



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA
MESTRADO EM FITOTECNIA

JESLEY NOGUEIRA BANDEIRA

**EFEITO DA MISTURA DO DIURON E SULFENTRAZONE NA SORÇÃO E
DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO**

MOSSORÓ

2023

JESLEY NOGUEIRA BANDEIRA

**EFEITO DA MISTURA DO DIURON E SULFENTRAZONE NA SORÇÃO E
DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Daniel Valadão Silva

Co-orientadores: Dr. Paulo Sérgio Fernandes das Chagas

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

B214e Bandeira, Jesley Nogueira.
 EFEITO DA MISTURA DO DIURON E SULFENTRAZONE NA
 SORÇÃO E DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO /
 Jesley Nogueira Bandeira. - 2023.
 63 f. : il.

 Orientador: Daniel Valadão Silva.
 Coorientador: Paulo Sérgio Fernandes das
 Chagas.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
 Fitotecnia, 2023.

 1. Processos de retenção. 2. Adsorção. 3.
 Dessorção. 4. Mistura. I. Silva, Daniel Valadão ,
 orient. II. Chagas, Paulo Sérgio Fernandes das,
 co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo autor(a).

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência

Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva

CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

JESLEY NOGUEIRA BANDEIRA

**EFEITO DA MISTURA DO DIURON E SULFENTRAZONE NA SORÇÃO E
DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Defendida em: 16 / 08 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 DANIEL VALADAO SILVA
Data: 18/08/2023 13:12:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS DE FREITAS SOUZA
Data: 17/08/2023 21:19:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Matheus de Freitas Souza, Prof. Dr. (UniRV)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
 AUTIERES TEIXEIRA FARIA
Data: 18/08/2023 23:48:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Autieres Teixeira Faria, Dr. (Lucrativa Farm)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
 LUCAS HERINGER BARCELLOS JUNIOR
Data: 17/08/2023 15:58:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Lucas Heringer Barcellos Júnior, Dr. (Fundação MT)
Membro Examinador

Aos meus pais e irmão.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu guia e protetor, me sustentando em todos os momentos, dando forças para enfrentar todos os desafios.

A minha família, principalmente minha mãe Marinalva, meu pai Jeovani e meu irmão Joab, que sempre apoiaram os meus projetos, mesmo que eles custem a minha ausência física. Amos vocês mais que tudo!

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), que desde 2016 vem sendo a minha segunda casa. Ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, onde adquiri conhecimentos que levarei para o resto da vida. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao meu orientador Dr. Daniel Valadão Silva, que me acolheu em seu grupo de pesquisa e sempre acreditou em mim. Serei eternamente grato por toda contribuição pessoal e profissional recebida ao longo dos anos.

Ao meu coorientador Paulo Sérgio, por todo apoio durante a condução do meu experimento, não medindo esforços para que as análises fossem concluídas dentro dos prazos. Muito obrigado.

A Carolina Ramírez, por todo companheirismo e ajuda na condução do experimento, estatísticas e escrita do trabalho. Agradeço também pelos momentos de descontração que tornaram o processo mais leve. Serei eternamente grato!

Aos integrantes do Núcleo de Estudos em Matologia do Semi-Árido (NOMATO): Bruno Fernandes, Luma Loureiro, Arthur Allan, Cydianne Cavalcanti, Daniel Viana, Daniele Amâncio, Lucrécia Pacheco, Mayara Alana, Kaline Soares, Yansen Herrera, Valdívia, Hamurábi Lins, Taliane Teófilo, Beatriz Passos, Luiz, Abraão, Frederico, Heitor e Gabriel. Com vocês eu criei verdadeiros laços de amizade que me tornaram mais forte durante esse período. Obrigado por toda ajuda na realização e conclusão desse trabalho.

A Sócrates, por ter sido meu maior ponto de apoio durante essa trajetória, dividindo as alegrias e as dores da pós-graduação. Suas palavras de incentivo foram fundamentais para a conclusão desse trabalho. Estendo os agradecimentos à Aliny, Nelita e Jodele, que fizeram parte dessa trajetória.

Aos meus amigos Raíres, Cyntia, Luana, Karol, Akeus, Denise, Denis, Roanna, Bia e Iracema por todas as palavras de incentivo e momentos vividos durante esse período. Vocês são muito importantes pra mim!

RESUMO

A utilização de misturas de herbicidas em produtos formulados tem aumentado devido a necessidade de um maior espectro de controle de plantas daninhas, principalmente, em sistemas onde a pressão de biótipos resistentes ao glyphosate é elevada. Dentre as misturas, aquelas destinadas a aplicação em pré-emergência tem sido mais frequente quanto ao uso em lavouras, porém, existe pouco conhecimento sobre o comportamento desses herbicidas em mistura no solo. Essa falta de informação se torna ainda mais marcante quando o efeito dos atributos do solo não é considerado nessa dinâmica. Desta maneira, dois objetivos foram definidos nesse estudo: i) Avaliar os efeitos da mistura entre os herbicidas diuron e sulfentrazone sobre a sorção e dessorção desses herbicidas no solo ii) Como os atributos físico-químicos dos solos afetam o comportamento dos herbicidas em condições isoladas e misturadas. O experimento foi realizado em triplicata. Os dados de sorção e dessorção dos herbicidas isolados e misturados foram quantificados pelo sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (UHPLC). A equação de Freundlich foi ajustada aos dados experimentais para obtenção dos coeficientes de sorção e dessorção. Os solos utilizados no experimento foram separados em três grupos (G1, G2 e G3) pela análise de Cluster com base em suas características de similaridade (pH, CTC, MO e argila). O coeficiente de sorção do diuron variou de 3,38 a 34,14 e 14,79 a 48,16 quando utilizado isoladamente e em mistura, respectivamente. O sulfentrazone apresentou coeficiente de sorção mínimo e máximo de 5,28 e 99,17 para uso isolado e de 2,11 e 38,98 para mistura. A cinética de sorção do diuron, seja isolado ou em mistura, apresentou valores médios elevados no G2, sendo $28,48 \pm 6,02$ para a aplicação isolado do herbicida e $35,04 \pm 4,75$ para a mistura. O G2 também apresentou a maior média de MO ($41,74 \pm 9,15$), CTC ($18,07 \pm 4,07$) e o segundo maior teor de argila ($32,40 \pm 6,66$) entre os grupos. A dessorção do diuron isolado e em mistura, registrou os maiores valores médios no G1 ($24,83 \pm 3,17$ e $9,99 \pm 2,11$, respectivamente). O G1 também apresentou as menores médias de MO ($13,99 \pm 2,58$), CTC ($8,05 \pm 1,48$) e argila ($26,68 \pm 5,17$). A média de sorção para o sulfentrazone, isolada e em mistura, foi notavelmente maior no G2, com valores médios de $64,35 \pm 15,92$ e $30,34 \pm 7,31$, respectivamente. A maior média de dessorção para este herbicida isolado e em mistura foi registrada no G2 (isolado= $15,55 \pm 3,29$; mistura= $35,98 \pm 9,78$). Conclui-se que o uso em mistura aumenta a sorção do diuron e diminui a retenção do sulfentrazone. Atributos do solo como pH, CTC, MO e teor de argila destacam-se como propriedades que influenciam a sorção e dessorção dos herbicidas.

Palavras-chave: Processos de retenção. Adsorção. Dessorção. Mistura.

ABSTRACT

The use of herbicide mixtures in formulated products has increased due to the need for a greater spectrum of weed control, mainly in systems where the pressure of glyphosate-resistant biotypes is high. Among the mixtures, those intended for pre-emergence application have been more frequent in terms of use in crops, however, there is little knowledge about the behavior of these herbicides when mixed in the soil. This lack of information becomes even more striking when the effect of soil attributes is not considered in this dynamic. In this way, two objectives were defined in this study: i) To evaluate the effects of the mixture between diuron and sulfentrazone herbicides on the sorption and desorption of these herbicides in the soil ii) How the physical-chemical attributes of the soils affect the behavior of the herbicides in isolated conditions and mixed. The experiment was carried out in triplicate. The sorption and desorption data of the isolated and mixed herbicides were quantified by the high performance liquid chromatography (UHPLC) system. The Freundlich equation was adjusted to the experimental data to obtain the sorption and desorption coefficients. The soils used in the experiment were separated into three groups (G1, G2 and G3) by Cluster analysis based on their similarity characteristics (pH, CEC, OM and clay). Diuron sorption coefficient ranged from 3.38 to 34.14 and 14.79 to 48.16 when used alone and in mixture, respectively. Sulfentrazone presented a minimum and maximum sorption coefficient of 5.28 and 99.17 for isolated use and 2.11 and 38.98 for the mixture. Diuron sorption kinetics, either alone or in mixture, showed high average values in G2, being 28.48 ± 6.02 for the isolated application of the herbicide and 35.04 ± 4.75 for the mixture. G2 also had the highest mean OM (41.74 ± 9.15), CEC (18.07 ± 4.07) and the second highest clay content (32.40 ± 6.66) among the groups. The desorption of diuron alone and in mixture registered the highest mean values in G1 (24.83 ± 3.17 and 9.99 ± 2.11 , respectively). G1 also had the lowest means of OM (13.99 ± 2.58), CTC (8.05 ± 1.48) and clay (26.68 ± 5.17). Mean sorption for sulfentrazone, alone and in mixture, was notably higher in G2, with mean values of 64.35 ± 15.92 and 30.34 ± 7.31 , respectively. The highest average of desorption for this herbicide alone and in mixture was registered in G2 (isolated= 15.55 ± 3.29 ; mixture= 35.98 ± 9.78). It is concluded that the use in mixture increases diuron sorption and decreases sulfentrazone retention. Soil attributes such as pH, CEC, MO and clay content stand out as properties that influence the sorption and desorption of herbicides.

Keywords: Retention processes. Adsorption. Desorption. Mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do diuron.	18
Figura 2. Fórmula estrutural do sulfentrazone.	19
Figura 3. Locais de coleta das amostras de solo.....	29
Figura 4. Dendrograma produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, agrupando os 20 solos em três grupos.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação geográfica dos solos utilizados no estudo.	29
Tabela 2. Análises químicas das amostras de solos de diferentes regiões brasileiras.	30
Tabela 3. Atributos físicos das vinte amostras de solos brasileiros utilizadas no estudo.	31
Tabela 4. Parâmetros cromatográficos otimizados.	32
Tabela 5. Parâmetros obtidos pela isoterma de Freundlich para a sorção do diuron isolado e em mistura (diuron + sulfentrazone) em 20 solos de diferentes regiões brasileiras.	35
Tabela 6. Isoterma de Langmuir para a sorção do diuron isolado e em mistura com o sulfentrazone nos 20 solos estudados.	36
Tabela 7. Percentagem de dessorção e índice de histerese para o diuron isolado e em mistura (diuron + sulfentrazone) em 20 solos de regiões brasileiras.	38
Tabela 8. Modelo de Freundlich para o sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron em 20 solos.	40
Tabela 9. Isoterma de Langmuir para o sulfentrazone isolado e em mistura com diuron nos 20 solos estudados.	40
Tabela 10. Dessorção e índice de histerese para o sulfentrazone isolado e em mistura (sulfentrazone + diuron) para vinte solos analisados no estudo.	42
Tabela 11. Análise do coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos dos solos de diferentes regiões brasileiras.	44
Tabela 12. Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.	44
Tabela 13. Total de amostras com seus respectivos grupos formados pela análise de agrupamento.	45
Tabela 14. Médias e erros padrões dos coeficientes de sorção e percentagem de dessorção dos grupos formados pelo agrupamento para o diuron isolado e em mistura.	46
Tabela 15. Médias e erros padrões dos atributos dos solos para os grupos formados pelo agrupamento.	46
Tabela 16. Médias e erros padrões dos coeficientes de sorção e percentagem de dessorção dos grupos formados pelo agrupamento para o sulfentrazone isolado e em mistura.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTC	Capacidade de troca de catiônica
DP	Desvio padrão
LD	Limite de detecção
MO	Matéria orgânica
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PV	Pressão de vapor
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Difluoreto de polivinilideno
RN	Rio Grande do Norte
SB	Soma de bases
UHPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
®	Marca registrada
µm	Micrômetro
1/n	Fator de linearização
Al ³⁺	Alumínio
Ca ²⁺	Cálcio
Ce	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
CE	Condutividade elétrica
Cm	Centímetro
cmol c	Centimol de carga
D	Diuron
ds/m	Decisiemens por metro
Fe	Ferro
g	Grama
g kg ⁻¹	Grama por quilograma
H	Hidrogênio
H+Al	Acidez potencial
K	Potássio
K _F	Coefficiente de sorção
Kg ha ⁻¹	Quilograma por hectare
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
m	Saturação por alumínio
mg dm ⁻³	Miligramas por decímetro cúbico
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
Mg ²⁺	Magnésio
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mPa	MegaPascal
N	Nitrogênio
Na ⁺	Sódio

NaCl	Cloreto de sódio
°C	Graus Celsius
P	Fósforo
pKa	Constante de dissociação ácido
PV	Pressão de vapor
S	Sulfentrazone
Sw	Solubilidade em água
V	Saturação por base

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	16
REFERÊNCIAS	21
A MISTURA DE HERBICIDAS ALTERA O COMPORTAMENTO DAS MOLÉCULAS NO SOLO? UM ESTUDO DE CASO SOBRE A MISTURA DIURON+SULFENTRAZONE	25
RESUMO	25
1 INTRODUÇÃO.....	27
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	28
2.1 Coleta das amostras de solo	28
2.2 Reagentes	31
2.3 Método analítico	31
2.4 Ensaio de sorção	32
2.5 Ensaio de dessorção	34
2.6 Análises estatísticas	34
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 Sorção do diuron isolado e em mistura com sulfentrazone	35
3.2 Dessorção do diuron isolado e em mistura com sulfentrazone.....	38
3.3 Sorção do sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron	39
3.4 Dessorção do sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron.....	42
3.5 Influência dos atributos dos solos na sorção e dessorção dos herbicidas	43
3.6 Análise fatorial.....	44
3.7 Análise de Cluster e discriminante	44
3.8 Sorção e dessorção do diuron isolado e em mistura nos diferentes grupos de solos	46
3.9 Sorção e dessorção do sulfentrazone isolado e em mistura nos grupos formados pelo método de Ward.....	48
4. CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	51

CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
APÊNDICES	57

INTRODUÇÃO GERAL

Na agricultura existem diversos fatores que podem afetar negativamente o desenvolvimento das culturas agrícolas. Dentre esses fatores estão as plantas daninhas, presentes quase que em totalidade dos campos de produção e que representam uma séria ameaça à produtividade (IQBAL et al., 2018). Elas podem reduzir o rendimento das culturas em cerca de 10% a 100% quando não são adotados nenhum método de manejo ou quando os métodos não são eficazes (MARSHALL et al., 2003; OERKE & DEHNE, 2004; GERHARDS et al., 2017), pois elas competem com as culturas pelos mesmos recursos limitantes do meio, como água, luz solar e nutrientes, além de causarem prejuízos através da liberação de substâncias inibidoras conhecidas como aleloquímicos. As plantas daninhas também dificultam operações de colheita e hospedam pragas e doenças (MEDEIROS et al., 2016; CABRAL et al., 2020).

Controlar as plantas daninhas não é fácil, pois elas são de rápida e fácil adaptação aos ambientes e as estratégias de manejo empregadas, mas é importante pois reduz as perdas econômicas e facilita o manejo da cultura (PATZOLD et al., 2020). Dentre as várias alternativas disponíveis para controlar plantas daninhas, o método químico tem sido o mais utilizado pelos agricultores no Brasil por apresentar alta eficiência de controle, rapidez e menor custo quando comparado com outros métodos de controle (OSIPITAN et al., 2018).

O controle químico é realizado em diferentes modalidades. As aplicações em pré-emergência são realizadas diretamente no solo, antes da emergência da cultura e das plantas daninhas, agindo sobre as plantas daninhas em estádios iniciais de desenvolvimento. Por outro lado, a aplicação em pós-emergência ocorre após a emergência da cultura e das plantas daninhas (SOMERVILLE et al., 2017).

