neste trabalho avaliou-se a sorção e a dessorção do sulfentrazone em cinco solos de áreas de reflorestamento e culturas anuais, com diferentes características físicas e químicas, utilizando análise cromatográfica.

## 2.4. MATERIAL E MÉTODOS

A sorção e a dessorção do sulfentrazone foi avaliada em amostras de cinco solos (Planossolo Háplico Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico, Neossolo Regolítico e Latossolo Vermelho-Amarelo) cultivados com reflorestamento e culturas anuais. As amostras dos solos Planossolo Háplico, Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico e Neossolo Regolítico foram provenientes da região sul do Brasil; enquanto a amostra do Latossolo Vermelho-Amarelo foi coletada no Vale da Agronomia da Universidade Federal de Viçosa. Todas essas amostras foram coletadas na camada de 0,0 a 20,0 cm

de profundidade dos solos, secadas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As características químicas e físicas dos solos estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1** – Resultados das análises químicas das amostras de Planossolo Háplico (Solo A), Argissolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E)

| Solo   | pH               | P                   | K   | Ca   | Mg  | Al  | H+Al | SB   | t)    | (T)                  | V                  | m  | MO  | P-rem |
|--------|------------------|---------------------|-----|--|-----|-----|------|------|-------|----------------------|--------------------|----|-----|-------|
|        | H <sub>2</sub> O | mg dm <sup>-3</sup> |     | ----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- |     |     |      |      | --%-- | dag kg <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> |    |     |       |
| Solo A | 5,6              | 3,2                 | 11  | 0,3  | 0,2 | 0,3 | 1,82 | 0,53 | 0,83  | 2,35                 | 23                 | 36 | 1,1 | 43,9  |
| Solo B | 5,2              | 1,5                 | 27  | 1,2  | 0,6 | 2,1 | 6,77 | 1,87 | 3,97  | 8,64                 | 22                 | 53 | 2,1 | 20,8  |
| Solo C | 5,1              | 5,9                 | 99  | 0,9  | 0,5 | 1,7 | 6,77 | 1,65 | 3,35  | 8,42                 | 20                 | 51 | 2,3 | 26,6  |
| Solo D | 5,1              | 9,1                 | 115 | 3,3  | 0,7 | 0,7 | 8,09 | 4,29 | 4,99  | 12,38                | 35                 | 14 | 5,1 | 23,5  |
| Solo E | 4,3              | 1,5                 | 40  | 1,3  | 0,2 | 0,5 | 4,79 | 1,6  | 2,1   | 6,39                 | 25                 | 24 | 2,4 | 26,4  |

(SB): Soma de Bases; (T): Capacidade de Troca Catiônica; (V): Saturação por Bases; (m): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica e P-rem: P remanescente  
Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997)

**Tabela 2** – Resultados das análises físicas das amostras de Planossolo Háplico (Solo A), Argissolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E)

| Solo   | Areia                            | Silte | Argila | Classe Textural       |
|--------|----------------------------------|-------|--------|-----------------------|
|        | ----- dag kg <sup>-1</sup> ----- |       |        |                       |
| Solo A | 87                               | 4     | 9      | Areia Franca          |
| Solo B | 42                               | 20    | 38     | Franco Argiloso       |
| Solo C | 62                               | 12    | 26     | Franco Argilo Arenoso |
| Solo D | 51                               | 17    | 32     | Franco Argiloso       |
| Solo E | 35                               | 11    | 54     | Argiloso              |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Para realização dos estudos de sorção utilizou-se uma solução estoque do sulfentrazone (1.000 µg mL<sup>-1</sup>) em metanol preparada a partir do padrão fornecido por

FMC do Brasil deste herbicida com 92,01% (m/m) de pureza. Diluiu-se a solução estoque com solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para obtenção de soluções de trabalho (REDDY e LOCKE, 1998).

O tempo de equilíbrio necessário para a sorção do sulfentrazone nos solos foi determinado pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Para isso, adicionou-se 10,0 mL de uma solução de sulfentrazone  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ , preparada em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em tubos contendo 2,00 g da amostra de solo. Estes tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16; 24 e 30 horas) à temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a  $2.260 \times \text{g}$  (3500 rpm), por sete minutos. Parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PTFE de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  diretamente para “vials” de 1,5 mL. A seguir estas amostras foram submetidas à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A sorção do sulfentrazone nos solos foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque nas concentrações de 0; 5,5; 15; 30; 45 e 75  $\text{mg L}^{-1}$  do herbicida em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Dessas soluções foram adicionados 10,0 mL em tubos contendo 2,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação vertical à temperatura ambiente pelo tempo de equilíbrio determinado. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a  $2.260 \text{ g}$  durante sete minutos. Retirou-se parte do sobrenadante, a qual foi filtrada em membrana de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  para “vials” de 1,5 mL analisados por CLAE.

Para a realização dos ensaios de dessorção foram retirados os sobrenadantes dos tubos que continham  $75,0 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfentrazone antes do ensaio de sorção e adicionado a estes 10,0 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , isenta de herbicida. Após a adição desta solução, os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos e submetidos à nova agitação, pelo mesmo tempo e na mesma temperatura nos quais foram realizados os ensaios de sorção. O sobrenadante recolhido (1,0 mL) foi filtrado com membrana de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  diretamente em “vials” de 1,5 mL e analisado por CLAE. Este procedimento foi repetido três vezes (16, 32 e 48 horas, consecutivamente) para os mesmos tubos havendo após a retirada de parte do sobrenadante a reposição deste volume.

A quantificação do sulfentrazone foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis

(Shimadzu SPD 20A), coluna C<sub>18</sub> de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm diâmetro interno). Segundo técnica descrita por OHMES e MUELLER, (1999) com algumas modificações. As condições cromatográficas utilizadas foram uma fase móvel constituída por acetonitrila:água (acidificada com 0,01% de ácido ortofosfórico) na proporção 50:50, volume de injeção de 20 µL, uma razão de fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup> e comprimento de onda 214 nm. A identificação foi realizada pela comparação do tempo de retenção da amostra com um padrão analítico de sulfentrazone e a quantificação por comparação das áreas obtidas nos cromatogramas, para cada ensaio, pelo método de calibração externa. O cálculo da quantidade de herbicida sorvido ao solo (C<sub>s</sub>) em mg kg<sup>-1</sup>, foi realizado por diferença entre a quantidade de solução padrão, adicionada inicialmente ao solo (C<sub>p</sub>) em mg L<sup>-1</sup>, e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C<sub>e</sub>) em mg L<sup>-1</sup>. A partir dos valores de C<sub>e</sub> e de C<sub>s</sub>, utilizou-se a equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ) para a interpretação do processo sortivo.

A determinação da quantidade (mg kg<sup>-1</sup>) do herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. A seguir calculou-se a porcentagem total de dessorção em cada intervalo de tempo. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os dados submetidos à análise de regressão, sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

## 2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

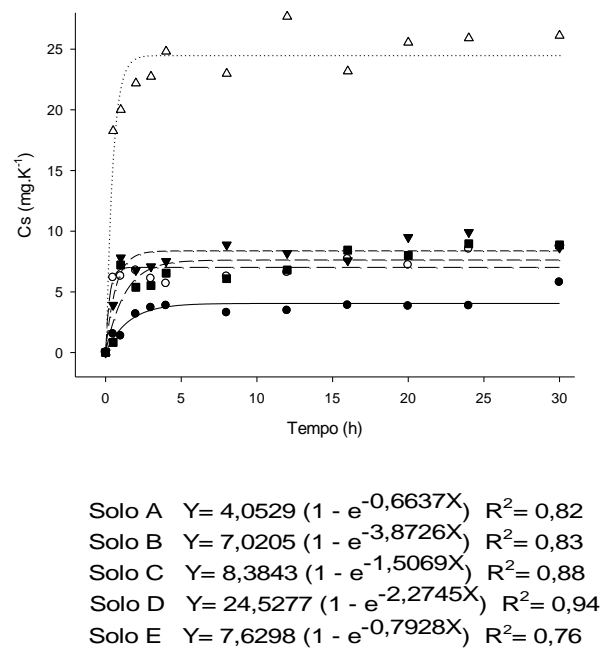
Observou-se para os cinco solos que foram necessárias 8 horas para se atingir o tempo de equilíbrio para a sorção do sulfentrazone, pois a partir desse tempo não se variou mais a concentração do herbicida na solução remanescente (Figura 1). Porém optou-se por trabalhar com 12 horas para garantir o estabelecimento deste equilíbrio.

As estimativas das isotermas de Freundlich para a sorção do sulfentrazone nos diferentes solos e os parâmetros das equações encontram-se na Figura 2 e na Tabela 3, respectivamente.

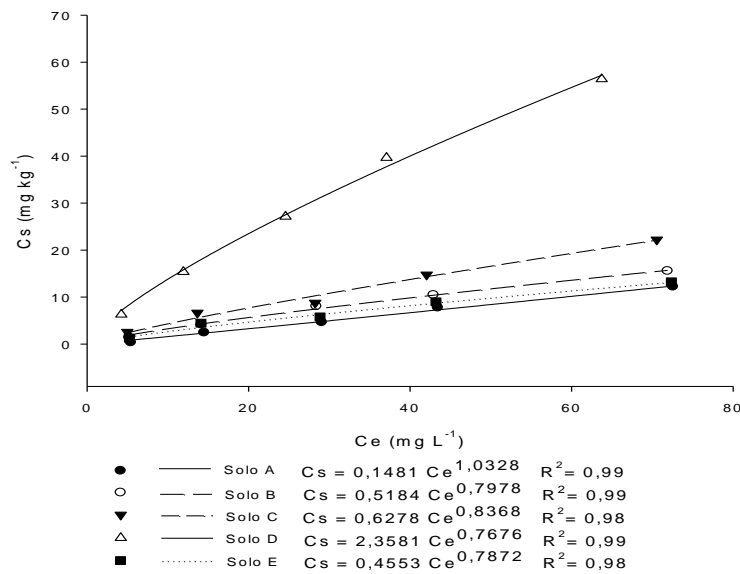
Os coeficientes de determinação mostraram que os modelos foram bem ajustados aos dados, pois variaram de 0,99 a 0,98.

Segundo FALONE e VIEIRA (2004), quando o parâmetro 1/n for igual a um, as isotermas tornam-se lineares (tipo C). São do tipo L quando 1/n < 1 e do tipo S para 1/n

> 1. Portanto, os valores encontrados para o parâmetro  $1/n$  mostraram que a isoterma do Planossolo Háplico pode ser classificada como do tipo C, pois o valor está próximo da unidade. Esse tipo de isoterma corresponde a uma partição constante do soluto (herbicida) entre a solução e o adsorvente (solo), dando à curva um aspecto linear. Já os valores de  $1/n$  para os demais solos indicaram isotermas do tipo L, as quais indicam diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração (ARCHANGELO et al, 2004).



**Figura 1.** Estimativas das curvas de cinética de adsorção para sulfentrazone em Planossolo de textura areia/média argilosa (Solo A), Argilossolo vermelho de textura média/ argilosa (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E).



**Figura 2.** Estimativas das isothermas de sorção do sulfentrazone em Planossolo Háplico (Solo A), Argilossolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E).

**Tabela 3.** Parâmetros de Freundlich para a sorção do sulfentrazone em Planossolo Háplico (Solo A), Argilossolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E)

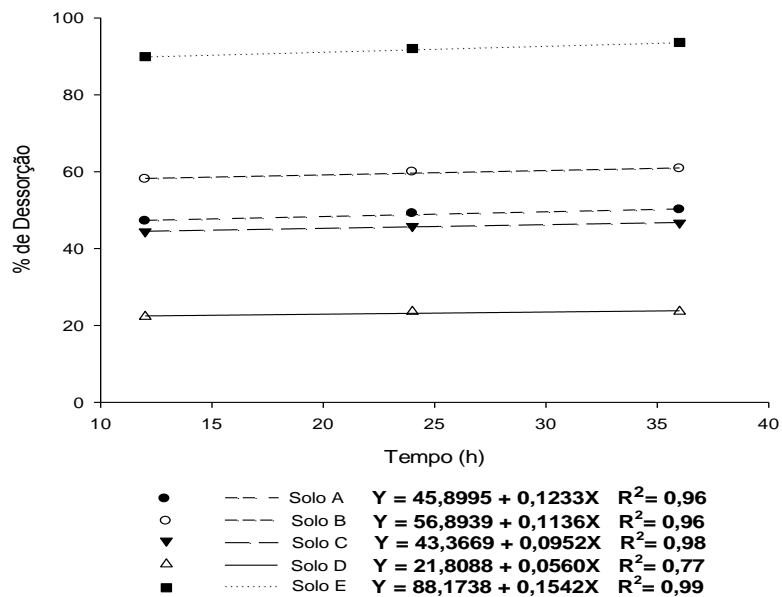
| <b>Coefficientes</b> | <b>Solo A</b> | <b>Solo B</b> | <b>Solo C</b> | <b>Solo D</b> | <b>Solo E</b> |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $K_f$                | 0,1481        | 0,5184        | 0,6278        | 2,3581        | 0,4553        |
| $1/n$                | 1,0328        | 0,7978        | 0,8368        | 0,7676        | 0,7872        |
| $R^2$                | 0,99          | 0,99          | 0,98          | 0,99          | 0,98          |

As moléculas do herbicida, quando entram em contato com o solo, podem interagir de diversas formas com os colóides do complexo organo-argiloso. Dentre os vários fatores que colaboram para maior ou menor sorção dessas moléculas na matriz do solo, estão os ligados às características físico-químicas das moléculas herbicidas tais como o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), capacidade de dissociação eletrolítica ( $pK_a$ ), caráter ácido-base, massa molecular e solubilidade juntamente com características dos solos como matéria orgânica, textura e mineralogia e pH (SILVA et al., 2007).

A sorção e mobilidade do sulfentrazone são dependentes do tipo, do pH e do manejo do solo (REDDY e LOCKE, 1998). A sorção decresce e a mobilidade aumenta quando o pH está acima ou abaixo do pKa (GREY, et al., 1997). A eficácia do sulfentrazone é dependente do teor de matéria orgânica, pH e umidade no solo. A eficiência desse herbicida no controle de plantas daninhas decresce, principalmente, na presença de teores maiores de matéria orgânica e valores de pH próximos ao seu pKa, indicando menor quantidade do herbicida presente na solução do solo para exercer sua ação (WEHTJE et al. 1997; BLANCO e VELINI, 2005).

O Neossolo Regolítico, que possui o maior teor de matéria orgânica e um dos mais altos teores de argila, foi o que apresentou maior valor de Kf e conseqüentemente a maior sorção. O solo com maior porcentagem de areia e menor teor de matéria orgânica foi o Planossolo, o qual apresentou a menor sorção. Já o Latossolo Vermelho-Amarelo apesar de apresentar a maior porcentagem de argila dentre os solos estudados e teor de matéria orgânica semelhante ao do Argilossolo e Cambissolo Húmico, apresentou valor de Kf menor que os dois últimos. Isto ocorre devido ao seu baixo valor de pH (4,3), pois sendo o sulfentrazone um ácido fraco, (pKa=6,56), nessas condições ocorre protonação de parte de seus grupamentos resultando em um comportamento parcial catiônico, podendo resultar em repulsão de cargas, reduzindo a sorção (BORGGAARD & STREIBIG, 1988), pois o Latossolo, por ser um solo muito intemperizado, possui predominantemente argilas 1:1, como caulinita, que na sua estrutura possui hidroxilas de coordenação simples, que em baixos valores de pH formam cargas positivas devido à sua protonação (HU e LIU, 2003).





**Figura 3.** Porcentagens de dessorção de sulfentrazone em Planossolo Háplico (Solo A), Argissolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C), Neossolo Regolítico (Solo D) e Latossolo Vermelho-Amarelo (Solo E).

Quanto ao estudo de dessorção (Figura 3) verificou-se a seguinte ordem crescente de dessorção: foi Neossolo Regolítico < Argissolo < Cambissolo Húmico < Planossolo < Latossolo Vermelho-Amarelo. A maior dessorção apresentada pelo Latossolo Vermelho-Amarelo pode ser atribuída ao pH mais baixo desse solo, pois este meio dá a uma parte das moléculas do herbicida um comportamento catiônico e conseqüentemente resulta em repulsão de cargas. O Neossolo Regolítico, com maior teor de matéria orgânica dentre os solos em estudo, foi o que apresentou a menor dessorção indicando a ocorrência de histerese. Isto pode ter ocorrido, pois a matéria orgânica é um fator muito importante para a contribuição do processo de sorção, e dificulta o processo de dessorção, quando se trata de contaminantes ambientais tais como herbicidas (VIEIRA et al., 1999).