Atualmente, os herbicidas se destacam como os pesticidas mais utilizados na agricultura brasileira, com participação de mercado de 49% em 2022. As estatísticas ainda mostram que o Brasil gastou, aproximadamente, US\$7.66 milhões em herbicidas em 2022, o que representa 37% do total anual gasto com agrotóxicos (SINDIVEG, 2023).

Apesar da importância atribuída ao controle químico de plantas daninhas, muito se fala hoje sobre os impactos negativos causados pelos herbicidas ao ambiente (LUPI et al., 2019; CHOWDHURY et al., 2021; CRUZ et al., 2021; DA SILVA et al., 2022; PINHEIRO DA SILVA BORGES et al., 2023; CABRAL et al., 2023), e alguns estudos demonstram o seu alto potencial de contaminar os recursos hídricos (CHAGAS et al., 2019; GAWEL et al.,

2020), principalmente quando não respeitadas as recomendações e orientações sugeridas pelo fabricante e especialistas da área.

Esse potencial do herbicida para contaminar o ambiente está relacionado ao uso incorreto desses produtos, muitas vezes devido ao desconhecimento das interações que ocorrem entre a molécula do herbicida e o ambiente no qual ele é aplicado. Uma alternativa para recomendação segura desses produtos, principalmente de herbicidas aplicados na pré-emergência, é conhecer os processos que determinam o comportamento dessas moléculas no solo. Dentre esses processos, a sorção e dessorção tem papel de destaque.

O processo de sorção corresponde a capacidade que a molécula de um herbicida tem em interagir e se ligar ao solo por meio de interações químicas e físicas, principalmente ligações de hidrogênio, iônicas, hidrofóbicas, covalentes, forças de Van Der Waals, complexos de transferência de carga e interações eletrostáticas (CHAGAS et al., 2019). Quanto mais ligado ao solo, menor a disponibilidade do produto para ser absorvido pelas plantas daninhas e controlá-las. Essa condição também diminui a possibilidade de ocorrência dos processos de lixiviação, escoamento e/ou degradação das moléculas (NETO et al., 2017).

O processo de sorção corresponde a capacidade que a molécula de um herbicida tem em interagir e se ligar ao solo por meio de interações químicas e físicas, principalmente ligações de hidrogênio, iônicas, hidrofóbicas, covalentes, forças de Van Der Waals, complexos de transferência de carga e interações eletrostáticas (CHAGAS et al., 2019). Normalmente, quanto mais ligado ao solo, menor a disponibilidade do produto para ser absorvido pelas plantas e controlá-las ou para sofrer processos de lixiviação, escoamento e/ou degradação (NETO et al., 2017).

A sorção de moléculas orgânicas ao solo é estimada, normalmente, através de coeficientes de sorção (K_F), sendo as isotermas de Freundlich e Langmuir as mais utilizadas para descrever esses fenômenos. Os dois métodos fornecem o coeficiente que quantifica a concentração sorvida da molécula e o grau de linearidade da reação (PIGNATELLO, 1999).

O processo contrário a sorção é conhecido como dessorção, onde as moléculas anteriormente ligadas as partículas do solo retornam para a solução (MENDES et al., 2019). Dessa forma, conhecer esses fenômenos é essencial para estimar a dinâmica de um herbicida no ambiente, assim como a sua capacidade em controlar as plantas daninhas e/ou causar efeitos negativos nas culturas plantadas em sucessão (*carryover*) (DA SILVA et al., 2019).

A dinâmica de um herbicida no ambiente não é fixa, estando condicionada, principalmente, as suas propriedades físico-químicas, às condições ambientais do local de aplicação e aos atributos físicos, químicos e biológicos do solo (PAVÃO et al., 2021). O

conhecimento desses fatores é essencial na hora de se recomendar a dose de um produto, para garantir sucesso na utilização de herbicidas e diminuir os efeitos prejudiciais ao meio ambiente (DE OLIVEIRA et al., 2011; PASSOS et al., 2013).

De maneira geral, as propriedades do solo que exercem efeito na sorção e dessorção de herbicidas são matéria orgânica (MO), potencial hidrogeniônico (pH), textura, capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação de bases (V) (EL-NAHHAL et al., 2013; MARINHO et al., 2018; TAKESHITA et al., 2019). A solubilidade em água (S_w), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e constante de dissociação ácido (pKa) são algumas propriedades de herbicidas que também interferem na sua interação com o ambiente.

Entre os herbicidas aplicados na pré-emergência das culturas, o diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] (Figura 1) é um herbicida de grande uso no Brasil, pertencente ao grupo químico das ureias substituídas com ação de controle em plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas (RUBIO-BELLIDO et al., 2016). Ele atua no fotossistema II, bloqueando o fluxo de elétrons da plastoquinona Qa para a plastoquinona Qb, ao se ligar a proteína D1 (DE LIMA et al., 2017). Com o interrompimento do fluxo de elétrons, ocorre a formação de clorofilas altamente energizadas, denominadas de clorofilas “triplete”, que causam peroxidação de lipídeos e proteínas. Com isso, as membranas das células e organelas são desintegradas, levando a morte da planta (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2011; GEMELLI et al., 2016). É um herbicida recomendado para aplicação em diversas culturas, como alfafa, algodão, trigo, cana-de-açúcar e algumas frutíferas (AGROFIT, 2023).

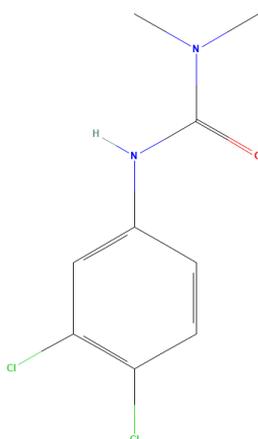


Figura 1. Fórmula estrutural do diuron.

Fonte: PubChem (2023).

Em virtude da sua baixa solubilidade em água ($35,6 \text{ mg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e afinidade pela fase apolar do sistema solo-água ($K_{ow} = 2,87$) (PPDB, 2023), espera-se que esse herbicida seja

pouco móvel e que suas moléculas sejam retidas pelas partes orgânicas ou minerais dos solos (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). Estudos demonstram que o diuron pode estabelecer ligações de hidrogênio e de Van der Waals com os colóides orgânicos e minerais do solo, principalmente devido a presença de grupos de oxigênio e amida na molécula do herbicida (DAS CHAGAS et al., 2020).

Essa substância química apresenta pressão de vapor de $1,15 \times 10^{-03}$ mPa (20 °C), sendo classificado como de baixa volatilidade nessa condição de temperatura. A constante de dissociação (pKa) do diuron a 25 °C é não aplicável, sem ocorrer dissociação (PPDB, 2023). Entretanto, alguns estudos mostram que o estado molecular do diuron pode ser afetado pelo pH do meio (FONTECHA-CÁMARA et al., 2007; QUIRANTES et al., 2017; DAS CHAGAS et al., 2020), influenciando na sua dinâmica no solo.

O sulfentrazone [2',4'-dichloro-5'-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanesulfonamide] (Figura 2) pertence ao grupo das triazolinonas. É um herbicida utilizado nos cultivos de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja para o controle de plantas daninhas em pré-emergência (AGROFIT, 2023). O mecanismo de ação do sulfentrazone envolve a inibição da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), enzima responsável pela oxidação do protoporfirinogênio IX a protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (SILVA et al, 2007). Esse fenômeno resulta na transferência do protoporfirinogênio IX para o citoplasma da célula, onde irá reagir com o oxigênio na presença de luz. O oxigênio singlete é responsável pela peroxidação dos lipídeos nas membranas celulares (CARVALHO; GONÇALVES NETTO, 2016).

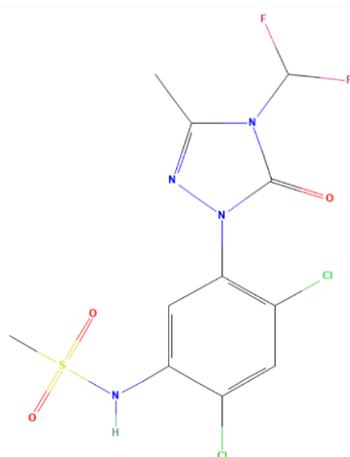


Figura 2. Fórmula estrutural do sulfentrazone.
Fonte: PubChem (2023)

É considerado um herbicida hidrofílico, com valor de K_{ow} igual a 0,991 e altamente solúvel em água ($S_w = 780 \text{ mg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) (PPDB, 2023). Dessa forma, as moléculas desse herbicida tendem a permanecer na solução do solo, ficando disponíveis para controlar as plantas daninhas, mas também sujeitas a processos de lixiviação e conseqüente contaminação de fontes hídricas. Por possuir um pK_a de 6,56, é considerado um ácido fraco e capaz de sofrer dissociação na presença de solos com pH altos (PPDB, 2023), aumentando a repulsão entre o herbicida e as cargas negativas do solo, favorecendo a sua permanência na solução.

Misturas comerciais de herbicidas é uma prática recorrente utilizada pelos produtores em todo o mundo para o controle de plantas daninhas. Essas associações são feitas com o objetivo de aumentar a eficiência, ampliar o espectro de controle, auxiliar no manejo de espécies resistentes e reduzir os custos de aplicação (JOSEPH et al., 2018; WEBSTER et al., 2018). Além dessas vantagens, o aumento da atividade residual também deve ser considerado, tendo em vista que esta estratégia de controle é feita utilizando herbicidas com diferentes características físico-químicas (A MATOS et al., 2020). Dessa forma, a utilização de herbicidas em mistura pode prolongar a atuação das moléculas no controle das plantas daninhas.

Uma mistura comercial do diuron e sulfentrazone foi introduzida no mercado brasileiro, registrado com o nome comercial de Stone®. Esse produto é formulado na concentração de 175 g L^{-1} de sulfentrazone e 350 g L^{-1} de diuron e atua inibindo espécies de plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas nas culturas da cana-de-açúcar, café, eucalipto, citros e soja.

Estudos já avaliaram o comportamento isolado do diuron e sulfentrazone em solos brasileiros (INOUE et al., 2006; CHAGAS et al., 2019; SILVA et al., 2019; ALMEIDA et al., 2020; SPADOTTO et al., 2005; PASSOS et al., 2013; BRAGA et al., 2016), entretanto são poucas as informações sobre a dinâmica desses produtos em misturas no ambiente.

Estudos que avaliem o comportamento de moléculas de herbicidas em misturas são necessários, tendo em vista que os produtores tem preferido utilizar misturas comerciais de herbicidas para controlar plantas daninhas (JOSEPH et al., 2018; WEBSTER et al., 2018). Além disso, sabe-se a combinação de herbicidas pode afetar o comportamento no ambiente, uma vez que pode ocorrer interações químicas entre as moléculas. Souza et al. (2020) estudando os mecanismos de adsorção da atrazina isolada e em mistura com glyphosate em um Latossolo Vermelho-Amarelo, relataram que a mistura altera os processos de sorção ao solo.

O conhecimento das interações entre herbicidas isolados e em misturas nos diferentes tipos de solos brasileiros é essencial para recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram avaliar os efeitos nos processos de sorção e desorção dos herbicidas diuron e sulfentrazone utilizados de maneira isolada e em mistura e as características do solo com maior influência nesta interação.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 jun. 2023.
- ALMEIDA, C. S. et al. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. **Planta Daninha**, v. 38, 2020.
- A MATOS, Ana K. et al. Dynamics of diuron and sulfentrazone formulations in soils with different textures. **Planta daninha**, v. 38, 2020.
- BRAGA, D. F. et al. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the Northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, v. 34, p. 161-169, 2016.
- CABRAL, C. M. et al. Sensibility, multiple tolerance and degradation capacity of forest species to sequential contamination of herbicides in groundwaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 448, p. 130914, 2023.
- CABRAL, M. O. et al. Influence of weeds on yacon initial growth and development. **Planta daninha**, v. 38, 2020.
- CARVALHO, S. J. P.; GONÇALVES NETTO, A. **Resistência de plantas daninhas aos herbicidas inibidores da Protox (Grupo E)**. In: CHRISTOFFOLETI, P. J.; NICOLAI, M. Aspectos da resistência de plantas daninhas a herbicidas. 4 ed. Piracicaba: ESALQ, 2016.
- CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7900, 2019.
- CHOWDHURY, I. F. et al. Persistence of atrazine and trifluralin in a clay loam soil undergoing different temperature and moisture conditions. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116687, 2021.
- CRUZ, C. E. S. et al. Physiological and morphoanatomical effects of glyphosate in *Eugenia uniflora*, a Brazilian plant species native to the Atlantic Forest biome. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 21334-21346, 2021.
- DA SILVA, C. C. et al. Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. e00481, 2022.

DA SILVA, M. R. F et al. Effect of the incorporation of sugarcane bagasse biochar in leaching and bioavailability of clomazone in soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 2386-2394, 2019.

DAS CHAGAS, P. S. F. et al. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. **Catena**, v. 188, p. 104440, 2020.

DE LIMA, D. A. et al. Morphoanatomical and physiological changes in *Bauhinia variegata* L. as indicators of herbicide diuron action. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 141, p. 242-250, 2017.

EL-NAHHAL, Y.; ABADSA, M.; AFFIFI, S. Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.4, n.7, p.94-99, 2013.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.

GAWEL, A. et al. In-situ treatment of herbicide-contaminated groundwater—Feasibility study for the cases atrazine and bromacil using two novel nanoremediation-type materials. **Journal of hazardous materials**, v. 393, p. 122470, 2020.

GEMELLI, A. et al. **Mecanismos de ação e resistência dos herbicidas Inibidores do Fotossistema II (FSII) (Grupo C)**. In: Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. Piracicaba: ESALQ, p. 119-132, 2016.

GERHARDS, R.; BEZHIN, K.; SANTEL, H.-J. Sugar beet yield loss predicted by relative weed cover, weed biomass and weed density. **Plant Protection Science**, v. 53, n. 2, p. 118-125, 2017.

HVĚZDOVÁ, Martina et al. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. **Science of the Total Environment**, v. 613, p. 361-370, 2018.

INOUE, M. H. et al. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 41, n. 5, p. 605-621, 2006.

IQBAL, J. et al. Herbicidal potential of dryland plants on growth and tuber sprouting in purple nutsedge (*Cyperus rotundus*). **Planta Daninha**, v. 36, 2018.

JOSEPH, D. D.; MARSHALL, M. W.; SANDERS, C. H. Efficacy of 2, 4-D, dicamba, glufosinate and glyphosate combinations on selected broadleaf weed heights. **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1321-1333, 2018.

LUPI, L. et al. Glyphosate runoff and its occurrence in rainwater and subsurface soil in the nearby area of agricultural fields in Argentina. **Chemosphere**, v. 225, p. 906-914, 2019.

MARINHO, M. I. C. et al. Sorption-desorption behavior of imazethapyr and imazapic on six Brazilian soils. **Planta Daninha**, v. 36, 2018.

MARSHALL, E. J. P. et al. The role of weeds in supporting biological diversity within crop fields. **Weed research**, v. 43, n. 2, p. 77-89, 2003.

MEDEIROS, W. N. et al. Crescimento inicial e concentração de nutrientes em clones de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* sob interferência de plantas daninhas. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 147-157, 2016.

MENDES, K. F. et al. Natural biochar effect on sorption–desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. **Geoderma**, v. 347, p. 118-125, 2019.

NETO, M. D. C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

OERKE, E.-C.; DEHNE, H.-W. Safeguarding production—losses in major crops and the role of crop protection. **Crop protection**, v. 23, n. 4, p. 275-285, 2004.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. et al. Mecanismos de ação de herbicidas. **Biologia e manejo de plantas daninhas**, v. 1, p. 141-191, 2011.

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

OSIPITAN, O. A. et al. Cover crop for early season weed suppression in crops: Systematic review and meta-analysis. **Agronomy Journal**, v. 110, n. 6, p. 2211-2221, 2018.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 8, p. 646-650, 2013.

PÄTZOLD, S. et al. Linking weed patterns with soil properties: a long-term case study. **Precision Agriculture**, v. 21, p. 569-588, 2020.

PAVÃO, Q. S. et al. Understanding the behavior of sulfometuron-methyl in soils using multivariate analysis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-12, 2021.

PIGNATELLO, Joseph J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in agronomy**, v. 69, p. 1-73, 1999.