VIVIAN et al. (2007) e ANDRADE et al. (2010) estudando ametryn em diferentes solos também verificaram que a dessorção do herbicida não seguiu a ordem decrescente de sorção. Segundo VIVIAN et al (2007) a compreensão do processo de dessorção depende também da forma como o herbicida interage com a superfície adsorvente.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho verificou-se que o processo de sorção do sulfentrazone foi maior no Neossolo Regolítico e menor no Planossolo que

nos demais solos estudados. Este fenômeno está relacionado ao alto teor de matéria orgânica do primeiro e ao maior teor de areia e menor teor de argila e matéria orgânica do último. O processo de dessorção foi influenciado pelo teor de matéria orgânica e pH dos solos, visto que o solo de maior teor de matéria orgânica foi o que apresentou menor dessorção e o solo com menor pH foi o que sofreu maior dessorção. Com base nestes resultados conclui-se que é fundamental conhecer as características físicas e químicas do solo antes de recomendar o sulfentrazone para garantir eficiência técnica do produto e segurança ambiental.

## 2.6. LITERATURA CITADA

ANDRADE, S. R. B., SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>, acessado em 02 de maio de 2011.

ARCHANGELO, E. R., KARAM, D., FERREIRA, F. A., FERREIRA, L. R., CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de dimethenamid em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v.22, n.3, p.467-477, 2004.

BLANCO, F. M. G. e VELINI, E. D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 23, n. 4, p. 693-700, 2005.

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

COELHO, M., BIANCO, S. e CARVALHO, L.B. Interferência de plantas daninhas na cultura da cenoura (*Daucus carota*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, Número Especial, p. 913-920, 2009.

- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. EMBRAPA Amazônia Oriental. Disponível em: <http://www.cpatu.embrapa.br>, acessado em 29 de junho de 2011.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, p.212 1997.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
- GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; HANCOCK, H. G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, v.45, p.733-738. 1997.
- HU, Y. e LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, n.16, p. 1279–1284, 2003.
- INOUE, M. H., MARCHIORI JR., O., OLIVEIRA Jr., R. S., CONSTANTIN, J., TORMENA, C. A. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v.20, n.1, p.125-132, 2002.
- JUNQUEIRA, J. F. D., GUTIERREZ, F. S. D., NICOLAI, M., MOREIRA, M. S., CHRISTOFFOLETI, P. J. Avaliação da eficiência e da seletividade do herbicida glifosato em associação com herbicidas residuais, no controle de picão-preto, capim-carrapicho e apaga-fogo na cultura de soja geneticamente modificada. **Cooperativa de agricultores da região de Orlândia**. Relatório 01, 14p, 2007.
- KOZLOWSKI, L. A. Período crítico de interferência das plantas daninhas na cultura do milho baseado na fenologia da cultura. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.20, n.3, p.365-372, 2002
- KUVA, M. A., PITELLI R. A., CHRISTOFFOLETI, P. J. e ALVES, P. L. C. A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. I – Tiririca. **Planta Daninha**, Viçosa – MG, v. 18, n. 2, 2000

- KUVA, M. A., GRAVENA, R., PITELLI, R. A., CHRISTOFFOLETI, P. J. e ALVES, P. L. C. A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – Capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e Capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.21, n.1, p.37-44, 2003.
- LERTPAITONPAN, W., ONG, S. K., MOORMAN, T. B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 76, p. 558–564, 2009.
- MARCHESE, L., Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- MARTINEZ, C. O., SILVA C. M. M. S., FAY, E. F., MAIA, A. H. N., ABAKERLIA, R. B., DURRANT, L. R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 40, p.879–886, 2008,
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **OECD - guidelines for testing of chemicals**, adsorption, 106. OECD, Paris, France, 2000.
- OHMES, G. A., MUELLER, T. C. Liquid Chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **Journal of AOAC International**, vol.82, n.5, p.1214-1216, 1999
- OLIVEIRA Jr, R. S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. **Boletim Informativo** – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. 27, n. 2, p.9-12. 2002.
- QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.
- REDDY, K. N., LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Science**, v. 46, p.494-500. 1998.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Viçosa: NEPUT, 1995. p. 304.

- SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2007.
- SILVA, I. A. B., KUVA, M. A., ALVES, P. L. C. A. e SALGADO, T. P. Interferência de uma comunidade de plantas daninhas com predominância de *Ipomoea hederifolia* na cana soca. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 265-272, 2009.
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: [http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao\\_n22.pdf](http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf), acessado em 03 de maio de 2011.
- VELINI, E. D. . Comportamento de herbicidas no solo.. In: EDIVALDO DOMINGUES VELINI; RUMI GOTO; T. KIMOTO. (Org.). I Simpósio Nacional sobre Manejo Integrado de Plantas Daninhas em Hortaliças. 1ª ed. Botucatu - SP: FCA / UNESP, 1992, v. 1, p. 44-64.
- VIEIRA, E. M., PRADO, A. G. S., LANDGRAF, M. D. e REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n.3, p.305-308, 1999.
- VIVIAN, R., GUIMARÃES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVA, A. A., REIS, M. R., SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007a.
- VIVIAN, R., QUEIROZ, M. E. R. L. JAKELAITIS, A., GUIMARÃES, A. A., REIS, M. R., CARNEIRO, P. M., SILVA, A. A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p.111- 124.2007b.
- WEHTJE, G.; WALKER, R. H.; GREY, T. L.; SPRATLIN, C. E. Soil effects of sulfentrazone. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, vol.48, p.224, 1997.

### 3. LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM SOLOS DE ÁREAS DE REFLORESTAMENTO

#### *Sulfentrazone leaching of soils in areas of reforestation*

##### 3.1. RESUMO

Determinou-se neste trabalho a mobilidade do sulfentrazone em colunas de solos (Planossolo Háplico, Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico e Neossolo Regolítico), da região sul do Brasil, utilizados para reflorestamento. Para formação das colunas de solo foram utilizados tubos de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, previamente preparados e preenchidos com amostras dos referidos solos. No topo dessas colunas, contendo o solo com umidade próximo à capacidade de campo foi aplicado o sulfentrazone, e, 24 horas após, uma chuva de 60 mm. Após a drenagem da água as colunas foram abertas sendo retiradas amostras do solo de cada segmento de 5,0 cm das colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm) para análise de sulfentrazone por cromatografia líquida de alta eficiência. O princípio ativo foi extraído dos solos pela técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) a qual foi adaptada e validada. O sulfentrazone apresentou alta mobilidade nos quatro solos avaliados, sendo esta menor no Cambissolo Húmico. Neste solo, o herbicida permaneceu nas camadas superiores da coluna enquanto que nos demais ocorreu distribuição do herbicida ao longo destas. Porém o solo que reteve a maior concentração do composto nas primeiras profundidades da coluna foi o que possuía o maior teor de argila. Concluiu-se que o processo de lixiviação do sulfentrazone nos solos avaliados é dependente das características químicas e físicas destes, sendo as principais: teor de argila e areia e de matéria orgânica.

**Palavras-chave:** herbicida, contaminação ambiental, mobilidade, características do solo, cromatografia líquida.

### 3.2. ABSTRACT

It was determined in this study the mobility of sulfentrazone in soil columns (Haplic Planosol, Red Argisol, Humic Cambisol and Entisol) HaplicPlanosol, Ultisol, and Typic Regolíticos Humic Cambisol) of southern Brazil, used for reforestation. For formation of the soil columns were used PVC pipes 10 cm in diameter and 50 cm long, and filled with previously prepared samples of these soils. On top of these columns, containing the soil moisture close to field capacity was applied sulfentrazone, and 24 hours after a rain of 60 mm. After draining the water columns were opened and taken soil samples from each segment of 5,0 cm column (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30 -35, 35-40, 40-45 and 45-50 cm) for analysis of sulfentrazone by high performance liquid chromatography. The active principle was extracted from soil by the extraction technique with solid-liquid partition low temperature (ESL–PBT) which was adapted and validated. The sulfentrazone has high mobility in the four soils studied, being smaller than the Humic Cambisol due to its lower percentage of desorption. In this soil, the herbicide remained in the upper layers of the column while the remaining distribution of the herbicide occurred along these. But the soil that retained the highest concentration of the compound in the first depths of the column was the which had the highest content of clay. It was concluded that the leaching process of sulfentrazone in soils is dependent on the assessed chemical and physical characteristics of these, and the main content of clay and sand and organic matter.

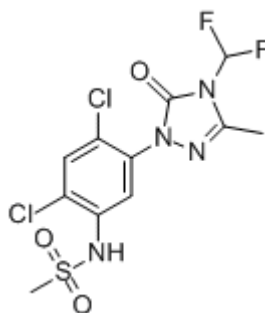
**Keywords:** herbicide, environmental pollution, mobility, soil characteristics, liquid chromatography.