PINHEIRO DA SILVA BORGES, M. et al. Multivariate modeling application to determine the behavior of picloram in soils: a laboratory trial. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 69, n. 3, p. 476-489, 2023.

PPDB. **Pesticide properties database (2023)**. Footprint: creating tools for pesticide riskassessment and management in Europe. University of Hertfordshire, England. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz_herb.htm>. Acesso em: 06 jun. 2023.

PUBCHEM. **National Center for Biotechnology Information (2023)**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

- QUIRANTES, M.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Sorption potential of different biomass fly ashes for the removal of diuron and 3, 4-dichloroaniline from water. **Journal of hazardous materials**, v. 331, p. 300-308, 2017.
- RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption–desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.
- RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.
- SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R. S. Herbicidas: comportamento no solo. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**, p. 189-248, 2007.
- SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.
- SINDIVEG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal**. Disponível em: < <https://sindiveg.org.br/mercado-total/>>. Acesso em: 20 Jun. 2023.
- SOUZA, Matheus de Freitas et al. Adsorption mechanisms of atrazine isolated and mixed with glyphosate formulations in soil. **Plos one**, v. 15, n. 11, p. e0242350, 2020.
- SOMERVILLE, G. J. et al. Why was resistance to shorter-acting pre-emergence herbicides slower to evolve?. **Pest management science**, v. 73, n. 5, p. 844-851, 2017.
- SPADOTTO, C. A.; HORNSBY, A. G.; GOMES, M. A. F. Sorption and leaching potential of acidic herbicides in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 40, n. 1, p. 29-37, 2005.
- TAKESHITA, V. et al. Sorption-desorption isotherms of diuron alone and in a soil mixture of different physico-chemical properties. **Afr J Agr Res**, v. 14, n. 13, p. 672-679, 2019.
- WEBSTER, E. P. et al. Imazethapyr plus propanil mixtures in imidazolinone-resistant rice. **Weed Technology**, v. 32, n. 1, p. 45-51, 2018.

A MISTURA DE HERBICIDAS ALTERA O COMPORTAMENTO DAS MOLÉCULAS NO SOLO? UM ESTUDO DE CASO SOBRE A MISTURA DIURON+SULFENTRAZONE

RESUMO

A mistura de herbicidas em aplicações na pré-emergência é prática importante para o manejo de plantas daninhas em cultivos agrícolas por possibilitar o aumento do espectro de ação. Todavia, há pouca informação sobre a mistura de herbicidas e como ela pode alterar o comportamento dos herbicidas no solo. Além disso, essa ausência de informação se torna ainda mais marcante quando o efeito dos atributos do solo não é considerado nessa dinâmica. Assim, é necessário conhecer essas alterações para entender a eficiência agrônômica e estimar potencial de impacto ambiental dessas misturas. Nesta pesquisa foram definidos os seguintes objetivos: i) Avaliar os efeitos da mistura entre os herbicidas diuron e sulfentrazone sobre a sorção e dessorção desses herbicidas no solo ii) Como os atributos físico-químicos dos solos afetam o comportamento dos herbicidas em condições isoladas e misturadas. Para determinar o equilíbrio de sorção dos herbicidas isolados e na mistura, foi utilizado diuron e sulfentrazone nas concentrações de 36,0; 73,0; 145,0; 291,0; 583,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 18,0; 36,5; 73,0; 146,0; 292,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para os estudos de dessorção, retirou-se todo o sobrenadante dos tubos e foram adicionados 10 mL de uma solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} , livre de herbicida. As leituras foram feitas utilizando um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (UHPLC), em triplicata. A sorção do diuron em mistura foi maior em todos os solos analisados quando comparado a aplicação isolada. Para os testes de dessorção, o diuron apresentou menores valores quando em mistura, evidenciando uma maior estabilidade das ligações entre o solo e o herbicida. O sulfentrazone apresentou uma menor sorção e maior dessorção quando analisado em mistura com o diuron, aumentando a disponibilidade do sulfentrazone na solução do solo, ficando mais disponível para controlar as plantas daninhas. A análise multivariada separou os 20 solos em três grupos (G1, G2 e G3) pelas características de similaridade (pH, CTC, MO e argila). A capacidade de sorção média dos grupos mostrou a seguinte ordem para o diuron isolado e em mistura: $G2 > G1 > G3$. Para a dessorção, o G1 apresentou o maior valor, seguido do G2 e G3. Para o sulfentrazone, a ordem decrescente dos valores médios de sorção foi $G2 > G3 > G1$, enquanto que a dessorção foi maior no G2, seguido do G1 e G3. Conclui-se que a mistura de herbicida altera o seu potencial de sorção e dessorção e que os atributos do solo pH, CTC, MO e argila podem explicar a dinâmica dos herbicidas diuron e sulfentrazone em diferentes solos brasileiros.

Palavras-chave: Processos de retenção. Sorção. Dessorção. Mistura de herbicidas.

**DOES THE MIXTURE OF HERBICIDES INTERFERE THE BEHAVIOR OF THE
MOLECULES IN THE SOIL? A CASE STUDY ON THE MIXTURE
DIURON+SULFENTRAZONE**

ABSTRACT

The mixture of herbicides is an important practice for the management of weeds in agricultural crops, as it allows for an increase in the spectrum of action. However, the mixture can alter the behavior of herbicides in the soil and, consequently, their agronomic efficiency and their potential environmental impact. In this research, the effects of the mixture on the sorption and desorption of the diuron and sulfentrazone herbicides in Brazilian soils were evaluated, as well as to identify the main soil attributes that influence the retention of the herbicides. To determine the sorption balance of the herbicides alone and in the mixture, diuron and sulfentrazone were used at concentrations of 36.0; 73.0; 145.0; 291.0; 583.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 18.0; 36.5; 73.0; 146.0; 292.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. For the desorption studies, all the supernatant was removed from the tubes and 10 mL of a 10 mmol L^{-1} CaCl_2 solution, free of herbicide, were added. Readings were taken using a high performance liquid chromatography (UHPLC) system, in triplicate. Diuron sorption in mixture was higher in all soils analyzed when compared to isolated application. For the desorption tests, diuron showed lower values when mixed, showing greater stability of the connections between the soil and the herbicide. Sulfentrazone showed lower sorption and higher desorption when analyzed in a mixture with diuron, increasing the availability of sulfentrazone in the soil solution, making it more available to control weeds. Multivariate analysis separated the 20 soils into three groups (G1, G2 and G3) by similarity characteristics (pH, CEC, OM and clay). The average sorption capacity of the groups showed the following order for diuron alone and in mixture: $G2 > G1 > G3$. For desorption, G1 had the highest value, followed by G2 and G3. For sulfentrazone, the decreasing order of mean sorption values was $G2 > G3 > G1$, while desorption was higher in G2, followed by G1 and G3. It is concluded that the herbicide mixture alters its sorption and desorption potential and that soil attributes pH, CEC, MO and clay can explain the dynamics of diuron and sulfentrazone herbicides in different Brazilian soils.

Keywords: Retention processes. Sorption. Desorption. Mixture of herbicides

1 INTRODUÇÃO

O controle de plantas daninhas com o uso de herbicidas otimiza o cultivo agrícola em grandes áreas e é uma das práticas mais utilizadas para assegurar altos índices de produtividade. O Brasil é o segundo maior consumidor de pesticidas (FAO, 2023) e estima-se que o país gastou, em 2022, US\$4.66 milhões com herbicidas, o que representa 31% do total anual gasto com agrotóxicos (SINDIVEG, 2023). Nos últimos anos tem aumentado o número de produtos comerciais registrados com misturas de 2 ou mais herbicidas com o intuito de facilitar o manejo de plantas daninhas nas áreas agrícolas por meio do aumento do espectro de controle e redução dos custos de produção (AGROFIT, 2023; CARNEIRO et al., 2020).

A mistura comercial dos herbicidas diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] e sulfentrazone [2',4'-dichloro-5'-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanesulfonilide] tem sido utilizada no Brasil para o controle de plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas, nos cultivos de cana-de-açúcar, café, eucalipto, citros e soja (AGROFIT, 2023). O diuron é um herbicida que age na inibição do fluxo de elétrons no fotossistema II das plantas e que apresenta, de maneira geral, baixa mobilidade no solo devido as suas características de baixa solubilidade em água ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), afinidade com a fase apolar do sistema solo/água ($K_{ow} = 2,87$) e por ser um herbicida não iônico (CEDERLUND; BÖRJESSON; STENSTRÖM, 2017; PPDB, 2023). O sulfentrazone é considerado altamente solúvel em água ($S_w = 780 \text{ mg. L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e hidrofílico ($K_{ow} = 0,991$) (PPDB, 2023) e, dessa forma, é um herbicida que apresenta tendência em se manter na solução do solo e mais disponível para controlar plantas daninhas. Por outro lado, herbicidas com essas características causam preocupações ambientais, pois ficam susceptíveis a lixiviação e contaminação de lençol freático (DECHENE et al., 2014).

Alguns estudos demonstraram a dinâmica isolada do diuron e sulfentrazone em solos brasileiros e relataram a variação na retenção destes herbicidas devidos as diferentes características dos solos agrícolas (SPADOTTO et al., 2005; INOUE et al., 2006; PASSOS et al., 2013; FREITAS et al., 2014; BRAGA et al., 2016; CHAGAS et al., 2019; SILVA et al., 2019; ALMEIDA et al., 2020). Em muitas situações, os trabalhos têm sido realizados com baixo número de solo e sem informações confiáveis sobre os atributos do solo que influenciam o processo de retenção. Isso é preocupante, visto que, na prática, a recomendação de herbicidas no Brasil tem sido realizada com base na bula do produto comercial, levando em consideração apenas a seletividade do herbicida à cultura e a percepção do produtor

quanto a textura do solo (leves, médios e pesados) (GUNDY & DILLE, 2022). Este fato contribuiu para a insegurança do uso do controle químico.

O conhecimento dos processos de sorção e dessorção dos herbicidas no solo é importante para a predição da dinâmica de herbicidas no ambiente, influenciando diretamente na eficiência de controle de plantas daninhas (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). Esses processos são dinâmicos e dependentes das características físico-químicas do produto e do solo (KUMARI et al., 2016; CALDERON et al., 2016; SILVA et al., 2019). Portanto, espera-se que a mistura de herbicidas possa alterar o comportamento das moléculas dos pesticidas devido a competição pelos mesmos sítios de sorção (FARENHORST; BOWMAN, 1998; FARENHORST; PROKOPOWICH, 2003; SHARIFF, 2012).

A hipótese desta pesquisa é que a mistura de herbicidas pode alterar o processo de retenção dos pesticidas no solo e que é possível determinar os principais atributos do solo que contribuem para a sorção e dessorção. Diante disso, este estudo avaliou os efeitos da mistura diuron+sulfentrazone na sorção e dessorção dos herbicidas em solos brasileiros.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas, localizado no Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido (CPVSA) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) em Mossoró-RN. Os ensaios de sorção e dessorção dos herbicidas diuron, sulfentrazone e Stone® foram realizados utilizando um sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC), em triplicata.

2.1 Coleta das amostras de solo

Foram utilizadas no estudo 20 amostras de solos provenientes de diferentes estados brasileiros (Figura 3), coletadas em áreas sem histórico de uso de herbicidas. Todas as amostras foram coletadas de 0,0 a 20,0 cm de profundidade dos solos, secas ao ar por 48h e peneiradas em malha de 2 mm. As identificações geográficas dos locais de coleta dos solos encontram-se na Tabela 1. As análises químicas e físicas foram realizadas de acordo com metodologia proposta por Teixeira et al. (2017) e os resultados encontram-se nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

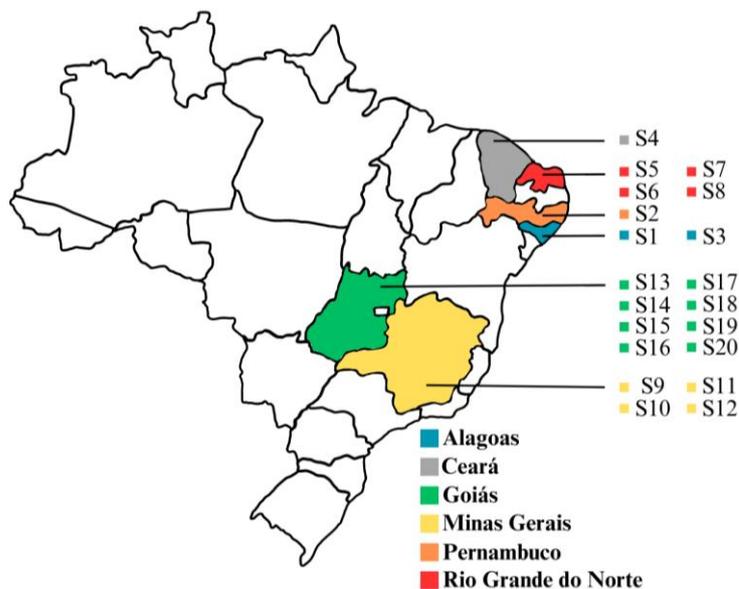


Figura 3. Locais de coleta das amostras de solo.

Tabela 1. Identificação geográfica dos solos utilizados no estudo.

Solos	Estados	Cidades	Coordenadas geográficas
1	Alagoas	Maceió	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" W
2	Pernambuco	Carpina	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" W
3	Alagoas	Maceió	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" W
4	Ceará	Quixeré	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" W
5	Rio Grande do Norte	Mossoró	5° 3' 58" S e 37° 24' 3" W
6	Rio Grande do Norte	Mossoró	5° 3' 37" S e 37° 24' 14" W
7	Rio Grande do Norte	Mossoró	5° 03' 40" S e 37° 23' 51" W
8	Rio Grande do Norte	Pedro Velho	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" W
9	Minas Gerais	Rio Parnaíba	19° 13' 18" S e 46° 13' 10" W
10	Minas Gerais	Rio Parnaíba	19° 12' 41" S e 46° 13' 48" W
11	Minas Gerais	Rio Parnaíba	19° 12' 50" S e 46° 14' 16" W
12	Minas Gerais	Rio Parnaíba	19° 12' 43" S e 46° 14' 21" W
13	Goiás	Uruaçu	14° 38' 14" S e 49° 10' 30" W
14	Goiás	Cristalina	19° 75' 90" S e 47° 74' 72" W
15	Goiás	Cristalina	16° 85' 36" S e 47° 67' 21" W
16	Goiás	Bom Jesus	18° 19' 63" S e 49° 81' 13" W
17	Goiás	Caldas Novas	17° 64' 16" S e 48° 56' 77" W
18	Goiás	Piracanjuba	17° 35' 53" S e 48° 85' 86" W
19	Goiás	Itumbiara	18° 42' 13" S e 49° 30' 34" W
20	Goiás	Rio Verde	17° 45' 45" S e 50° 51' 12" W

Tabela 2. Análises químicas das amostras de solos de diferentes regiões brasileiras.

Solos	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	SB	K ⁺	P	Na ⁺	MO	V	m
	H ₂ O	----- (cmol _c dm ⁻³) -----					----- (mg dm ⁻³) -----			(g kg ⁻¹)	---- % ----		
1	7,70	12,40	1,30	0,00	0,00	14,90	14,90	349,8	23,7	69,5	24,57	100	0
2	7,59	9,00	1,40	0,00	0,00	10,81	10,81	58,9	2,10	59,7	20,26	100	0
3	6,20	2,30	1,10	0,00	0,99	4,68	3,69	66,6	2,00	27,6	15,52	79	0
4	6,70	11,10	2,50	0,00	0,33	14,43	14,10	166,3	5,80	17,9	12,50	98	0
5	7,60	3,40	0,30	0,00	0,00	3,80	3,80	26,4	3,3	8,1	5,17	100	0
6	7,48	2,80	0,80	0,00	0,00	3,74	3,74	40,7	3,3	7,1	6,47	100	0
7	5,90	3,20	1,20	0,05	1,65	6,36	4,71	105,9	5,20	8,1	11,21	74	1
8	6,30	1,60	1,90	0,00	0,83	4,70	3,88	80,00	7,1	39,3	5,60	82	0
9	6,30	12,60	3,50	0,00	0,83	18,30	17,47	512,8	20,00	14,0	37,50	95	0
10	5,10	9,70	6,10	0,75	8,25	24,45	16,20	141,4	23,4	8,1	48,06	66	4
11	6,60	6,90	2,30	0,00	0,83	10,78	9,95	282,7	110,5	7,1	31,46	92	0
12	6,80	6,60	3,20	0,00	0,00	10,51	10,51	263,5	100,1	8,1	30,60	100	0
13	7,30	7,00	1,70	0,00	0,00	9,05	9,05	118,4	28,6	10,1	24,57	100	0
14	6,60	8,30	1,80	0,00	0,99	11,45	10,46	131,8	8,1	6,2	39,65	91	0
15	5,60	2,00	1,10	0,07	3,30	6,72	3,42	114,5	3,5	5,2	23,71	51	2
16	5,30	1,80	1,20	0,28	2,64	5,78	3,14	45,5	0,8	6,2	14,22	54	8
17	5,80	8,00	2,50	0,03	1,32	13,14	11,82	503,20	61,3	7,1	39,22	90	0
18	6,30	6,80	2,30	0,00	0,33	9,84	9,51	147,10	21,20	8,1	31,03	97	0
19	6,80	5,90	2,30	0,00	0,00	8,38	8,38	60,90	4,2	5,2	36,64	100	0
20	6,30	6,10	2,00	0,00	0,66	9,24	8,58	178,80	4,3	5,2	25,00	93	0

Potencial hidrogeniônico (pH), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), potássio (K⁺), fósforo (P), sódio (Na⁺), matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases (SB), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m).

As análises foram realizadas segundo a metodologia de Teixeira et al. (2017), no Laboratório de Análise de Solo, Água e Plantas do Semi-Árido (LASAPSA) da UFERSA.

Tabela 3. Atributos físicos das vinte amostras de solos brasileiros utilizadas no estudo.

Solos	Argila	Silte	Areia	Classe Textural
	-----g kg ⁻¹ -----			
1	50,00	28,00	22,00	Argila
2	43,00	8,00	49,00	Argilo Arenoso
3	24,60	11,70	63,70	Franco Argilo Arenosa
4	37,30	14,30	48,40	Argilo Arenosa
5	23,00	20,00	57,00	Franco Argilo Arenosa
6	20,00	2,40	77,60	Franco Argilo Arenosa
7	9,00	4,30	86,70	Areia Franca
8	2,00	5,00	93,00	Areia
9	35,02	33,10	31,88	Franco Argilosa
10	27,69	36,04	36,27	Franco Argilosa
11	57,50	27,75	14,75	Argila
12	39,53	24,61	35,86	Franco Argilosa
13	31,20	10,00	58,80	Franco Argilo Arenosa
14	34,50	10,00	55,50	Franco Argilo Arenosa
15	36,20	5,00	58,80	Argila Arenosa
16	36,20	8,30	55,50	Argila Arenosa
17	61,20	10,00	28,80	Muito Argilosa
18	37,90	6,70	55,50	Argila Arenosa
19	47,90	10,00	42,10	Argila
20	41,20	10,00	48,80	Argila Arenosa

Análises realizadas no LASAPSA - UFERSA, segundo metodologia de Teixeira et al. (2017).

2.2 Reagentes

Para os estudos de sorção, foram utilizados reagentes de grau analítico e HPLC. Os padrões de diuron e sulfentrazone apresentavam purezas de 99,6% e 98,9%, respectivamente. Foram preparadas soluções estoques desses herbicidas na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram obtidas a partir da diluição da solução estoque em uma solução aquosa de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹.

2.3 Método analítico

O UHPLC (Cromatografia líquido de ultra performance) Nexera X2 (Shimadzu, Tóquio, Japão) é equipado com duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – 20A_{5R}, um auto - sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador. A separação ocorreu em uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 µm). A operação do cromatográfico ocorreu com um fluxo de 0,20 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 µL e as temperaturas do amostrador e do forno da coluna foram de 15 e 40 °C, respectivamente. A fase móvel A (água ultrapura com 0,1% de ácido fórmico) e fase móvel B (acetonitrila grau HPLC). A eluição ocorreu de forma

isocrática, com fluxo de 70% de B. O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040 (Shimadzu, Tóquio, Japão) com fonte de ionização por eletrospray (ESI), foi operado nos modos de ionização positivo e negativo. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 4. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L min⁻¹; temperatura do bloco de 400 °C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min⁻¹; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa.

Tabela 4. Parâmetros cromatográficos otimizados.

Herbicida	Tempo de retenção (min.)	Quantificação			Confirmação		
		MRM	DP	CE	MRM	DP	CE
		transição m/z	(V)	(V)	transição m/z	(V)	(V)
Sulfentrazone	1,32	385,10 > 307,05	30	41	385,10 > 199,05	18	30
Diuron	2,48	233,00 > 72,00	-28	-25	233,00 > 160,00	-29	-25

Monitoramento por reações múltiplas (MRM), Potencial de decomposição (DP) e Energia de colisão (CE).

2.4 Ensaio de sorção

Para determinar o equilíbrio de sorção dos herbicidas isolados e na mistura, foram utilizados diuron e sulfentrazone nas concentrações de 36; 73; 145; 291; 583 µg L⁻¹ e 18; 36; 73; 146; 292 µg L⁻¹, respectivamente. As concentrações da isoterma foram preparados tendo como referência as concentrações 145 e 73 µg L⁻¹, que correspondem a dose máxima recomendada em bula do produto comercial para o stone® (mistura dos dois herbicidas).

Nos ensaios de sorção, uma alíquota de 10 mL de solução trabalho foi adicionada aos tubos falcon contendo 2,00 g de solo, em triplicata. Os tubos foram agitados verticalmente por 12 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm, por sete minutos. Uma parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm, diretamente em um *vial* de 1,5 mL. O líquido armazenado nos *vials* foram analisados por UHPLC.

A quantificação de herbicida sorvido ao solo no equilíbrio (qe) em mg L⁻¹ foi determinada a partir da diferença entre a concentração da solução adicionada inicialmente ao solo (Cp) e a concentração encontrada na solução de equilíbrio (Ce). A equação de Freundlich (1) e Langmuir (2) foram utilizadas para ajustar aos resultados experimentais.

$$[qe] = K_f [C_e]^{1/n} \quad (1)$$

Onde qe é a concentração do herbicida sorvido ao solo, K_f é o coeficiente de sorção, C_e corresponde a concentração do herbicida na solução em equilíbrio e $1/n$ é o fator de linearização que determina a intensidade de adsorção.

$$[qe] = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde qe é a quantidade de herbicida sorvido ao solo, Q_{max} é a quantidade máxima de herbicida sorvido, C_e é a concentração de herbicida em equilíbrio na solução e K_L é a constante de Langmuir.

Os modelos de Freundlich e Langmuir foram comparados em termos de qualidade de ajuste baseado nos valores obtidos pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo Critério de Informação de Akaike (AIC), obtido através da equação 3.

$$[AIC] = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2k \quad (3)$$

Onde SSE é a soma dos quadrados dos resíduos, n é o número de concentrações da isoterma e k é o número de parâmetros do modelo. Nos casos em que os valores de n são baixos, deve-se usar o AIC corrigido (AICc), que pode ser calculado pela equação 4.

$$[AICc] = AIC + \frac{2k(k+1)}{n-k-1} \quad (4)$$

Após os resultados das isotermas de sorção, o índice de histerese foi calculado segundo Zhang et al. (2010):

$$HI = \left(\frac{S_{ads} - S_{des}}{S_{ads}} \right)$$

Onde S_{ads} é a quantidade de herbicida sorvido ao solo e S_{des} corresponde a quantidade dessorvida.

2.5 Ensaio de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados com os mesmos tubos utilizados na sorção. Para isso, os sobrenadantes foram completamente retirados e foram adicionados aos tubos 10 mL de uma solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} sem herbicida. Os tubos foram rapidamente agitados em misturador vórtex (10 segundos) e novamente submetidos a agitação vertical, pelos mesmos tempos e temperatura dos ensaios de sorção. Os tubos foram centrifugados a 3500 rpm, por sete minutos. Os sobrenadantes foram recolhidos e filtrados com membranas de PVDF de 0,22 μm , para posteriormente serem analisados por UHPLC.

O cálculo da dessorção dos herbicidas foi realizado pela diferença entre a concentração do herbicida sorvido ao solo, antes da etapa de dessorção, e a concentração na solução analisada. Em seguida calculou-se a percentagem total de dessorção para cada solo.

2.6 Análises estatísticas

Os modelos cinéticos de Freundlich e Langmuir foram comparados quanto a qualidade de ajuste baseados nos parâmetros coeficiente de determinação (R^2) e Critério de Informação de Akaike (AIC). Para as percentagens de dessorção, os dados foram submetidos à análise de normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965) e a Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para detectar diferenças estatísticas para os herbicidas diuron e sulfentrazone isolados e em mistura. Quando significativas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas por meio do software R 3.3.0+(Versão 2023.06.1).

Os atributos físicos e químicos dos solos foram submetidos a análise de correlação de Pearson para detectar as variáveis mais importantes e suas relações. Foram realizadas análise de componentes principais (ACP), análise fatorial (AF), análise de Cluster (AC) e análise discriminante (AD) considerando apenas os componentes mais relevantes, com cargas fatoriais acima de 0,65 (ARCOVERDE et al., 2015). Variáveis com valores de comunalidade menores que 0,50 foram consideradas como não tendo explicação suficiente (HAIR JÚNIOR et al., 2009). A AC foi realizada adotando a distância euclidiana e o método Ward como estratégia de agrupamento. Para diminuir o erro devido a interferência das diferentes unidades de medidas dos atributos dos solos, os dados foram padronizados com média zero e variância um (DE FREITAS et al., 2014). Com base nas referências consultados e no objetivo do estudo, a distância de corte foi definida entre 20% e 30% (SALVIANO et al., 2023). A validação da classificação dos grupos de solos gerados foi realizada pela AD, aplicando-se a distância de Mahalanobis e a probabilidade proporcional ao tamanho do grupo. As médias e o

intervalo de confiança foram usados para comparação do comportamento do diuron e sulfentrazone isolado e em mistura dentro dos grupos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção do diuron isolado e em mistura com sulfentrazone

Os dados experimentais de sorção para o diuron isolado e em mistura (diuron+sulfentrazone) nos 20 solos estudados foram ajustados pelos modelos de regressão não linear de Freundlich e Langmuir (Apêndice I). Esses modelos são os mais utilizados para estudar a adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas no solo (JIMÉNEZ-REYES; SOLACHE-RÍOS, 2016; SOUZA et al., 2020).

Para selecionar o melhor modelo foram analisados os valores obtidos pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo teste de Akaike corrigido (AICc). De acordo com Abdipour et al. (2019), quanto mais os valores do R^2 se aproximam de 1, maior é o ajuste do modelo aos dados. Ao considerar o AICc, a isoterma com melhor ajuste é aquela que apresenta os menores valores absolutos (QUESADA-PEÑATE et al., 2009).

Os valores do R^2 mostraram que os dois modelos isotérmicos testados se ajustaram bem aos dados experimentais, tendo em vista que todos se aproximaram de 1. Para a isoterma de Freundlich, os valores máximo e mínimo variaram de 0,84 a 1,00 para o diuron isolado e 0,79 a 1,00 para o diuron em mistura (Tabela 5). Para o modelo de Langmuir, a variação do valor do R^2 foi de 0,83 a 1,00 para o herbicida isolado e 0,81 a 1,0 para a mistura (Tabela 6).

Tabela 5. Parâmetros obtidos pela isoterma de Freundlich para a sorção do diuron isolado e em mistura (diuron + sulfentrazone) em 20 solos de diferentes regiões brasileiras.

Solos	K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		1/n		R^2		AICc	
	D	D+S	D	D+S	D	D+S	D	D+S
1	31,18	35,13	0,88	0,97	1,00	0,97	21,69	46,52
2	10,87	25,60	0,77	0,95	0,96	0,89	41,73	64,63
3	11,22	31,03	0,73	0,61	0,87	0,99	43,41	28,75
4	26,80	37,19	0,87	0,91	0,99	0,91	36,39	45,71
5	3,38	14,79	0,89	0,78	0,97	1,00	27,65	35,94
6	30,35	48,16	0,76	0,76	0,84	0,91	44,21	45,64
7	30,65	31,97	0,76	0,97	1,00	0,98	59,62	47,46
8	34,14	35,58	0,92	0,97	0,89	0,96	47,68	46,88
9	33,44	36,68	0,89	0,94	0,96	0,84	29,15	43,39

10	25,55	35,62	0,93	0,91	0,96	0,79	46,09	46,34
11	19,97	27,53	0,97	0,98	1,00	1,00	26,59	26,08
12	16,45	30,37	0,99	0,96	1,00	0,98	13,01	51,69
13	28,10	32,32	0,90	0,94	1,00	0,95	33,23	45,19
14	26,46	32,83	0,95	0,93	1,00	0,99	27,21	39,39
15	24,31	37,05	0,90	0,90	1,00	0,97	30,04	42,58
16	24,65	33,18	0,92	0,91	1,00	0,97	32,08	42,79
17	21,38	26,90	0,84	0,90	1,00	1,00	61,07	52,91
18	24,94	31,63	0,91	0,94	1,00	0,97	34,10	44,51
19	29,68	34,60	0,90	0,92	1,00	1,00	24,11	35,87
20	24,27	31,33	0,96	0,98	0,99	0,99	33,29	34,09
MÉDIA	23,89	32,47	0,87	0,90	0,97	0,95	35,62	43,32

Diuron (D); Diuron + Sulfentrazone (D+S); Coeficiente de sorção (K_F); Coeficiente de linearidade de Freundlich ($1/n$); Coeficiente de determinação (R^2); Critério de Akaike corrigido (AICc).

Tabela 6. Isoterma de Langmuir para a sorção do diuron isolado e em mistura com o sulfentrazone nos 20 solos estudados.

Solos	$Q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		K_L		R^2		AICc	
	D	D+S	D	D+S	D	D+S	D	D+S
1	2089,67	6280,72	0,01	0,01	1,00	0,97	49,72	65,61
2	575,80	2107,89	0,01	0,01	0,93	0,92	44,69	64,81
3	355,55	525,01	0,02	0,04	0,83	0,99	47,86	36,33
4	1326,16	1935,27	0,02	0,02	1,00	0,93	25,54	39,51
5	845,20	728,69	0,00	0,02	0,96	1,00	28,70	61,42
6	708,51	998,84	0,04	0,04	0,94	0,96	32,11	40,09
7	798,98	3099,82	0,04	0,01	0,99	0,85	57,07	38,70
8	2083,02	5762,29	0,02	0,01	0,92	0,96	48,31	47,34
9	1731,86	3055,80	0,02	0,01	0,96	0,85	38,16	49,86
10	1790,57	2502,75	0,01	0,01	0,96	0,81	51,57	51,37
11	5325,61	6107,55	0,00	0,00	1,00	1,00	39,20	52,09
12	22087,77	3644,86	0,00	0,01	1,00	0,99	33,95	57,56
13	2009,19	2528,82	0,01	0,01	1,00	0,97	51,23	51,19
14	3188,65	2463,83	0,01	0,01	1,00	1,00	34,41	51,45
15	1819,26	1931,61	0,01	0,01	1,00	0,98	48,65	57,88
16	2074,56	2293,35	0,01	0,01	1,00	0,97	44,97	47,82
17	1113,55	1772,90	0,02	0,02	1,00	1,00	57,41	54,56
18	2148,91	2344,67	0,01	0,01	1,00	0,99	43,20	50,80
19	1735,62	2487,55	0,02	0,01	0,99	1,00	45,09	51,39
20	33574,70	176049,34	0,01	0,00	1,00	0,99	47,48	65,10

MÉDIA	4369,16	11431,08	0,02	0,01	0,97	0,96	43,47	51,74
Diuron (D); Diuron + Sulfentrazone (D + S); Máxima capacidade de sorção ($Q_{\text{máx}}$); Coeficiente de Langmuir (K_L); Coeficiente de determinação (R^2); Critério de Akaike corrigido (AICc).								