### 3.3. INTRODUÇÃO

A área ocupada no Brasil por florestas plantadas em 2010 foi estimada em torno de 6,9 milhões de hectares, onde predominam as espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, que representam cerca de 0,8% do território nacional. Essas florestas são responsáveis por abastecer quase a metade do mercado brasileiro de madeira (ABRAF, 2011).

O controle das plantas daninhas é um dos grandes problemas na implantação do reflorestamento, pois, o período crítico de competição das plantas daninhas com a floresta plantada é longo. Este está compreendido entre o plantio da muda no local definitivo até o momento em que floresta plantada venha dominar a vegetação espontânea do local. Durante este período o manejo inadequado das plantas daninhas irá permitir a competição dessas plantas com a floresta por água, luz e nutrientes do solo podendo comprometer o crescimento e o desenvolvimento das mudas resultando no insucesso do reflorestamento. Para se evitar esse problema nas áreas de reflorestamento, nas diversas etapas do seu processo produtivo, é realizado o controle das plantas daninhas utilizando-se métodos mecânicos e químicos, isolados ou combinados.

Dentre os herbicidas utilizados no reflorestamento no Brasil com longo efeito residual se destaca o sulfentrazone, 2',4'-dichloro-5'-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanesulfonilide (Figura 1).



**Figura 1:** Fórmula estrutural do sulfentrazone

Este herbicida pertence ao grupo das triazolonas e possui como mecanismo de ação a inibição da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX). Esta enzima é responsável pela oxidação do protoporfirinogênio IX a protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (SILVA et al, 2007). A meia-vida do sulfentrazone no solo varia de 110 a 280 dias dependendo das condições climáticas e do solo (FMC corp. 1995). Segundo VIVIAN et al, 2007 o uso indiscriminado deste compostos com longo efeito residual no solo pode representar alto risco de contaminação ambiental. Quando aplicados estes acabam de forma direta ou indireta atingindo solos, onde podem ser adsorvidos pelos colóides, absorvidos pelas plantas e lixiviados para camadas subsuperficiais do solo (SILVA et al; 2007).

A lixiviação refere-se ao movimento descendente da molécula do agroquímico em solução ao longo do perfil do solo e está vinculado ao processo de sorção. Ambos



dependem das características físico-químicas do herbicida e das características e propriedades do solo (INOUE, 2003). Em condições normais, a quantidade do herbicida que é lixiviado para camadas mais profundas do solo varia de 0,1 e 1% do total aplicado, mas, em determinadas circunstâncias, esse percentual pode ser muito elevado (CARTER, 2000).

A retenção diferencial pelos colóides do solo promove variabilidade no potencial de lixiviação do herbicida no perfil do solo (OLIVEIRA Jr. et al., 2001). Portanto, estudos correlacionando a retenção do herbicida pelos colóides do solo com a sua lixiviação são essenciais para o monitoramento ambiental dos herbicidas nos diferentes tipos de solos. Para isso, o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos que visem a identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas nos diferentes tipos de solos são necessários. Estes estudos são freqüentes em solos provenientes de clima temperado, entretanto em solos tropicais estes estudos são raros.

Considerando que a possibilidade de contaminação do lençol freático que é uma das principais fontes de abastecimento dos reservatórios de água para o consumo humano e animal (SOUZA et al, 1999) realizou-se este trabalho com o objetivo de avaliar a lixiviação do sulfentrazone em quatro solos de áreas de reflorestamento da região sul do Brasil com diferentes características físicas e químicas utilizando análise cromatográfica.

### **3.4. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi realizado no Laboratório de Herbicida no Solo e na casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Para isto, amostras de quatro solos provenientes da região sul do Brasil (Planossolo Háplico Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico e Neossolo Regolítico) cultivados com reflorestamento foram coletadas na camada de 0,0 a 20,0 cm de profundidade,. Estas amostras foram secadas ao ar, peneiradas a fração menor que 2 mm e caracterizadas química e fisicamente (Tabelas 1 e 2), respectivamente.

**Tabela 1** – Resultados das análises químicas das amostras de um Planossolo Háplico (Solo A), Argissolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C) e Neossolo Regolítico (Solo D)

| Solo   | pH               | P                   | K   | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup>                   | Al <sup>3+</sup> | H+Al | SB   | (t)         | (T)   | V                   | M                  | MO  | P-rem |
|--------|------------------|---------------------|-----|------------------|------------------------------------|------------------|------|------|-------------|-------|---------------------|--------------------|-----|-------|
|        | H <sub>2</sub> O | mg dm <sup>-3</sup> |     |                  | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> |                  |      |      | -----%----- |       | dag g <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> |     |       |
| Solo A | 5,6              | 3,2                 | 11  | 0,3              | 0,2                                | 0,3              | 1,82 | 0,53 | 0,83        | 2,35  | 23                  | 36                 | 1,1 | 43,9  |
| Solo B | 5,2              | 1,5                 | 27  | 1,2              | 0,6                                | 2,1              | 6,77 | 1,87 | 3,97        | 8,64  | 22                  | 53                 | 2,1 | 20,8  |
| Solo C | 5,1              | 5,9                 | 99  | 0,9              | 0,5                                | 1,7              | 6,77 | 1,65 | 3,35        | 8,42  | 20                  | 51                 | 2,3 | 26,6  |
| Solo D | 5,1              | 9,1                 | 115 | 3,3              | 0,7                                | 0,7              | 8,09 | 4,29 | 4,99        | 12,38 | 35                  | 14                 | 5,1 | 23,5  |

(SB): Soma de Bases; (T): Capacidade de Troca Catiônica; (V): Saturação por Bases; (m): Saturação por Alumínio; MO: Matéria Orgânica e P-rem: P remanescente  
Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

**Tabela 2** – Resultados das análises físicas das amostras de um Planossolo Háplico (Solo A), Argissolo Vermelho (Solo B), Cambissolo Húmico (Solo C) e Neossolo Regolítico (Solo D)

| Solo   | Areia                            | Silte | Argila | Classe Textural       |
|--------|----------------------------------|-------|--------|-----------------------|
|        | ----- dag kg <sup>-1</sup> ----- |       |        |                       |
| Solo A | 87                               | 4     | 9      | Areia Franca          |
| Solo B | 42                               | 20    | 38     | Franco Argiloso       |
| Solo C | 62                               | 12    | 26     | Franco Argilo Arenoso |
| Solo D | 51                               | 17    | 32     | Franco Argiloso       |

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Para este estudo utilizou-se colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, marcadas e seccionadas a cada 5 cm. Estas colunas foram revestidas internamente com parafina, no intuito de diminuir a percolação da água pelas paredes das colunas, e posteriormente montadas, fechando uma das extremidades com gaze e papel de filtro (Figura 2). Após a montagem estas foram preenchidas com as amostras de solo, sendo três colunas para cada tipo de solo (Figura 3), e colocadas dentro de um recipiente com água mantida até 80 % da altura da coluna, por um período de 48 horas para que fosse eliminado todo ar aprisionado dentro das colunas. Após isso, essas colunas, com a parte superior vedada com filme de polipropileno e papel alumínio, foram deixadas na posição vertical em repouso por 72 horas para eliminar o excesso de

água. Em seguida foi feita aplicação do herbicida na parte superior das colunas, na dose máxima recomendada para o controle de plantas daninhas,  $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ . Após doze horas da aplicação, foi simulada uma chuva de 60 mm por aproximadamente 5 horas (Figura 4). Depois de 72 horas, as colunas foram abertas longitudinalmente e foi feito o seccionamento do solo de cada coluna a cada 5 cm com lâmina de PVC. Em cada secção de 5 cm foram coletadas amostras dos solos que foram secadas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm para posterior análise por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE).



**Figura 2** - Detalhes das colunas de PVC utilizadas na pesquisa



**Figura 3** - Vista parcial das colunas preenchidas com os solos



**Figura 4** - Vista parcial do aparelho utilizado para a simulação da chuva no topo das colunas

A extração do herbicida das amostras do solo coletadas em cada segmento da coluna foi realizada utilizando-se a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT), de acordo com a metodologia proposta por VIEIRA et al. (2007) e GOULART et al. (2008), e otimizada por DE PAULA (2007) com algumas modificações. Para confirmação dos resultados obtidos por estes autores, foram realizados testes de extração e em seguida a quantificação dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O método foi validado considerando: seletividade, linearidade, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), precisão e exatidão (RIBANI et al., 2004). O processo consistiu em utilizar uma massa de 2,00 g

de solo seco, previamente homogeneizado e quarteado, em frascos de tampa rosqueável com 50,0 mL de capacidade; adicionando a seguir 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água e 8 mL de acetonitrila. Os frascos foram submetidos a agitação vertical durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram deixadas por volta de 12 horas em freezer à temperatura de aproximadamente  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após este período, as frações que continham solo e água congelada foram descartadas e a fração não congelada, extrato orgânico contendo o herbicida, foi transferida para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de  $50 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final filtrado em membrana de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  e armazenado em “vials” de 1,5 mL para posterior análise por CLAE.