Ao analisar os valores de AICc, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou para descrever a sorção isolada e em mistura do diuron nos diferentes solos analisados, por apresentar os menores valores quando comparados aos obtidos pelo modelo de Langmuir. Para a isoterma de Freundlich, os valores médios obtidos foram 35,62 (diuron) e 43,32 (diuron+sulfentrazone) (Tabela 5). Para a isoterma de Langmuir, os valores médios de AICc foram 43,47 para o diuron isolado e 51,74 para o diuron em mistura (Tabela 6).

Os valores do coeficiente de linearidade de Freundlich ($1/n$) foram menores que 1 para o diuron em todos os solos analisados, variando de 0,73 a 0,99 e 0,61 a 0,98 para as moléculas isoladas e associadas, respectivamente (Tabela 5). De acordo com Falone & Vieira (2004), valores de $1/n$ menores que 1 indicam a ocorrência de isotermas do tipo “L”, classificadas com inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Esse comportamento sugere que o processo adsorptivo desses solos não ocorre de maneira linear, visto que a disponibilidade de sítios de adsorção diminui progressivamente com o aumento da concentração de herbicida na solução, até o momento da completa saturação dos locais capazes de adsorver as moléculas de herbicidas (YAVARI et al., 2020). Silva et al. (2022) também encontrou uma tendência de isoterma do tipo “L” para o diuron aplicado isoladamente e em misturas binárias e ternárias com o hexazinone e sulfometuron-methyl.

O diuron em mistura apresentou maiores valores dos coeficientes de sorção (K_F), estimados pela equação de Freundlich, em relação ao seu uso isolado para todos os solos analisados (Tabela 5). Os valores de K_F do diuron variaram de 14,79 a 48,16 $\mu\text{g kg}^{-1}$ quando em mistura com sulfentrazone e 3,38 a 34,14 $\mu\text{g kg}^{-1}$ quando isolado. Este resultado mostra que a presença do sulfentrazone elevou a ligação do diuron aos solos em média 25,60%, indicando que não houve competição entre as moléculas por sítios de ligação. Souza et al. (2020) encontraram resultados semelhantes quando estudaram a cinética de adsorção da atrazina com formulações de glyphosate. Os autores concluíram que a sorção do herbicida atrazina aumentou quando em mistura com uma formulação de glyphosate (Roundup WG®).

O diuron e sulfentrazone são herbicidas que possuem características físicas e químicas diferentes, portanto espera-se que eles interajam de maneira distinta com os colóides do solo (EBATO; YONEBAYASHI, 2005). Enquanto o diuron se liga aos solos principalmente por pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (CHAGAS et al., 2019), o sulfentrazone é capaz de interagir com os colóides por ligações eletrostáticas, assumindo cargas negativas ou

positivas de acordo com o pH do solo (PASSOS et al., 2013). Dessa forma, acredita-se que as duas moléculas não competem pelos mesmos sítios sortivos do solo.

A maior capacidade de sorção do diuron quando em mistura com o sulfentrazone encontrada nesse estudo pode também estar associada a alguma interação entre as moléculas herbicidas. De acordo com El-Nahhal & Hamdona (2017), quando diferentes moléculas de herbicidas estão juntas, elas podem reagir e se ligar por meio de interações de hidrogênio. Assim, o sulfentrazone pode ter fornecido sítios de adsorção para as moléculas de diuron, aumentando a sua sorção.

A coexistência de moléculas herbicidas pode alterar o comportamento delas no solo, afetando diretamente na sua sorção e conseqüentemente, na movimentação no solo (JIN et al., 2013). A maior sorção do diuron em mistura indica que ele, nessas condições, fica menos disponível para controlar as plantas daninhas e para ser degradado pelos microrganismos do solo, uma vez que esses fenômenos ocorrem com maior frequência quando o herbicida está na solução do solo (PASSOS et al., 2019; SOUZA et al., 2020). Por outro lado, a maior sorção do diuron pode contribuir para um maior efeito residual do herbicida no controle de plantas daninhas.

Apesar do benefício associado ao controle de plantas daninhas, o alto residual das moléculas de diuron no solo pode causar intoxicação em culturas sensíveis plantadas em sucessão, fenômeno conhecido como *carryover*, uma vez que as moléculas sorvidas podem retornar para a solução do solo lentamente, mesmo que em pequenas quantidades, e causar danos as culturas sensíveis (LIU et al., 2010).

3.2 Dessorção do diuron isolado e em mistura com sulfentrazone

Apesar da sorção do diuron ter sido maior quando estava associado ao sulfentrazone, a dessorção foi menor nessas condições. Quando isolado, o diuron apresentou uma taxa média de dessorção de 16,06%, enquanto que na mistura essa taxa foi de 8,47% (Tabela 7). Os valores calculados do índice de histerese variaram entre 0,65 a 0,96 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o diuron isolado e 0,79 a 0,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ quando em mistura (diuron + sulfentrazone) (Tabela 7). Um maior índice de histerese indica uma menor capacidade do herbicida em voltar para a solução do solo, ficando menos disponível para ser absorvido pelas plantas daninhas e controlá-las (MA et al., 1993).

Tabela 7. Percentagem de dessorção e índice de histerese para o diuron isolado e em mistura (diuron+sulfentrazone) em 20 solos de regiões brasileiras.

Solos	Dessorção (%)		Índice de histerese ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	D	D + S	D	D + S
1	20,88	5,85	0,90	0,98
2	38,81	7,46	0,65	0,97
3	31,90	6,95	0,70	0,97
4	20,67	6,14	0,84	0,98
5	36,46	22,80	0,72	0,81
6	23,25	19,14	0,79	0,79
7	22,80	8,61	0,80	0,94
8	20,89	6,30	0,77	0,94
9	12,82	7,07	0,89	0,96
10	14,55	12,84	0,88	0,89
11	8,33	6,70	0,95	0,97
12	8,11	6,82	0,96	0,97
13	7,78	6,64	0,96	0,97
14	8,41	6,91	0,96	0,97
15	7,49	6,45	0,96	0,97
16	7,43	6,82	0,96	0,97
17	7,78	6,45	0,94	0,97
18	7,35	6,33	0,96	0,97
19	7,50	6,53	0,96	0,97
20	7,95	6,52	0,96	0,97
MÉDIA	16,06	8,47	0,88	0,95

Diuron (D), Diuron + Sulfentrazone (D + S).

Dessa forma, os maiores valores do índice de histerese para o diuron na mistura indica que, nessas condições, a volta do herbicida adsorvido pelos solos ocorre em menores proporções, possibilitando a maior permanência deste pesticida no ambiente. A maior dessorção encontrada na condição da molécula isolada pode aumentar o potencial de lixiviação e contaminação ambiental em relação a condição de mistura (SOUZA et al., 2020).

3.3 Sorção do sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron

A mistura de sulfentrazone e diuron alterou a cinética de sorção do sulfentrazone. Os valores experimentais de sorção obtidos para o sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron foram submetidos aos modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir, conforme mostrado no Apêndice II.

Todos os valores de R^2 se aproximaram de 1 em ambas as isotermas testadas. Para a isoterma de Freundlich, os valores de R^2 variaram de 0,93 a 1,00 para o herbicida isolado e de 0,94 a 1,00 para a mistura (Tabela 8). Na isoterma de Langmuir, os valores variaram de 0,81 a

1,00 e 0,92 a 1,00 para a molécula de sulfentrazone isolado e em mistura, respectivamente (Tabela 9).

Tabela 8. Modelo de Freundlich para o sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron em 20 solos.

Solos	K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{kg}^{-1}$)		$1/n$		R^2		AICc	
	S	S + D	S	S + D	S	S + D	S	S + D
1	5,28	2,11	0,69	0,85	1,00	0,97	24,21	32,38
2	13,06	12,52	0,67	0,66	1,00	1,00	33,24	30,68
3	11,38	6,82	0,63	0,68	0,95	0,99	43,99	33,42
4	22,88	17,00	0,62	0,58	0,99	0,99	38,57	40,95
5	22,01	15,96	0,64	0,68	1,00	0,99	34,93	40,44
6	16,97	2,75	0,77	0,82	0,99	0,97	41,11	35,17
7	35,80	2,77	0,49	0,64	0,96	0,98	42,21	23,75
8	14,05	11,07	0,56	0,48	1,00	0,95	28,26	31,40
9	27,15	14,75	0,55	0,57	0,93	0,99	45,39	29,99
10	99,17	38,98	0,44	0,54	0,99	0,94	40,94	48,69
11	30,22	10,65	0,66	0,77	1,00	1,00	41,85	55,80
12	11,90	9,63	0,72	0,67	1,00	0,98	30,01	41,94
13	40,17	17,77	0,63	0,64	1,00	0,95	34,68	39,37
14	66,73	37,29	0,57	0,58	1,00	0,98	46,19	40,99
15	55,05	32,66	0,68	0,52	1,00	0,99	35,34	36,58
16	39,65	19,60	0,79	0,77	1,00	1,00	34,89	58,49
17	68,41	4,29	0,57	0,56	0,99	0,97	43,22	47,14
18	43,05	27,60	0,73	0,83	0,99	0,99	46,19	36,07
19	44,36	11,42	0,57	0,72	0,98	0,99	44,40	39,99
20	38,32	23,39	0,63	0,58	0,99	0,99	41,44	39,77
MÉDIA	35,28	15,95	0,62	0,64	0,99	0,98	38,55	39,15

Sulfentrazone (S); Sulfentrazone + Diuron (S + D); Coeficiente de sorção (K_F); Coeficiente de linearidade de Freundlich ($1/n$); Coeficiente de determinação (R^2); Critério de Akaike corrigido (AICc).

Tabela 9. Isoterma de Langmuir para o sulfentrazone isolado e em mistura com diuron nos 20 solos estudados.

Solos	$Q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{kg}^{-1}$)		K_L		R^2		AICc	
	S	S + D	S	S + D	S	S + D	S	S + D
1	389,33	567,62	0,06	0,00	1,00	0,99	30,41	37,58
2	603,67	618,67	0,01	0,01	0,98	1,00	39,82	35,94
3	374,63	397,06	0,01	0,01	0,94	1,00	49,83	35,19
4	716,57	518,91	0,01	0,01	0,99	1,00	49,00	41,40
5	881,85	715,58	0,01	0,01	0,99	0,99	37,50	44,01
6	1364,14	550,87	0,01	0,00	1,00	0,98	34,28	31,20

7	571,64	133,22	0,02	0,01	0,94	0,97	42,93	25,55
8	435,41	196,89	0,01	0,01	0,99	0,94	37,45	34,16
9	598,72	430,61	0,01	0,01	0,99	1,00	50,43	35,17
10	778,76	720,57	0,07	0,02	0,81	1,00	50,69	49,41
11	1257,58	1183,49	0,01	0,00	0,99	0,98	48,27	55,61
12	997,72	553,29	0,01	0,01	1,00	1,00	32,12	40,53
13	1306,66	777,29	0,01	0,01	0,99	0,99	49,10	40,92
14	1300,61	922,47	0,02	0,02	1,00	1,00	45,08	39,30
15	1560,53	572,88	0,02	0,02	0,96	0,92	45,78	43,51
16	2949,12	1183,49	0,01	0,00	1,00	0,98	42,77	54,16
17	1304,80	359,26	0,03	0,03	0,99	0,98	54,53	48,60
18	2179,68	672,20	0,01	0,02	1,00	0,93	48,86	44,73
19	1004,38	709,06	0,02	0,01	0,97	0,99	47,89	40,38
20	938,78	475,40	0,02	0,02	0,99	0,96	48,55	43,42
MÉDIA	1075,73	612,94	0,02	0,01	0,98	0,98	44,26	41,04

Sulfentrazone (S); Sulfentrazone + Diuron (S + D); Máxima capacidade de sorção ($Q_{\text{máx}}$); Coeficiente de Langmuir (K_L); Coeficiente de determinação (R^2); Critério de Akaike corrigido (AICc).

Os valores do teste de AICc foram mais baixos para o modelo de Freundlich, com máximo e mínimo variando de 24,21 a 46,29 para o herbicida isolado e 23,75 a 58,49 para a mistura. Os valores mais altos obtidos pelo modelo de Langmuir variaram entre 30,41 e 54,53 para o sulfentrazone isolado e 25,55 a 55,61 para a mistura. Dessa forma, concluiu-se que o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

De acordo com os valores de K_F obtidos pela equação de Freundlich, é possível observar que a sorção do sulfentrazone isolado foi 54,8% maior que a sorção do pesticida em mistura nos 20 solos estudados (Tabela 8). Esse resultado indica que a sorção do sulfentrazone é diminuída pela presença do diuron.

A redução da sorção do sulfentrazone em mistura quando comparada a aplicação isolada pode ter ocorrido por um aumento na competição entre as moléculas pelos sítios de adsorção do solo (YUE et al., 2017). O diuron possui maior afinidade pela fase apolar do sistema solo/água ($K_{ow} = 2,87$), e é pouco solúvel em água ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) (CEDERLUND; BÖRJESESSON; STENSTRÖM, 2017; PPDB, 2023). Além disso, a molécula de diuron possui um anel aromático em sua estrutura (Figura 1) com alta afinidade por sítios de ligações hidrofóbicas (CARNEIRO et al., 2020). Essas características permitem que o diuron se ligue com maior facilidade aos sítios de adsorção disponíveis no solo, ocupando e/ou bloqueando os locais de adsorção que seriam ocupados pelo sulfentrazone.

O sulfentrazone, por apresentar maior solubilidade em água ($S_w = 780 \text{ mg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e alta afinidade pela fase polar do sistema ($K_{ow} = 0,991$) (PPDB, 2023), tende a formar

ligações mais fracas com as partículas coloidais, ficando mais disponível na solução do solo. Assim, as características físico-químicas do sulfentrazone o torna menos competitivo que o diuron para sorver aos colóides dos solos. Carneiro et al. (2020), estudando o comportamento dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em misturas em dois solos com texturas contrastantes, também observaram a ocorrência de sorção competitiva entre as diferentes moléculas, com menores valores de sorção para as misturas binárias e ternárias quando comparados ao comportamento desses herbicidas isolados.

3.4 Dessorção do sulfentrazone isolado e em mistura com o diuron

A mistura entre o sulfentrazone e diuron proporcionou ao herbicida sulfentrazone maiores taxas de dessorção, ou seja, maior retorno do herbicida para a solução do solo quando comparado ao seu comportamento isolado. Esse resultado indica que nessas condições ocorreu uma menor estabilidade das ligações do solo com o herbicida e uma menor energia necessária para romper essas ligações formadas (DOS SANTOS et al., 2019). Resultados semelhantes foram encontrados por Jin et al. (2013) ao estudarem a adsorção e dessorção de carbendazim, atrazina e imidaclopride em mistura, onde a coexistência dos pesticidas aumentou a dessorção e mobilidade das moléculas.

Esses resultados podem ser evidenciados pelos valores do índice de histerese calculados, que apresentaram variação máxima e mínima de 0,61 a 0,96 para o sulfentrazone isolado e 0,34 a 0,93 para a mistura (sulfentrazone+diuron) (Tabela 10). Os menores valores encontrados para os herbicidas em mistura indicam uma maior capacidade das moléculas em retornar para a solução do solo.

Tabela 10. Dessorção e índice de histerese para o sulfentrazone isolado e em mistura (sulfentrazone + diuron) para vinte solos analisados no estudo.

Solos	Dessorção (%)		Índice de histerese ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	S	S + D	S	S + D
1	34,25	37,98	0,61	0,52
2	9,28	46,33	0,87	0,61
3	13,31	25,70	0,83	0,69
4	8,97	20,20	0,88	0,75
5	3,48	5,72	0,96	0,93
6	7,34	27,57	0,90	0,75
7	9,08	58,91	0,88	0,39
8	8,99	21,78	0,88	0,78

9	24,21	58,97	0,69	0,34
10	13,91	30,44	0,82	0,65
11	13,75	16,56	0,87	0,91
12	13,76	17,50	0,82	0,48
13	6,50	31,58	0,91	0,69
14	8,53	18,54	0,89	0,78
15	7,91	15,08	0,91	0,82
16	2,66	6,94	0,96	0,78
17	8,52	37,50	0,89	0,76
18	9,44	17,59	0,89	0,78
19	10,17	13,15	0,88	0,83
20	10,50	16,74	0,88	0,80
MÉDIA	11,23	26,24	0,86	0,70

Sulfentrazone (S), Sulfentrazone + Diuron (S + D).