As determinações do sulfentrazone foram realizadas utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna  $\text{C}_{18}$  de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 92,01% de pureza, na concentração de  $1.000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  em acetonitrila e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta de água (acidificada com 0,01% de ácido fosfórico) e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v); fluxo de  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $20\text{ }\mu\text{L}$ ; temperatura da coluna de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; comprimento de onda: 214 nm. As análises foram realizadas em triplicata. A identificação do sinal do sulfentrazone foi feita por comparação do tempo de retenção e a quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas dos extratos com os do padrão pelo método de calibração externa. Para interpretação dos resultados, todos os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

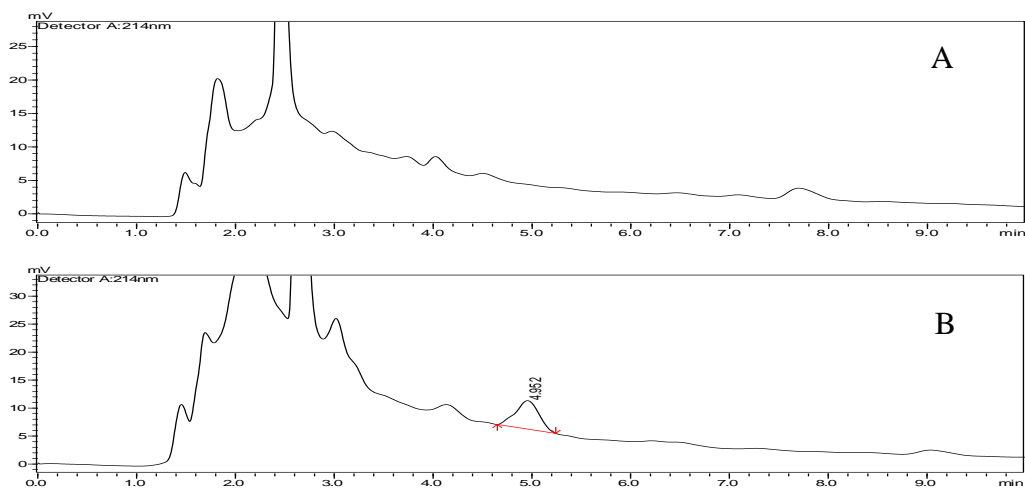
### **3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.5.1. Validação**

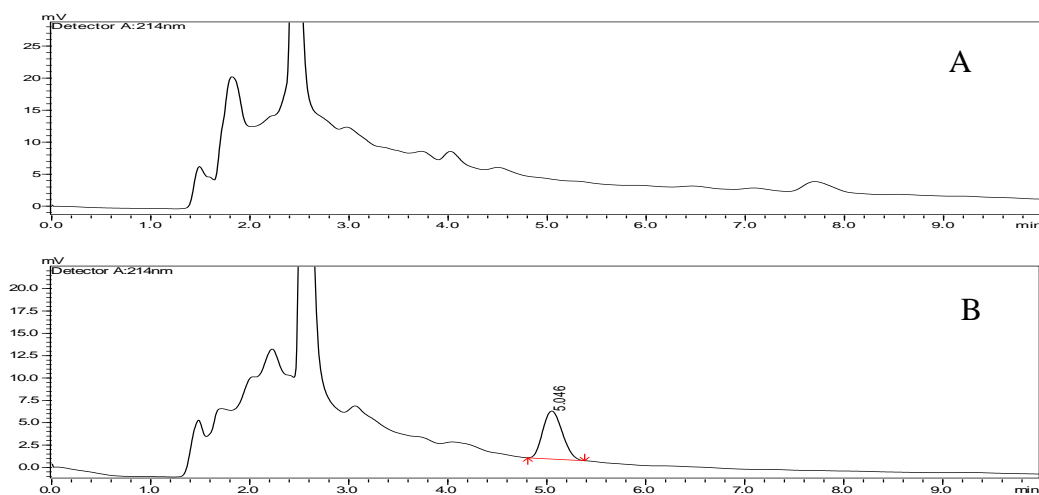
O método ESL-PBT modificado e adaptado foi validado para as principais figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e

exatidão de acordo com as recomendações do INMETRO (2003) e ANVISA (2003). O parâmetro seletividade foi analisado pela comparação dos cromatogramas dos extratos obtidos, após a utilização do método otimizado, dos quatro solos isentos de herbicida e desses fortificados com o sulfentrazone a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figuras 4, 6, 7 e 8).

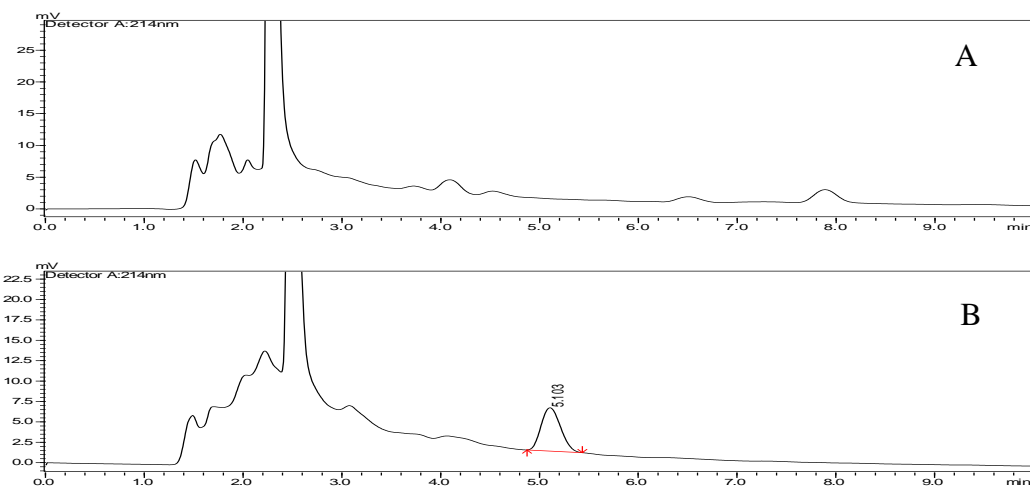
Os cromatogramas dos brancos das matrizes isentas do herbicida, não possuem picos de co-extrativos referentes ao mesmo tempo de retenção (aproximadamente 5 minutos) do analito estudado, caracterizando um método seletivo.



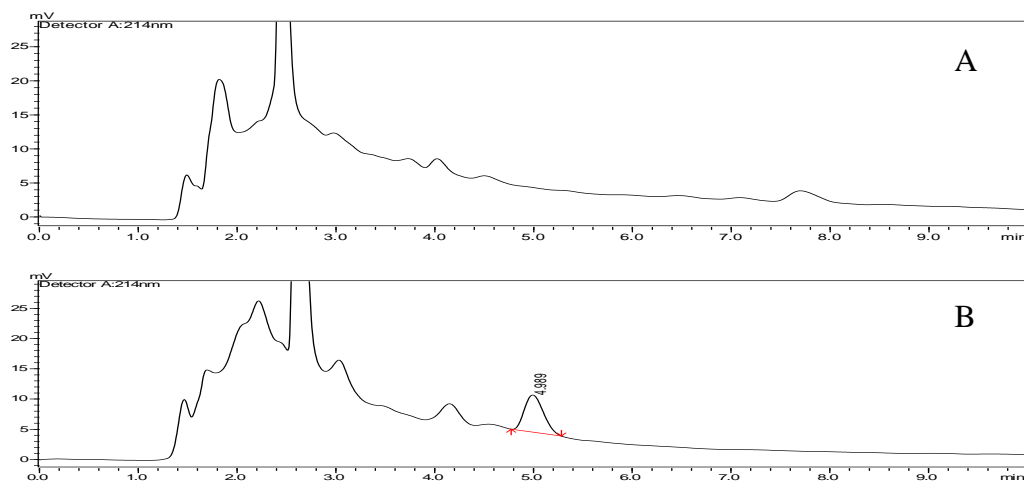
**Figura 5** - (A) Cromatograma do extrato obtido do solo A isento do herbicida e (B) cromatograma do extrato do mesmo solo fortificado com  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  do herbicida estudado, onde:  $t_{R \text{ sulfentrazone}} = 4,952$ .