3.5 Influência dos atributos dos solos na sorção e dessorção dos herbicidas

A análise do coeficiente de correlação de Pearson indicou uma alta correlação do pH, CTC, matéria orgânica (MO) e argila com pelos menos um dos outros atributos dos solos utilizados no estudo (Tabela 11). Alguns estudos já demonstraram que essas características dos solos estão envolvidas na sorção e dessorção de alguns herbicidas (PASSOS et al., 2015; CHAGAS et al., 2019; SILVA et al., 2022). Dessa forma, os atributos pH, CTC, MO e argila foram as variáveis escolhidas para dar sequência as análises estatísticas.

Tabela 11. Análise do coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos dos solos de diferentes regiões brasileiras.

	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	SB	K ⁺	P	Na ⁺	MO	V	m	Argila	Silte	Areia
pH	1,00															
Ca ²⁺	0,22	1,00														
Mg ²⁺	-0,45*	0,53*	1,00													
Al ³⁺	-0,60*	0,07	0,66*	1,00												
H+Al	-0,74*	-0,01	0,62*	0,94*	1,00											
CTC	-0,23	0,85*	0,85*	0,54*	0,50*	1,00										
SB	0,04	0,97*	0,71*	0,22	0,15	0,93*	1,00									
K ⁺	-0,09	0,64*	0,40	-0,11	-0,048	0,58*	0,68*	1,00								
P	0,01	0,23	0,35	-0,05	-0,06	0,25	0,32	0,54*	1,00							
Na ⁺	0,45*	0,31	-0,18	-0,17	-0,23	0,09	0,21	0,05	-0,16	1,00						
MO	-0,32	0,58*	0,72*	0,36	0,38	0,74*	0,68*	0,54*	0,41	-0,23	1,00					
V	0,82*	0,47*	-0,07	-0,57*	-0,73*	0,05	0,36	0,22	0,23	0,22	0,03	1,00				
m	-0,62*	-0,27	0,15	0,70*	0,63*	0,07	-0,19	-0,24	-0,18	-0,21	0,01	-0,77*	1,00			
Argila	0,079	0,52*	0,16	-0,11	-0,13	0,38	0,49*	0,55*	0,50*	0,01	0,60*	0,25	-0,07	1,00		
Silte	-0,01	0,63*	0,63*	0,40	0,32	0,73*	0,70*	0,53*	0,47*	0,10	0,50*	0,13	0,03	0,30	1,00	
Areia	-0,05	-0,69*	-0,44	-0,12	-0,07	-0,65*	-0,71*	-0,66*	-0,60*	-0,06	-0,68*	-0,25	0,04	-0,87*	-0,72*	1,00

Potencial hidrogeniônico (pH), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), potássio (K⁺), fósforo (P), sódio (Na⁺), matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases (SB), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m). Correlações significativas ao p-valor ≤ 0,05 (*).

3.6 Análise fatorial

A análise fatorial pelas variáveis pH, CTC, MO e argila gerou 2 fatores (Fator 1 e Fator 2). O Fator 1 é capaz de explicar 55,61% da variabilidade total dos dados, enquanto que o Fator 2 explica 26,75%. Os dois fatores juntos apresentaram alta capacidade para explicar os dados experimentais (82,36%) (Tabela 10). O Fator 1 permitiu estimar a influência da CTC (0,80), MO (0,90) e argila (0,82) nos 20 solos estudados. O segundo fator foi caracterizado pela variação do pH (-0,94).

Tabela 12. Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.

Variável	Eixo fatorial ⁽¹⁾		Comunalidade
	1	2	
	Cargas fatoriais ⁽²⁾		
pH	-0,10	-0,94	0,21
CTC	0,80	0,29	0,55
MO	0,90	0,27	0,71
Argila	0,82	-0,33	0,43
Auto valores	2,22	1,07	-
Variância total (%)	55,61	26,75	-
Variância acumulada (%)	55,61	82,36	-

Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax ⁽¹⁾. Cargas fatoriais $\geq |0,70|$ foram consideradas significantes para fins de interpretação ⁽²⁾.

3.7 Análise de Cluster e discriminante

A análise de Cluster realizada pelo método de Ward com base nos atributos pH, CTC, MO e argila separou os 20 solos em 3 grupos distintos (G1, G2 e G3). O G1 reuniu a maior quantidade de solos (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 e S13), seguido pelo G3 (S11, S12, S15, S16, S17, S18, S19 e S20) e G2 (S9, S10 e S14) (Figura 6). Neste tipo de análise, os solos são agrupados com bases em suas características de similaridade.

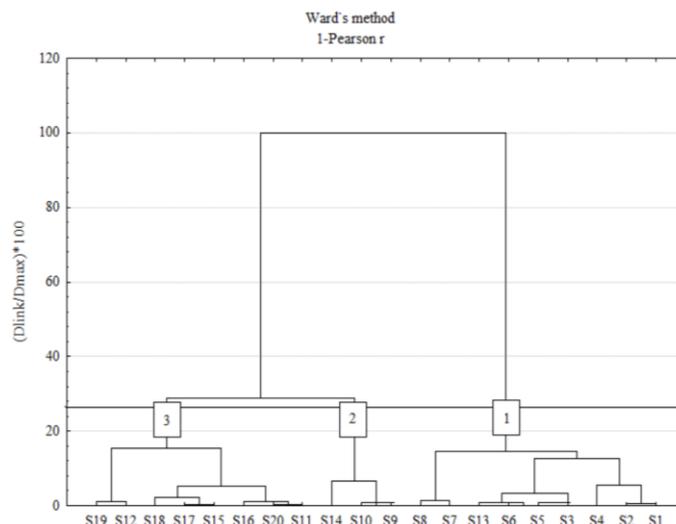


Figura 4. Dendrograma produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, agrupando os 20 solos em três grupos.

Mesmo alguns autores indicando a altura da distância euclidiana para separar os grupos, muitos trabalhos fazem uso de critérios subjetivos para escolher essa distância (CHAGAS et al., 2019; GARCÍA-SANTILLÁN; PAJARES, 2018). Quanto mais alto o corte da distância euclidiana, menor será o número de grupos formados. Esse fenômeno pode apresentar erros quando se estuda o comportamento de moléculas orgânicas no solo, tendo em vista que solos com diferentes características físicas e químicas podem ser agrupados juntos (CHAGAS et al., 2019).

O resultado da análise discriminante mostrou que os grupos G1, G2 e G3 tiveram suas amostras agrupadas com uma taxa de 100% de acerto (Tabela 13). Esse máximo valor encontrado indica que os solos dentro de um mesmo grupo apresentam alto grau de similaridade pelos fatores que foram utilizados para agrupá-los. Por isso, espera-se que os valores de K_F dentro dos grupos sejam semelhantes.

Tabela 13. Total de amostras com seus respectivos grupos formados pela análise de agrupamento.

Grupos ⁽¹⁾	Total de amostras ⁽²⁾	Acerto ⁽³⁾
G1	9	100%
G2	3	100%
G3	8	100%
Média geral	-	100%

Grupos obtidos pela análise de agrupamento ⁽¹⁾, Número de amostras de solos que compõem cada grupo previamente definido pela análise de agrupamento ⁽²⁾, Percentual de acerto das amostras classificadas em cada grupo, segundo a análise discriminante ⁽³⁾.

3.8 Sorção e dessorção do diuron isolado e em mistura nos diferentes grupos de solos

O maior valor médio para o K_F do diuron isolado foi encontrado no grupo 2 ($28,48 \pm 6,09$). Os grupos 1 e 3 apresentaram valores médios de K_{FS} semelhantes, com $23,70 \pm 4,00$ e $23,21 \pm 1,39$, respectivamente (Tabela 14). Para a mistura (diuron + sulfentrazone), o comportamento se repetiu ($G2 > G1 > G3$) (Tabela 14). O conjunto de solos agrupados em G2 apresentaram os maiores teores médios de CTC ($18,07 \pm 4,07$) e MO ($41,74 \pm 9,15$). Esse grupo de solos apresentou também o segundo maior teor de argila ($32,40 \pm 6,66$) (Tabela 15).

Tabela 14. Médias e erros padrões dos coeficientes de sorção e percentagem de dessorção dos grupos formados pelo agrupamento para o diuron isolado e em mistura.

Grupo	Diuron				Diuron+Sulfentrazone			
	K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		Dessorção (%)		K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		Dessorção (%)	
1	23,70	$\pm 4,00$	24,83	$\pm 3,17$	32,42	$\pm 3,00$	9,99	$\pm 2,11$
2	28,48	$\pm 6,09$	11,93	$\pm 5,43$	35,04	$\pm 4,75$	8,94	$\pm 3,46$
3	23,21	$\pm 1,39$	7,74	$\pm 0,13$	31,57	$\pm 1,20$	6,58	$\pm 0,06$

Coefficiente de sorção (K_F).

Tabela 15. Médias e erros padrões dos atributos dos solos para os grupos formados pelo agrupamento.

Grupo	pH (H_2O)		CTC ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)		MO (g kg^{-1})		Argila (g kg^{-1})	
1	6,97	$\pm 0,23$	8,05	$\pm 1,48$	13,99	$\pm 2,58$	26,68	$\pm 5,17$
2	6,00	$\pm 0,44$	18,07	$\pm 4,07$	41,74	$\pm 9,15$	32,40	$\pm 6,66$
3	6,19	$\pm 0,20$	9,30	$\pm 0,83$	28,99	$\pm 2,80$	44,70	$\pm 3,47$

Potencial hidrogeniônico (pH); Capacidade de troca de cátion (CTC); Matéria orgânica (MO).

O comportamento de maior sorção no G2 para o diuron isolado e em mistura deve estar associado ao maior teor de MO ($41,74 \pm 9,15$) encontrado nesse grupo quando comparado aos demais (Tabela 15). De acordo com El-Nahhal & Hamdona (2017), a MO e argila são as frações do solo mais importantes na adsorção de herbicidas não iônicos como diuron. Isso ocorre porque as moléculas de diuron possuem um agrupamento ureia e um anel aromático em sua estrutura (Figura 1) que permitem a formação de ligações de hidrogênio e de Van der Waals entre o herbicida e os sítios carboxílicos, fenólicos e aromáticos da MO (GIORI et al., 2014; WANG et al., 2015; CHAGAS et al., 2019). Adicionalmente, a MO possui uma elevada área superficial específica, tornando-a altamente reativa (LI et al., 2017). Dessa forma, solos que apresentam altos teores de MO apresentam maior capacidade em sorver moléculas

herbicidas como o diuron. Chagas et al. (2019) relataram um aumento na adsorção do diuron em solos com maiores teores de MO.

Além disso, a maior CTC média encontrada no G2 ($18,07 \pm 4,07$) também pode ter favorecido a maior sorção nos solos desse grupo, visto que esta característica pode elevar a adsorção de moléculas orgânicas aos solos (MATOS, 2018; PASSOS et al., 2013). Estudos têm demonstrado que a capacidade de adsorção de herbicidas não-iônicos e lipofílicos está relacionada e é fortemente influenciada pela capacidade de troca de cátions (EL-NAHHAL et al., 2013; PEREZ, 2023). Carneiro et al. (2020) verificam um aumento na capacidade de sorção do diuron em solos com maiores CTC.

O G1 e G3 apresentaram os menores valores de K_{Fs} . Esses grupos apresentaram também os menores valores de CTC ($8,05 \pm 1,48$ e $9,30 \pm 0,83$) e MO ($13,99 \pm 2,58$ e $28,99 \pm 2,80$) (Tabela 15). Em G1 o teor de argila foi o mais baixo dentre os grupos formados ($26,68 \pm 5,17$). Como já foi citado anteriormente, esses atributos do solo estão envolvidos na capacidade em sorver moléculas orgânicas, como os herbicidas. Esse comportamento observado para o diuron é importante sob o ponto de vista prático, pois solos com essa dinâmica podem ficar mais sujeitos a processos de lixiviação devido a baixa sorção. Em regiões com alta intensidade de chuvas, esses solos podem permitir o transporte do diuron para águas subsuperficiais, contaminando-as (NETO et al., 2017).

As percentagens médias de dessorção para o diuron isolado ($24,83 \pm 3,17$) e em mistura ($9,99 \pm 2,11$) foram maiores no G1 (Tabela 14). O G2 apresentou um valor médio de $11,93 \pm 5,43$ para a molécula isolada e $8,94 \pm 3,46$ para a mistura. O G3 apresentou a menor dessorção, com valores médios de $7,74 \pm 0,13$ para o herbicida isolado e $6,58 \pm 0,06$ para a mistura, indicando que nesses solos o herbicida possui menor chance de voltar para a solução do solo.

Estes resultados permitem inferir que o diuron nos solos do G1 apresentaram menor estabilidade entre as ligações e, conseqüentemente, maior capacidade em retornar para a solução do solo e ficar disponível para controlar as plantas daninhas. Como já foi mencionado, o G1 apresentou o menor valor médio de MO quando comparado aos outros grupos (Tabela 15), e esse atributo já foi relatado como capaz de estabelecer diversas ligações com o diuron, que é um herbicida hidrofóbico (CHAGAS et al., 2019). De acordo com LIU et al. (2010), em solos com altos teores de MO, o processo de dessorção ocorre com menor intensidade que a sorção, principalmente quando se trata de herbicidas com características de hidrofobicidade, como o diuron. Com isso, a maior dessorção encontrada nesse grupo pode ter

ocorrido pela presença de baixas quantidades de MO nesses solos, o que facilita o processo de dessorção.

3.9 Sorção e dessorção do sulfentrazone isolado e em mistura nos grupos formados pelo método de Ward.

O G2 apresentou o maior valor médio de sorção para o diuron isolado ($64,35 \pm 15,92$), seguido do G3 ($41,37 \pm 5,88$) e G1 ($20,18 \pm 3,82$) (Tabela 16). Para a mistura do sulfentrazone com o diuron, manteve-se a mesma ordem crescente dos K_{Fs} isolados (G2= $30,34 \pm 7,31$; G3= $17,40 \pm 3,51$; G1= $9,86 \pm 2,14$) (Tabela 16). Os solos do G2 possuem menores valores médios de pH ($6,00 \pm 0,44$), maiores teores de MO ($41,74 \pm 9,15$) e CTC ($18,07 \pm 4,07$) (Tabela 15).

Tabela 16. Médias e erros padrões dos coeficientes de sorção e percentagem de dessorção dos grupos formados pelo agrupamento para o sulfentrazone isolado e em mistura.

Grupo	Sulfentrazone				Sulfentrazone+Diuron			
	K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		Dessorção (%)		K_F ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$)		Dessorção (%)	
1	20,18	$\pm 3,82$	11,24	$\pm 3,00$	9,86	$\pm 2,14$	30,64	$\pm 5,19$
2	64,35	$\pm 15,92$	15,55	$\pm 3,29$	30,34	$\pm 7,31$	35,98	$\pm 9,78$
3	41,37	$\pm 5,88$	9,59	$\pm 1,25$	17,40	$\pm 3,51$	17,63	$\pm 3,09$

Coeficiente de sorção (K_F).

De acordo com Freitas et al. (2014), a sorção do sulfentrazone é muito influenciada pelas características físicas e químicas solo, principalmente textura, teor de MO e pH. O sulfentrazone é considerado um herbicida ácido fraco, com valor de pKa 6,56. Herbicidas com essas características podem mudar o seu estado molecular de acordo com o pH do meio.

O menor pH encontrado no G2 ($6,00 \pm 0,44$) propicia um ambiente onde o sulfentrazone permanece, predominantemente, na sua forma molecular, diminuindo a repulsão entre o herbicida e as cargas negativas do solo, o que pode ter favorecido a sua sorção (MARINHO et al., 2018). Já em condições onde o pH do solo é superior ao pKa do sulfentrazone, as moléculas tornam-se mais dissociadas e, conseqüentemente, mais disponíveis na solução do solo em virtude da repulsão entre as cargas negativas das moléculas e do solo (MUNHOZ-GARCIA et al., 2023). Esse comportamento foi observado no G1, que apresentou o maior pH entre os grupos ($6,97 \pm 0,23$) (Tabela 15) e a menor sorção ($20,18 \pm 3,82$) (Tabela 16).

A maior CTC ($18,07 \pm 4,07$) e o maior teor médio de MO ($41,74 \pm 9,15$) do G2 também podem ter contribuído para a maior sorção média do sulfentrazone isolado e em mistura desse

grupo (Tabela 15). Resultados semelhantes foram encontrados por Freitas et al. (2014). Esses autores confirmaram a importância da MO como um dos principais fatores na adsorção do sulfentrazone aos solos.

O G2 também apresentou o segundo maior valor médio de argila ($32,40 \pm 6,66$) (Tabela 15). De acordo com Prado et al. (2014), a argila é um atributo do solo com alta capacidade em adsorver moléculas orgânicas, visto que esse componente apresenta alta superfície específica, aumentando os sítios de adsorção capazes de interagir com o herbicida.

Dessa forma, é possível inferir que os solos do G2 podem diminuir a eficácia do sulfentrazone no controle de plantas daninhas. Esse efeito pode ser atribuído à presença de altos teores de MO, CTC e um valor de pH aproximado ao pKa. Tais condições favorecem a adsorção das moléculas dos herbicidas, tornando-as indisponíveis para atuar na solução dos solos (PASSOS et al., 2013).

Além de ter apresentado o maior teor médio de sorção, o G2 apresentou também o maior teor médio de dessorção para o sulfentrazone isolado ($15,55 \pm 3,29$) e em mistura ($35,98 \pm 9,78$) (Tabela 16), indicando interações menos estáveis nessas condições. A maior dessorção apresentada por esse grupo permite inferir que os mecanismos que atuam na sorção do sulfentrazone para esses solos são distintos e que a sua compreensão vai além das características físicas e químicas dos solos, dependendo também da forma de interação entre o herbicida e a superfície do adsorvente. Vivian et al. (2007) encontraram comportamento similar, indicando que a MO não deve ser considerada como único fator que afeta a dessorção de herbicidas em solos.

Os solos agrupados no G2 (S9, S10 e S14) apresentaram altos teores de K^+ e Ca^{+2} (Tabela 2). De acordo com Vivian et al. (2007), solos com altos teores de bases em sua composição tem a sua força iônica alterada, podendo interferir no processo dessortivo desses solos. Esse fenômeno ocorre porque íons como Ca^{+2} podem precipitar herbicidas através da formação de complexos Ca-herbicida (DAS CHAGAS et al., 2020). A formação desses precipitados enfraquece as forças de ligação desses compostos com os solos, facilitando assim o processo de dessorção (VIVIAN et al., 2007).

4. CONCLUSÕES

A mistura de herbicidas provocou alterações significativas na sorção e dessorção das moléculas nos solos desse estudo. O diuron apresentou maior sorção e menor dessorção na mistura, enquanto que o sulfentrazone exibiu menor sorção e maior dessorção nessas condições. O pH, CTC, MO e o teor de argila são os atributos do solo que mais influenciaram na sorção e dessorção do diuron e sulfentrazone.

REFERÊNCIAS

- ABDIPOUR, Moslem et al. Artificial neural networks and multiple linear regression as potential methods for modeling seed yield of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Industrial crops and products**, v. 127, p. 185-194, 2019.
- AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 jun. 2023.
- ALMEIDA, C. S. et al. Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. **Planta Daninha**, v. 38, 2020.
- ARCOVERDE, Sálvio Napoleão Soares et al. Qualidade física de solos em uso agrícola na região semiárida do estado da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1473-1482, 2015.
- BRAGA, D. F. et al. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, v. 34, p. 161-169, 2016.
- CALDERON, M. J. et al. Herbicide monitoring in soil, runoff waters and sediments in an olive orchard. **Science of the Total Environment**, v. 569, p. 416-422, 2016.
- CARNEIRO, G. D. O. P. et al. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379, p. 114626, 2020.
- CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Effects of a wood-based biochar on the leaching of pesticides chlorpyrifos, diuron, glyphosate and MCPA. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 28-34, 2017.
- CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7900, 2019.
- DE FREITAS, Ludmila et al. Análise multivariada na avaliação de atributos de solos com diferentes texturas cultivados com cana-de-açúcar. **Revista de Ciências Agrárias-Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 57, n. 3, p. 224-233, 2014.
- DOS SANTOS, Luiz Odonil Gomes et al. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, p. 1-11, 2019.
- DECHENE, Annika et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.
- EBATO, Munehiro; YONEBAYASHI, Koyo. Method for estimating competitive adsorption of herbicides on soils. **Journal of Pesticide Science**, v. 30, n. 3, p. 220-224, 2005.

EL-NAHHAL, Y.; ABADSA, M.; AFFIFI, S. **Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils**. *American Journal of Analytical Chemistry*, v.4, n.7, p.94-99, 2013.

EL-NAHHAL, Yasser; HAMDONA, Nisreen. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **FAOSTAT. Major commodities exporters**. Disponível em:

<https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/major_commodities_exports>. Acesso em: 14 jun. 2023.

FARENHORST, A.; BOWMAN, B. T. Competitive sorption of atrazine and metolachlor in soil. **Journal of Environmental Science & Health Part B**, v. 33, n. 6, p. 671-682, 1998.

FARENHORST, A.; PROKOPOWICH, B. The Effect of Propanil Co-application on 2, 4-D Sorption by Soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 38, n. 6, p. 713-721, 2003.

FREITAS, M. A. M. et al. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. **Planta Daninha**, v. 32, p. 385-392, 2014.

GUNDY, G. J.; DILLE, J. A. Implementing variable-rate herbicide applications based on soil physical properties in grain sorghum. **Precision Agriculture**, v. 23, n. 3, p. 768-790, 2022.

HAIR, Joseph F. et al. **Análise multivariada de dados**. Bookman editora, 2009.

INOUE, M. H. et al. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 41, n. 5, p. 605-621, 2006.

JIMÉNEZ-REYES, M.; SOLACHE-RÍOS, M. Chemical behavior of cobalt and cesium in the presence of inorganic components of a semiarid soil using water of nuclear purity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 288-293, 2016.

JIN, Xiangxiang et al. Impact of coexistence of carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 6282-6289, 2013.

KUMARI, K. G. I. D. et al. Soil properties control glyphosate sorption in soils amended with birch wood biochar. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 1-12, 2016.

LI, Miaomiao et al. Solution-processed organic tandem solar cells with power conversion efficiencies > 12%. **Nature Photonics**, v. 11, n. 2, p. 85-90, 2017.

LIU, Yihua et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

MA, Liwang et al. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. **Weed Science**, v. 41, n. 4, p. 627-633, 1993.

MARINHO, MIC et al. Comportamento de Sorção-Dessorção do Imazethapyr e do Imazapic em Seis Solos Brasileiros. **Planta Daninha**, v. 36, 2018.

MENDES, K. F. et al. Quantification of the fate of mesotrione applied alone or in a herbicide mixture in two Brazilian arable soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 8425-8435, 2017.

MUNHOZ-GARCIA, Gustavo Vinícios et al. Cover Crop Straw Interferes in the Retention and Availability of Diclosulam and Diuron in the Environment. **Agronomy**, v. 13, n. 7, p. 1725, 2023.

MUNIRA, S. et al. Auxin herbicides and pesticide mixtures in groundwater of a Canadian prairie province. **Journal of environmental quality**, v. 47, n. 6, p. 1462-1467, 2018.

NETO, Manoel Delintro de Castro et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 8, p. 646-650, 2013.

PASSOS, Ana Beatriz RJ et al. Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 1211-1215, 2015.

PEREZ, Leonardo Lombardi. **Dinâmica da mistura formulada de sulfentrazone com diuron e o herbicida diclosulam no solo e os efeitos residuais em milho, sorgo e feijão**. 2023. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PPDB. **Pesticide properties database (2023)**. Footprint: creating tools for pesticide riskassessment and management in Europe. University of Hertfordshire, England. Disponível em: < http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz_herb.htm>. Acesso em: 06 jun. 2023.

PRADO, B. et al. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232, p. 628-639, 2014.

QUESADA-PENATE, Isariel et al. Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p. 183-188, 2009.

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

SALVIANO, Alessandra Monteiro et al. Análise multivariada como ferramenta na seleção de agroecossistemas sustentáveis de cultivo de meloeiro no Semiárido. **Revista Caatinga**, v. 36, n. 3, p. 543-552, 2023.

SHAPIRO, Samuel Sanford; WILK, Martin B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591-611, 1965.

SHARIFF, M. R. Effect of co-pesticide on adsorption-desorption process on agricultural soils. **International Journal of Engineering Research and Development**, v. 1, n. 2, p. 55-69, 2012.

SILVA, CYDIANNE CAVALCANTE DA et al. SORPTION, DESORPTION, HALF-LIFE AND LEACHING OF SULFOMETURON-METHYL IN DIFFERENT SOIL CLASSES. **Revista Caatinga**, v. 35, p. 557-566, 2022.

SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

SILVA, Tatiane Severo et al. Interaction between herbicides applied in mixtures alters the conception of its environmental impact. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2022.

SINDIVEG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal**. Disponível em: < <https://sindiveg.org.br/mercado-total/>>. Acesso em: 20 JUN. 2023.

SOUZA, Matheus de Freitas et al. Adsorption mechanisms of atrazine isolated and mixed with glyphosate formulations in soil. **Plos one**, v. 15, n. 11, p. e0242350, 2020.

SPADOTTO, C. A.; HORNSBY, A. G.; GOMES, M. A. F. Sorption and leaching potential of acidic herbicides in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 40, n. 1, p. 29-37, 2005.

TAKESHITA, V. et al. Sorption-desorption isotherms of diuron alone and in a soil mixture of different physico-chemical properties. **Afr J Agr Res**, v. 14, n. 13, p. 672-679, 2019.

TEIXEIRA, Paulo César et al. **Manual de métodos de análise de solo**. 2017.

TELI, A. R., MOGRAY, M., & TABASUM, F. (2017). Kinetics and mechanistic study of hydrolysis of mono 4 chloro, 3 methyl phenyl phosphate (In acidic medium) is applicable for the environment. **The Pharma Innovation Journal**, 6(11) 611 613.

YAVARI, Saba et al. Adsorption-desorption behavior of polar imidazolinone herbicides in tropical paddy fields soils. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 104, p. 121-127, 2020.

YUE, Lin et al. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

GARCÍA-SANTILLÁN, Iván D.; PAJARES, Gonzalo. On-line crop/weed discrimination through the Mahalanobis distance from images in maize fields. **Biosystems engineering**, v. 166, p. 28-43, 2018.

VIVIAN, R. et al. Adsorção e desorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 25, p. 97-109, 2007.

GIORI, Fabrício Garcia et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

WANG, Daoyuan et al. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.

MATOS, Ana Karollyna Alves de. **Uniformidade na deposição e dinâmica de formulações de diuron e sulfentrazone em solo, palha e plantas de cana-de-açúcar**, 2018. Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Botucatu.

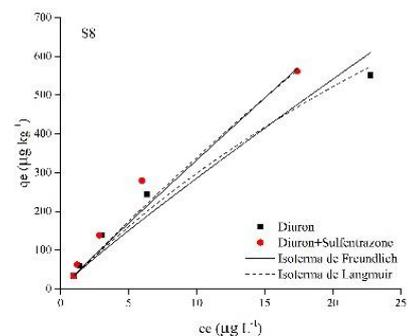
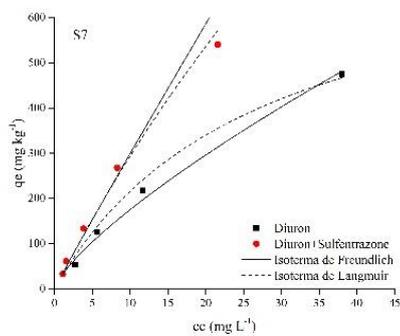
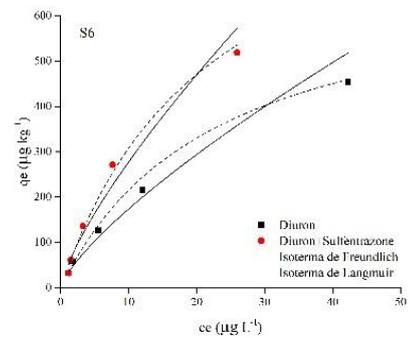
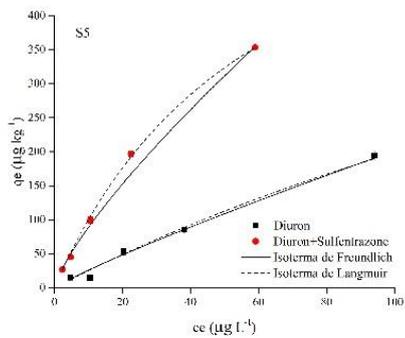
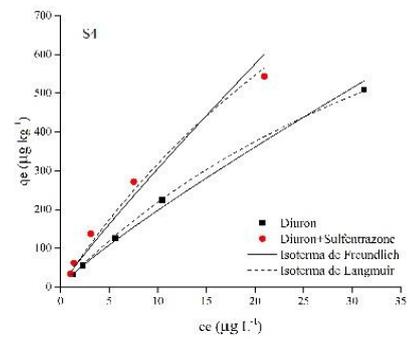
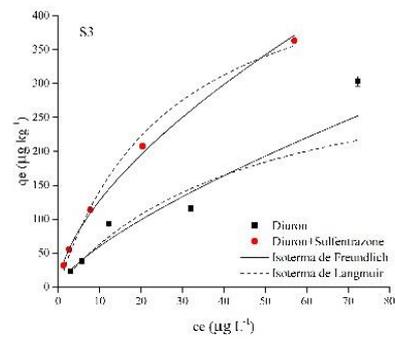
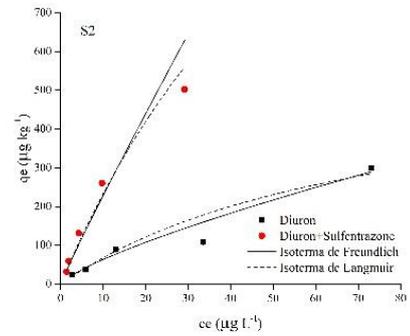
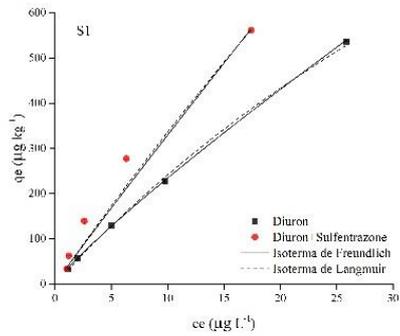
CONSIDERAÇÕES FINAIS

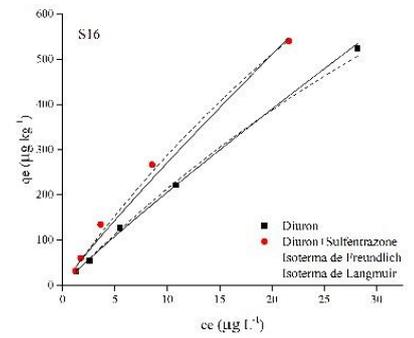
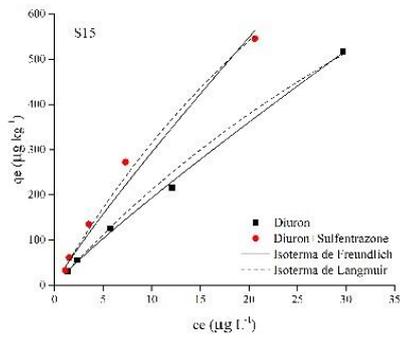
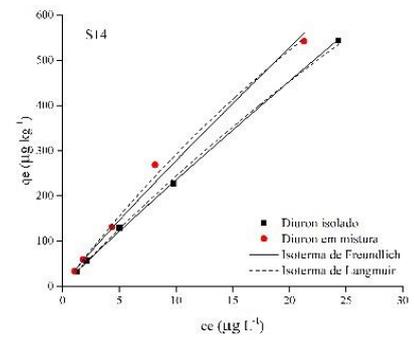
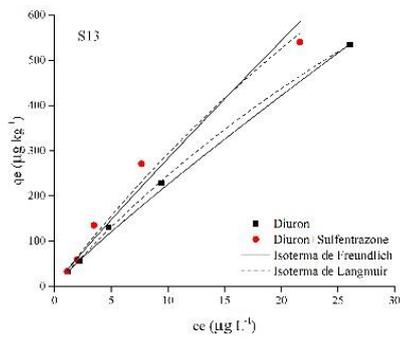
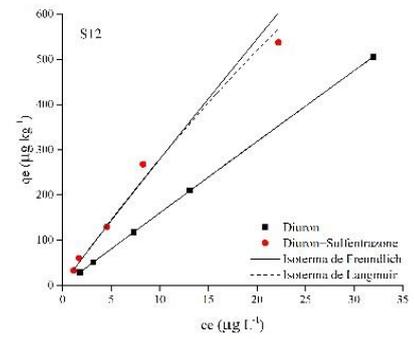
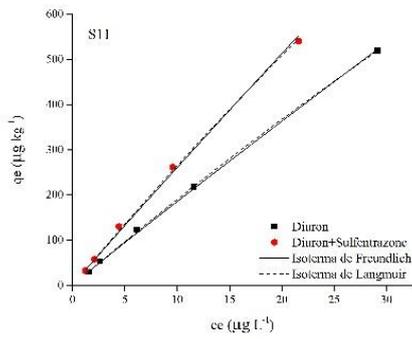
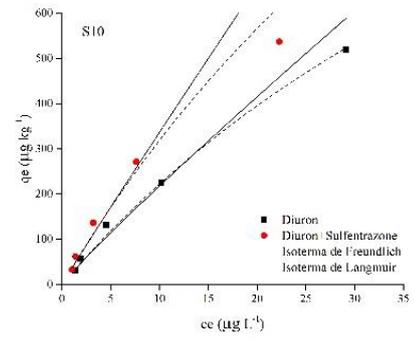
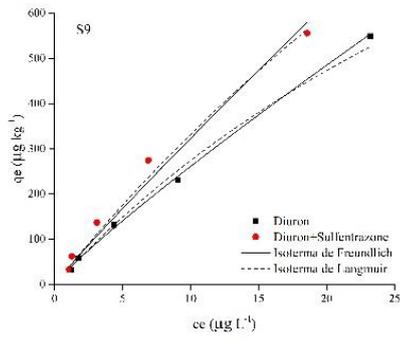
O diuron apresentou maior capacidade de adsorção e menor dessorção quando associado as moléculas de sulfentrazone. Sob essas circunstâncias, o diuron pode apresentar um maior efeito residual no controle de plantas daninhas, entretanto, pode causar intoxicação em culturas sensíveis plantadas em sucessão. O sulfentrazone apresentou uma menor sorção e maior dessorção quando analisado em mistura com o diuron, aumentando a sua disponibilidade para o controle das plantas daninhas. A sua maior permanência na solução do solo quando associada ao diuron torna suas moléculas mais sujeitas a contaminação de fontes hídricas.

As propriedades do solo pH, CTC, MO e argila podem ser utilizadas para explicar a sorção e dessorção do diuron e sulfentrazone isolados em mistura em solos de diferentes regiões brasileiras.

APÊNDICES

APÊNDICE I





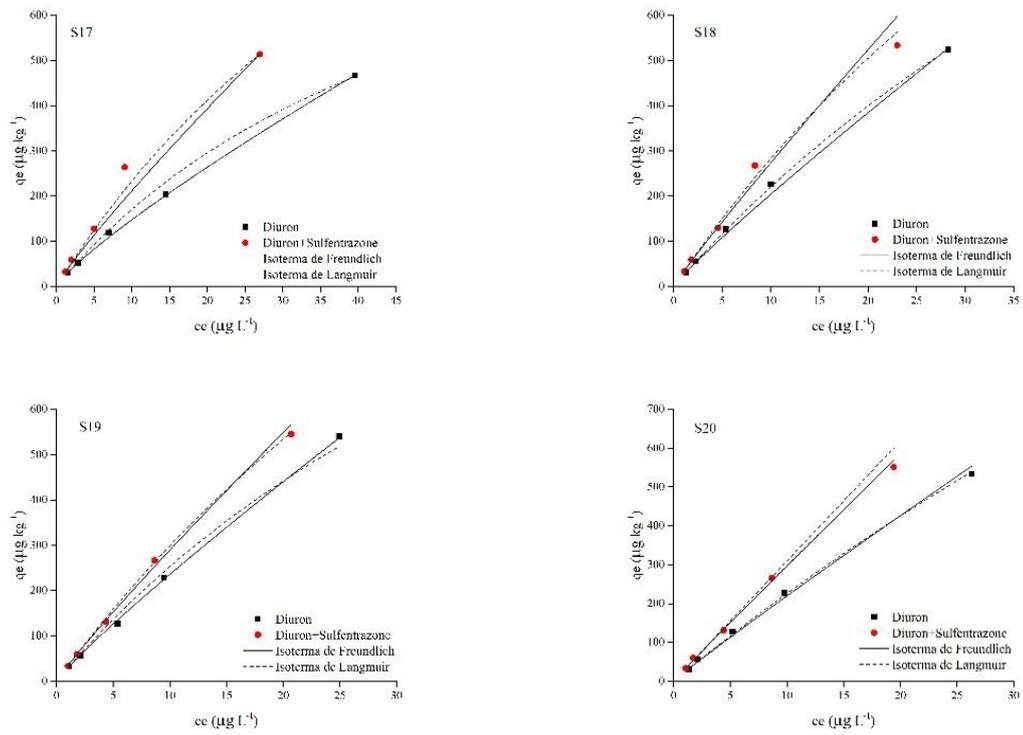
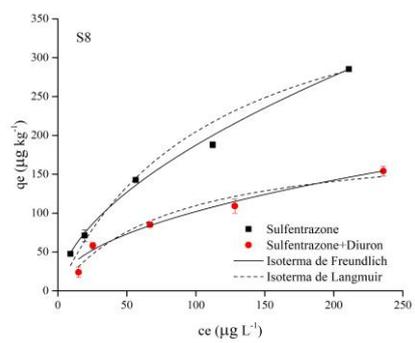
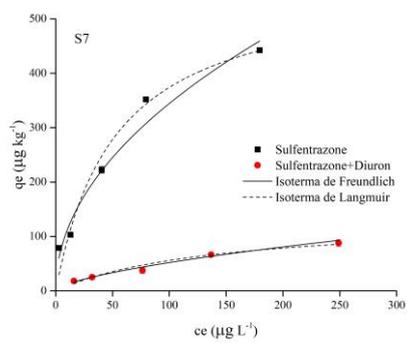
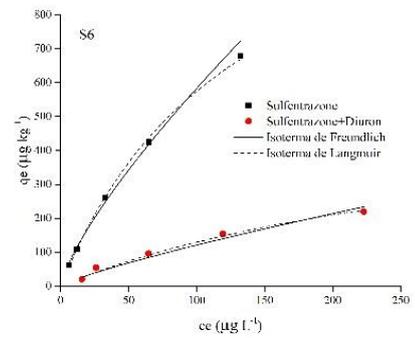
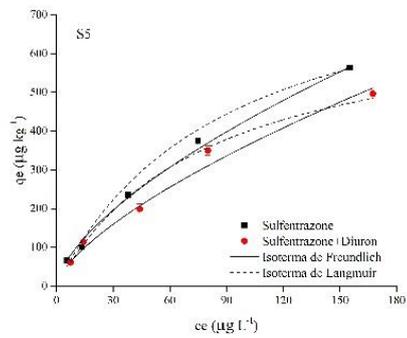
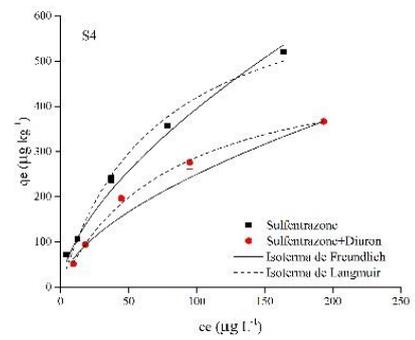
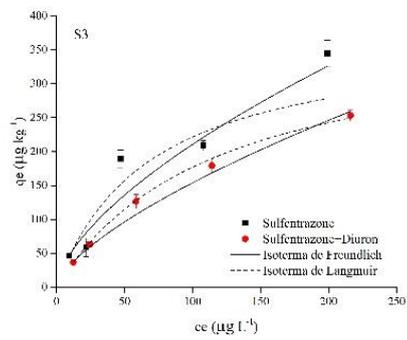
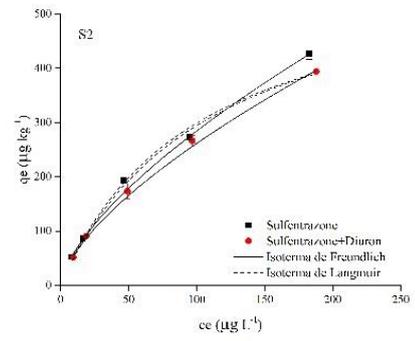
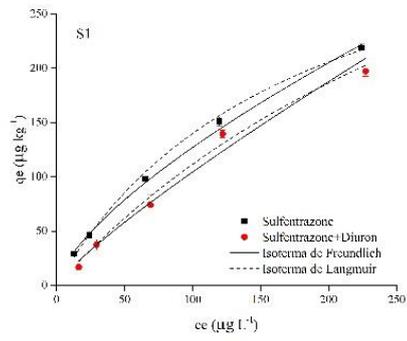
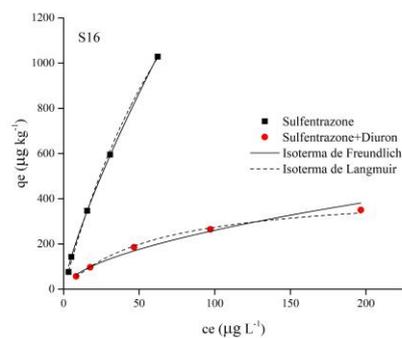
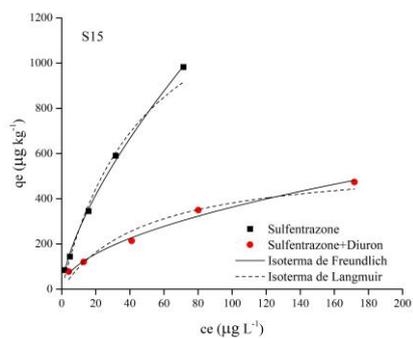
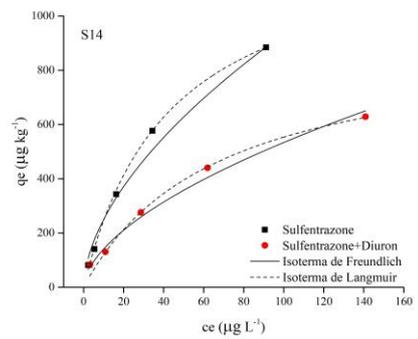
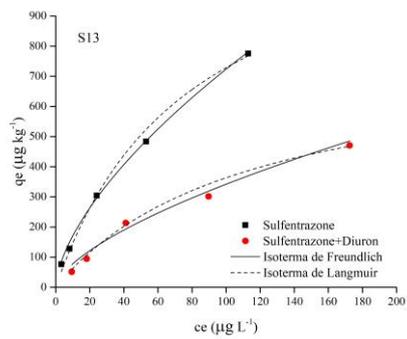
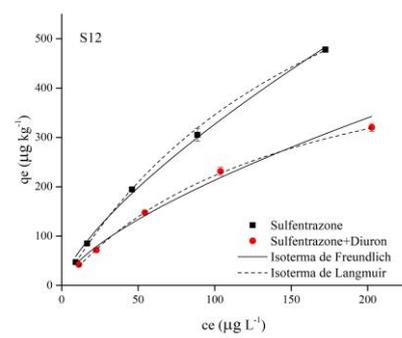
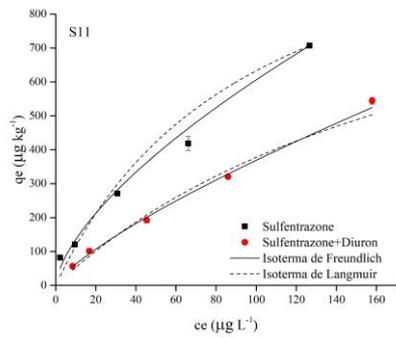
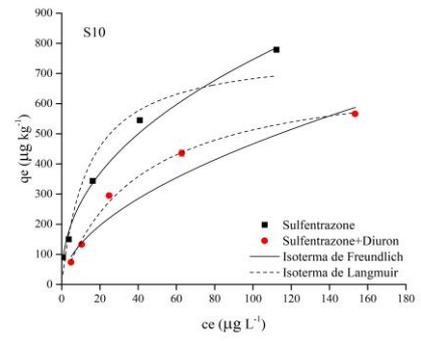
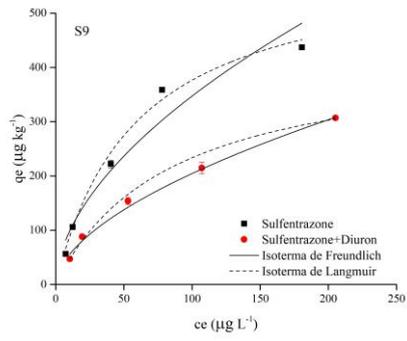


Figura A1. Isothermas de Freundlich e Langmuir para a sorção do diuron isolado e em mistura (diuron + sulfentrazone) em vinte solos de diferentes regiões brasileiras.

APÊNDICE II





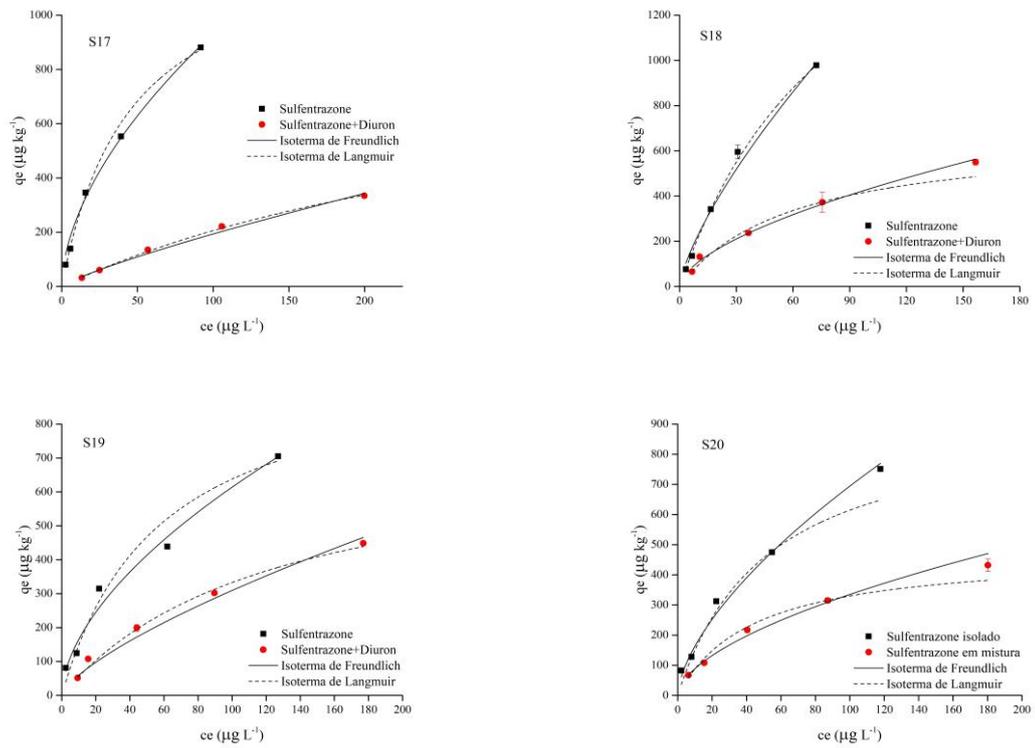


Figura AII. Isothermas de sorção de Freundlich e Langmuir para o sulfentrazone e sulfentrazone+diuron em 20 solos brasileiros