**Figura 6** - (A) Cromatograma do extrato obtido do solo B isento do herbicida e (B) cromatograma do mesmo solo fortificado com  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  do herbicida estudado, onde:  $t_{R \text{ sulfentrazone}} = 5,056$ .



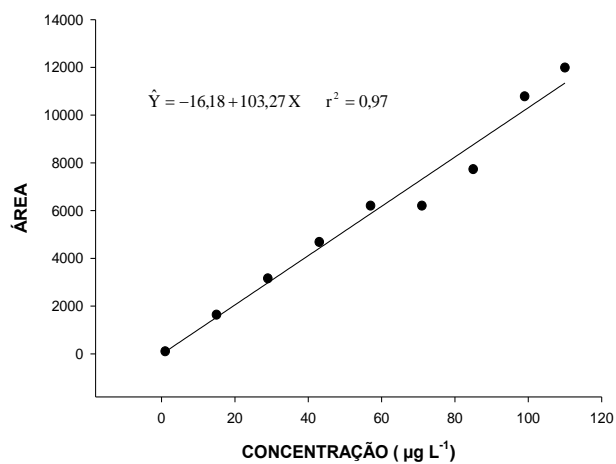
**Figura 7** - (A) Cromatograma do extrato obtido do solo C isento do herbicida e (B) cromatograma do extrato do mesmo solo fortificado com  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  do herbicida estudado, onde:  $t_{R \text{ sulfentrazone}} = 5,103$ .



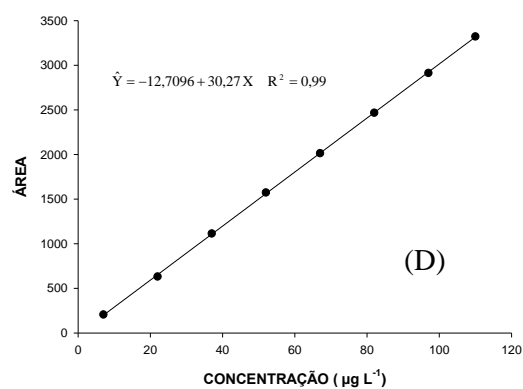
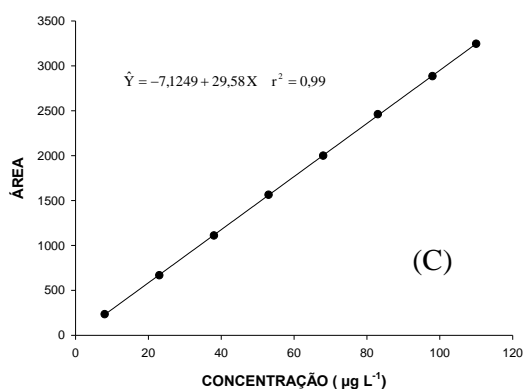
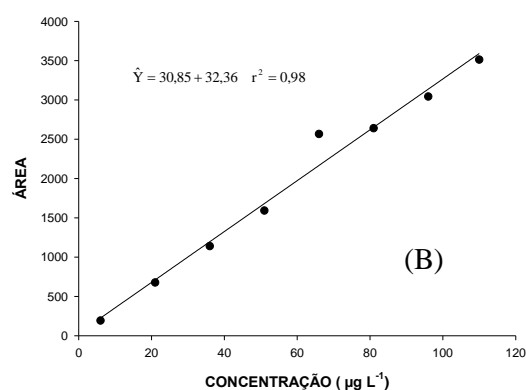
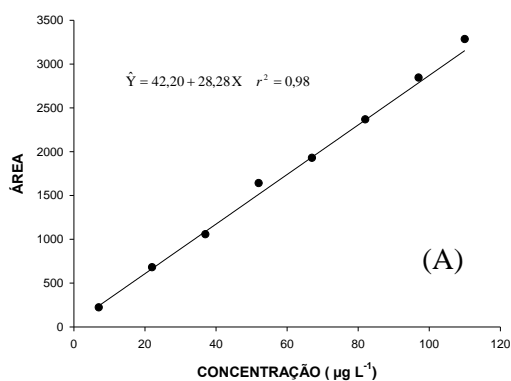
**Figura 8** - (A) Cromatograma do extrato obtido do solo D isento do herbicida e (B) cromatograma do extrato do mesmo solo fortificado com  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  do herbicida estudado, onde:  $t_{R \text{ sulfentrazone}} = 4,989$ .

Avaliou-se a linearidade do aparelho para posterior avaliação da linearidade do método proposto. Para isto injetou-se soluções padrões do sulfentrazone nas concentrações de  $1,0$  a  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e construiu-se uma curva analítica onde obteve-se coeficientes de correlação de  $0,97$  (Figura 9).

Posteriormente foram fortificadas amostras dos quatro solos em concentrações crescentes e equidistantes e estas submetidas ao método de extração. Injetou-se os extratos obtidos e com as áreas encontradas, construiu-se as curvas analíticas do método para cada solo (Figura 10).



**Figura 9** - Linearidade do equipamento para sulfentrazone em acetonitrila





**Figura 10** - Linearidade do método proposto para (A) Planossolo Háplico, (B) Argissolo Vermelho, (C) Cambissolo Húmico, (D) Neossolo Regolítico

Os coeficientes de correlação encontrados são iguais ou maiores que 0,98 estando de acordo com INMETRO (2003), que determina para um ajuste ideal dos dados de linearidade um coeficiente de correlação maior que 0,90.

A linearidade da resposta do método utilizado para o Planossolo Háplico e Neossolo Regolítico foram na faixa de 7,0 a 110,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para o Argissolo Vermelho de 6,0 a 110,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para o Cambissolo Húmico de 8,0 a 110,0  $\mu\text{g L}^{-1}$

Os parâmetros limite de detecção (LD), que corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão; e limite de quantificação (LQ), que corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com exatidão (INMETRO, 2003), foram determinados pelo método da relação sinal-ruído. Neste método, a área do ruído é determinada pela obtenção da área referente ao tempo de retenção do herbicida no extrato do branco. A partir deste valor, determina-se o LD pela concentração que gerou um sinal no cromatograma três vezes maior que a área do ruído do aparelho e o LQ um sinal dez vezes maior que esse ruído (RIBANI, 2004) (Tabela 3).

**Tabela 3** – Limites de detecção e quantificação do método proposto para os solos estudados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

| Parâmetros avaliados                               | Solo A | Solo B | Solo C | Solo D |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Limite de Detecção (LD) $\mu\text{g kg}^{-1}$      | 1,59   | 1,36   | 1,82   | 1,59   |
| Limite de Detecção (LD) $\mu\text{g L}^{-1}$       | 2,12   | 1,81   | 2,42   | 2,12   |
| Limite de Quantificação (LQ) $\mu\text{g kg}^{-1}$ | 5,25   | 4,50   | 6,0    | 5,25   |
| Limite de Quantificação (LQ) $\mu\text{g L}^{-1}$  | 7,0    | 6,0    | 8,0    | 7,0    |

A precisão representa a dispersão entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003). A avaliação deste parâmetro foi realizada em dois níveis: repetitividade e precisão intermediária.

Segundo ANVISA (2003), a repetitividade é concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação.

Essa pode ser expressa quantitativamente em termos da característica de dispersão dos resultados determinada pelo coeficiente de variação de sete repetições ou mais (INMETRO, 2003). Para este fim utilizou-se uma concentração do extrato de 2 vezes o limite de quantificação do método para cada solo (Solo A:  $10,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo B:  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo C:  $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo D:  $10,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os coeficientes de variação variaram de 0,24 a 2,92 % (Tabela 4) para os diferentes tipos de solo, visto que são aceitáveis valores para coeficiente de variação (CV) de até 20% para amostras complexas (RIBANI, 2004), pode-se dizer que o método proposto possui boa repetitividade.

**Tabela 4** - Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (CV) obtidos após sete extrações do sulfentrazone em amostras dos solos fortificados.

| Solo | % R  | CV (%) |
|------|------|--------|
| A    | 86,4 | 2,92   |
| B    | 96,4 | 1,98   |
| C    | 94,8 | 0,24   |
| D    | 95,3 | 0,45   |

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores (RIBANI, 2004). A avaliação deste nível de precisão foi realizada pela análise das porcentagens de recuperação do herbicida em cada solo e seus respectivos coeficientes de variação (CV) em três dias diferentes para uma concentração de 2 vezes o limite de quantificação para o método em cada solo solo (Solo A:  $14,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo B:  $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo C:  $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Solo D:  $14,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Foram realizadas análises no 1º, 7º e 14º dia, com sete repetições, pela mesma analista e mesmo equipamento (Tabela 5).

**Tabela 5** - Porcentagens de extração e coeficientes de variação (CV) obtidos após análise em diferentes dias, pelo mesmo analista.

| Solo | 1º dia          | 7º dia           | 14º dia          | CV (%) |
|------|-----------------|------------------|------------------|--------|
|      | % R             | % R              | % R              |        |
| A    | $86,4 \pm 2,52$ | $97,73 \pm 0,79$ | $86,23 \pm 8,58$ | 6,57   |

|   |             |              |               |      |
|---|-------------|--------------|---------------|------|
| B | 96,4 ± 1,91 | 98,18 ± 0,79 | 88,59 ± 5,77  | 5,39 |
| C | 94,8 ± 0,23 | 98,54 ± 0,55 | 84,06 ± 11,17 | 8,14 |
| D | 95,3 ± 0,43 | 98,30 ± 0,34 | 90,85 ± 6,01  | 3,95 |

Observa-se que os valores de CV estão abaixo do limite de 20%, indicando boa precisão intermediária do método.

O parâmetro exatidão representa a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro (ANVISA, 2003). Para este estudo utilizou-se o processo de ensaios de recuperação (%R), onde a recuperação é definida, segundo o INMETRO (2003), como a proporção da quantidade de substância de interesse, previamente adicionada a matriz, que é extraída e passível de ser analisada. Os ensaios de recuperação foram realizados com concentrações finais dos extratos de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação do método para cada solo. Os valores da porcentagem de recuperação e coeficiente de variação se encontram na tabela 6.

**Tabela 6** – Valores da porcentagem de recuperação e coeficiente de variação do método proposto.

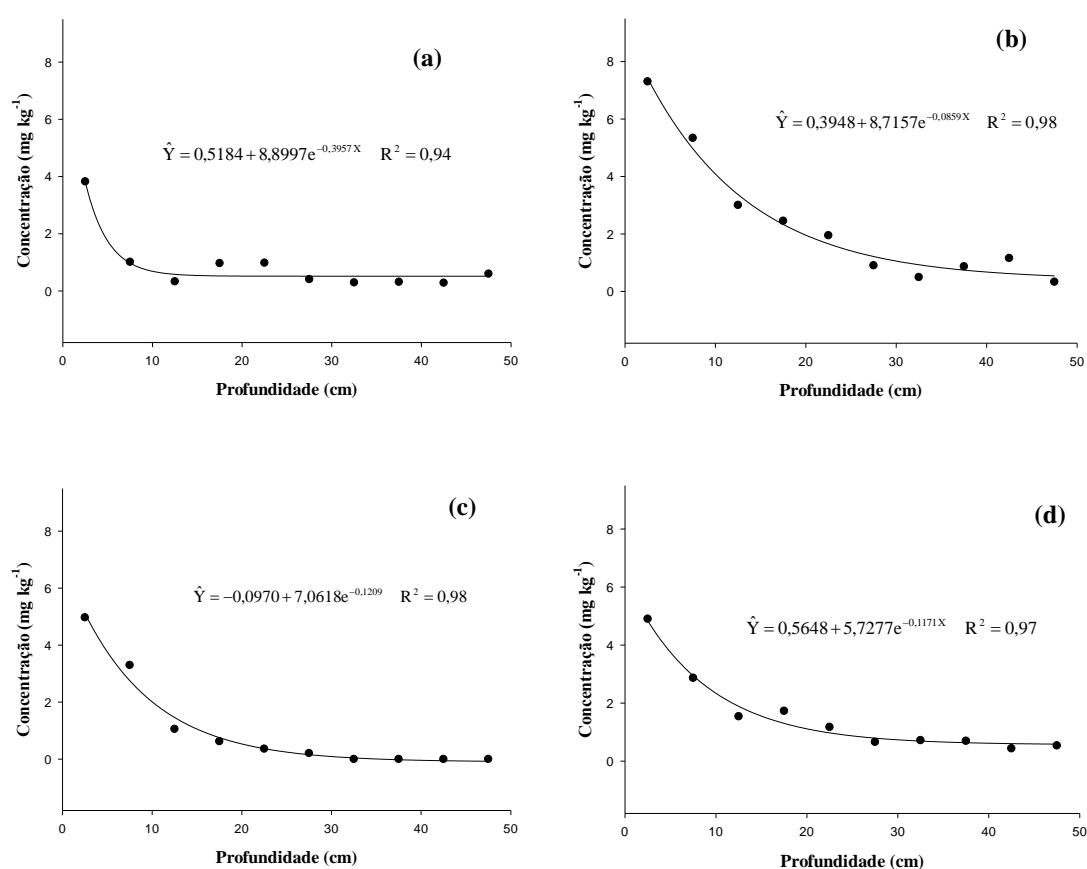
| Solo | Concentrações          |        |                         |        |                         |        |
|------|------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
|      | 7,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 14,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 70,0 µg L <sup>-1</sup> |        |
| A    | %R                     | CV (%) | %R                      | CV (%) | %R                      | CV (%) |
|      |                        | 91,6   | 2,00                    | 86,4   | 2,92                    | 99,77  |
| B    | 6,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 12,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 60,0 µg L <sup>-1</sup> |        |
|      | %R                     | CV (%) | %R                      | CV (%) | %R                      | CV (%) |
|      | 96,5                   | 0,52   | 96,3                    | 1,98   | 91,32                   | 1,63   |
| C    | 8,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 16,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 80,0 µg L <sup>-1</sup> |        |
|      | %R                     | CV (%) | %R                      | CV (%) | %R                      | CV (%) |
|      | 99,0                   | 0,33   | 94,8                    | 0,25   | 97,6                    | 0,62   |
| D    | 7,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 14,0 µg L <sup>-1</sup> |        | 70,0 µg L <sup>-1</sup> |        |
|      | %R                     | CV (%) | %R                      | CV (%) | %R                      | CV (%) |
|      | 95,6                   | 1,92   | 95,3                    | 0,45   | 97,9                    | 0,36   |

Segundo BRITO et al (2003), os intervalos de recuperação podem variar de 70 e 120% e o coeficiente de variação pode ser de até 20%. Os valores encontrados estão de

acordo com a literatura, visto que as porcentagens de recuperação do sulfentrazone nos quatro solos variaram de 84,6 a 99,77% enquanto que os valores de CV variaram de 0,25 a 2,92%.

### 3.5.2. Quantificação do sulfentrazone nas amostras de solo

A técnica de cromatografia líquida permite quantificar o teor do herbicida ao longo da coluna de solo, mostrando o deslocamento do mesmo nos diferentes segmentos (SILVA, 2011). Na figura 11 têm-se os gráficos para a concentração do sulfentrazone nos diferentes solos em cada segmento da coluna.



**Figura 11** - Concentrações de sulfentrazone em diferentes profundidades das colunas, nos solos (a) Planossolo Háplico (Solo A), (b) Argissolo Vermelho (Solo B), (c) Cambissolo Húmico (Solo C) e (d) Neossolo Regolítico (Solo D).

O sulfentrazone apresentou alta mobilidade nos quatro solos avaliados. No Cambissolo Húmico a lixiviação do herbicida foi menos acentuada, visto que para os demais solos avaliados foram encontrados resíduos do herbicida até o último segmento da coluna, enquanto que para este solo encontrou-se somente até o segmento de 25-30 cm. Isto pode ter ocorrido, pois apesar deste solo apresentar coeficiente de sorção próximo ao do Argissolo Vermelho, este possui uma porcentagem inferior de dessorção do herbicida (Figura 3, seção 2.5), e, portanto, o sulfentrazone estava menos disponível para que ocorresse a sua percolação neste solo.

O Argissolo Vermelho, solo com maior teor de argila, foi o que reteve nas primeiras profundidades (0-15 cm) a maior concentração do herbicida (Figura 8b), enquanto que para o Planossolo Háplico, solo com o menor teor de argila e matéria orgânica, a concentração do sulfentrazone encontrada foi praticamente homogênea em todas as secções da coluna (Figura 8c). Este resultado evidencia a grande influência do teor de argila e de matéria orgânica na mobilidade do sulfentrazone, condizendo com GREY, et al. (1997), WERLANG (2005) e MELO, et al. (2010).

O Neossolo Regolítico apesar de ser o que apresenta o maior teor de matéria orgânica, não foi o que apresentou as maiores concentrações do sulfentrazone nas profundidades iniciais. Este resultado corrobora os encontrados por ROSSI et al., (2003) os quais verificaram que para uma mesma precipitação, a intoxicação das plantas de sorgo (planta sensível ao sulfentrazone) foi menor para o solo com maior teor de matéria orgânica. Isto pode ter ocorrido devido ao maior teor de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  neste solo que possivelmente influenciou a sorção do sulfentrazone, devido ao efeito de dispersão das argilas pelos diferentes cátions e sua interação com o  $\text{Ca}^{2+}$  (GREY et al., 2000). No mesmo estudo, ROSSI et al., (2003) estudaram a percolação do sulfentrazone com simulações de chuvas de 30, 60 e 90 mm. Constataram que mesmo para um solo onde a lixiviação do herbicida foi baixa o aumento do índice pluviométrico promoveu aumento na mobilidade do sulfentrazone. Já estudos realizados por OHMES e MUELLER (2007), mostraram que aumento no pH dos solos acima do pKa do herbicida pode acarretar maior lixiviação desse herbicida pois se trata de um composto de caráter ácido fraco. Nestes valores de pH do solo as moléculas do sulfentrazone se encontram, em sua maioria, na forma dissociada estando mais disponível na solução do solo. Portanto há possibilidade de maior percolação do sulfentrazone do que a encontrada caso houver aumento da precipitação nos solos

contaminados por este herbicida ou elevação do pH destes solos para valor acima do pKa do produto.

Conclui-se que o processo de lixiviação do sulfentrazone é muito influenciado pelas características químicas e físicas dos solos. Deste modo, recomendações desse herbicida, sem o prévio conhecimento das características do solo podem resultar em controle ineficiente das plantas daninhas, intoxicação de culturas além de sério risco de contaminação do solo e da água. Isto se justifica, pois se trata de herbicida que apresenta longa persistência no ambiente e que pode apresentar alta mobilidade em alguns tipos de solos.

### 3.6. LITERATURA CITADA

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. **Anuário estatístico da ABRAF – Ano Base 2010**. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br>, acessado em 27/05/2011.

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

BRITO, N. M., AMARANTE Jr., O. P., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13,p. 129-146, 2003.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Res.**, v. 40, p. 113-122, 2000.

DE PAULA, R. T. **Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, p. 212, 1997

- FMC Corp. Technical Bulletin of sulfentrazone. Philadelphia: FMC corporation. 6p. 1995.
- GOULART, S. M., QUEIROZ, M. E. L. R., NEVES, A. A., QUEIROZ, J. H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, p. 1320-1323, 2008.
- GREY, T. L., WALKER, R. H., WEHTJE, G. R., ADAMS, J., DAYAN, F. E., WEETE, J. D., HANCOCK, H. G., KWON, O. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Science**, v.48, p.239-247. 2000.
- GREY, T. L., WALKER, R. H., WEHTJE, G. R., HANCOCK, H. G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, v.45, p.733-738. 1997.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.
- INOUE, M.H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.
- MELO, C. A. D., MEDEIROS, W. N., TUFFI SANTOS, L. D., FERREIRA, F. A., TIBÚRCIO, R. A. S., FERREIRA, L. R. Lixivia o de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2010
- OHMES, G. A. e MUELLER, T. C. Sulfentrazone Adsorption and Mobility in Surface Soil of the Southern United States. **Weed Technology**, v.21, p. 796-800, 2007.
- OLIVEIRA Jr, R. S., KOSKINEN, W.C., FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils **Weed Research**. v. 41, p. 97-110, 2001.

- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- ROSSI, C. V. S., ALVES, P. L. C. A., MARQUES Jr, J. Mobilidade do sulfentrazone em nitossolo vermelho e neossolo quartzarênico, **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v.21, n.1, p.111-120, 2003.
- SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.
- SILVA, L. O. C. Sorção, dessorção e lixiviação do ametryn e fitorremediação de picloram em solos brasileiros. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011.
- SOUZA, A. P., PRATES H. T., FERREIRA, F. A., REIS, E. L., JORDÃO, C. P. Lixiviação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química II. Método Analítico. **Planta Daninha**, v. 17, n. 2, 1999.
- VIEIRA, H. P., NEVES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.
- VIVIAN, R., QUEIROZ, M. E. R. L. JAKELAITIS, A., GUIMARÃES, A. A., REIS, M. R., CARNEIRO, P. M., SILVA, A. A. VIVIAN, R. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p.111- 124.2007.



WERLANG R. C. Interação herbicida ambiente no manejo integrado de plantas daninhas. 113f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.

#### **4. CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Neste trabalho avaliou-se os processos de sorção e dessorção em cinco solos brasileiros: Planossolo Háptico, Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico, Neossolo Regolítico e Latossolo Vermelho-Amarelo e o processo de lixiviação em quatro destes solos (Planossolo Háptico, Argissolo Vermelho, Cambissolo Húmico, Neossolo Regolítico) do sulfentrazone. Para estas avaliações utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados mostraram que a sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone nestes solos estão relacionados aos teores de matéria orgânica, argila e pH do solo. O solo com maior teor de matéria orgânica foi o que apresentou maior sorção, enquanto que o solo com menor teor deste e de argila apresentou menor sorção. O solo com o menor pH apresentou dessorção maior que os demais que possuíam valores próximos de pH. A lixiviação foi maior para o solo com menor teor de argila e matéria orgânica; entretanto, de modo geral o sulfentrazone apresentou alta lixiviação em todos os solos estudados.

Estes resultados mostram que o comportamento do sulfentrazone depende das características físicas e químicas do solo. Desta forma tornam-se necessários estudos de suas interações com os colóides dos diferentes tipos de solos tropicais visando recomendações mais seguras quanto a eficiência técnica no controle das plantas daninhas e, principalmente, quanto possibilidade de diminuir a contaminação do ambiente por este herbicida.

## 5. ANEXOS

### 5.1. CROMATOGRAMA E CURVA ANALÍTICA DO SULFENTRAZONE PREPARADA EM $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

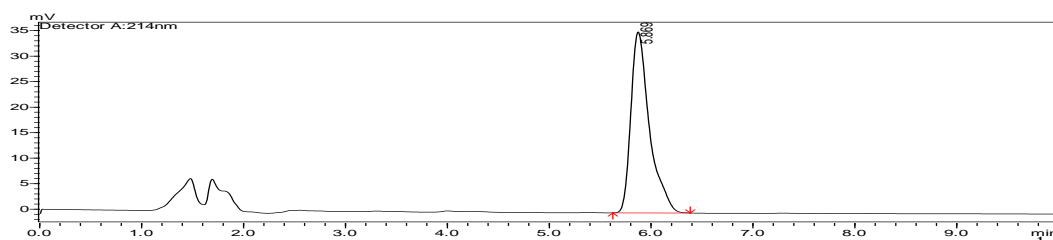


Figura 1. Cromatograma de solução padrão do sulfentrazone em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

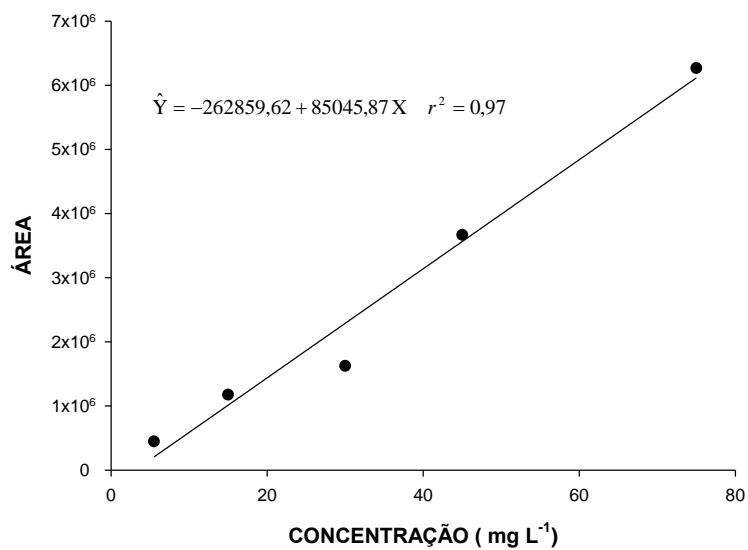


Figura 2. Curva analítica do sulfentrazone em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .