

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE MINAS GERAIS - CAMPUS SÃO JOÃO EVANGELISTA
BACHARELADO EM AGRONOMIA

Lucas Magalhães de Melo Ferreira

**AVALIAÇÃO DO EFEITO RESIDUAL DA MISTURA S-METALACHLORO +
GLIFOSATO NO SOLO AO LONGO DO TEMPO**

São João Evangelista

2024

LUCAS MAGALHÃES DE MELO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO RESIDUAL DA MISTURA S-METALACHLORO +
GLIFOSATO NO SOLO AO LONGO DO TEMPO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Agronomia, no Instituto Federal de Minas Gerais campus São João Evangelista (IFMG/SJE).

Orientador: Prof. Dr. José Roberto de Paula

Coorientador: Dr. Valdevino Pereira Silva

São João Evangelista

2024

F383a Ferreira, Lucas Magalhães de Melo.

Avaliação do efeito residual da mistura s-metalachloro + glifosato no solo ao longo do tempo/ Lucas Magalhães de Melo Ferreira – 2024.

38f.: il.

Orientador: Dr. José Roberto de Paula.

Coorientador: Dr. Valdevino Pereira Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso (bacharelado em Agronomia) – Instituto Federal Minas Gerais. *Campus* São João Evangelista, 2024.

1. Carryover. 2. Controle químico. 3. Herbicida. I. Ferreira, Lucas Magalhães de Melo. II. Instituto Federal de Minas Gerais *Campus* SJE. III. Título.

CDD 631.8

Catálogo: Esther Soares Cunha - CRB-6/MG-003372/P

LUCAS MAGALHÃES DE MELO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO RESIDUAL DA MISTURA S-METALACHLORO +
GLIFOSATO NO SOLO AO LONGO DO TEMPO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Agronomia, no Instituto Federal de Minas Gerais campus São João Evangelista (IFMG/SJE).

Aprovado em: 12 / 01 / 2024 pela banca examinadora:

Prof. Dr. José Roberto de Paula – IFMG (Orientador)

Dr. Valdevino Pereira Silva - IFMG

Prof. Dr. Ari Medeiros Braga Neto – IFMG

RESUMO

A eficiência e o destino ambiental dos herbicidas pré-emergentes aplicados no solo estão diretamente relacionadas às interações existentes entre a molécula, o solo e as condições ambientais. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito residual da mistura de S-Metalachlor + Glifosato recomendado para aplicação na pré-emergência em cultivos de eucalipto, soja e cana-de-açúcar, considerando as interações entre dose aplicada, textura de solo e profundidade. O primeiro fator foi composto pelas doses do herbicida, variando entre 0 e 150% da dose recomendada pela bula comercial de cada produto. Dois solos de texturas diferentes (argiloso e arenoso) compuseram o segundo fator do experimento. O método para determinar o período residual do herbicida foi o bioensaio. Uma análise cromatográfica aos 93 DAA foi realizada para quantificar os resíduos do herbicida. As plantas de *Sorghum vulgare* apresentaram variação na intoxicação e alocação de matéria em função do herbicida, solo e dose. Em solo arenoso, o s-metolachlor não proporcionou injúrias às plantas de *Sorghum vulgare*, independentemente da dose aplicada e profundidade. Em solo argiloso, a intoxicação aumentou com a dose da mistura de herbicidas sem ter sido observada em profundidade maior que 10 cm. O resíduo recuperado por cromatografia na camada de 0 a 20 cm de profundidade do s-metolachlor 93 DAA para 50%, 100% e 150% da dose comercial, respectivamente foi de 19,4, 31,6 e 32,9 g ha⁻¹ em solo arenoso e 73,8, 123,7 e 365,7 g ha⁻¹ para o solo argiloso.

Palavras-chaves: *Carryover*. Controle químico. Herbicida.

ABSTRACT

The efficiency and environmental fate of pre-emergent herbicides applied to the soil are directly related to the interactions between the molecule, the soil, and the environmental conditions. The objective of this study was to evaluate the residual effect of the S-Metolachlor + Glyphosate mixture recommended for pre-emergent application in eucalyptus, soybean, and sugarcane crops, considering the interactions between applied dose, soil texture, and depth. The first factor consisted of herbicide doses ranging from 0 to 150% of the recommended dose by the commercial label of each product. Two soils of different textures (clayey and sandy) comprised the second factor of the experiment. The method for determining the herbicide's residual period was bioassay. Chromatographic analysis at 93 DAA (Days After Application) was conducted to quantify herbicide residues. *Sorghum vulgare* plants showed variation in intoxication and matter allocation depending on the herbicide, soil, and dose. In sandy soil, S-metolachlor did not cause injuries to *Sorghum vulgare* plants, regardless of the applied dose and depth. In clayey soil, intoxication increased with the herbicide mixture dose without being observed at depths greater than 10 cm. The recovered residue by chromatography in the 0 to 20 cm depth layer of S-metolachlor at 93 DAA for 50%, 100%, and 150% of the commercial dose was 19.4, 31.6, and 32.9 g ha⁻¹ in sandy soil, and 73.8, 123.7, and 365.7 g ha⁻¹ for clayey soil, respectively.

Keywords: Carryover. Chemical control. Herbicide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Canteiros em solo arenoso (A) e argiloso (B) na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista do – São João Evangelista, MG.....	18
Figura 2. Valores de precipitação (mm), temperatura compensada média (°C), umidade relativa média (%)......	18
Figura 3. Aplicação de herbicida no solo arenoso (A) e no solo argiloso (B) na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista – São João Evangelista, MG.	19
Figura 4. Destaque para o sistema de irrigação na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista – São João Evangelista, MG.....	20
Figura 5. Bioensaios em casa de vegetação.....	22
Figura 6. Primeira análise de intoxicação com 3 DAA em solo arenoso (A) e solo argiloso (B).....	24
Figura 7. Segunda análise de intoxicação com 33 DAA em solo arenoso (A) e solo argiloso (B).....	25
Figura 8. Porcentagem de S-metolachlor recuperada em diferentes profundidades de solos arenoso (esquerda) e argiloso (direita), utilizando as doses de 1061,4; 2122,8 e 3184,2 g ha ⁻¹ , aos 93 DAA.	30

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Características físico-químicas do solo de cada área experimental (0-20cm). IFMG – Campus São João Evangelista, MG, 2020.....	19
Tabela 2. Tratamentos do experimento de campo, São João Evangelista, Minas Gerais, Brasil, 2020.	20
Tabela 3. Conceitos atribuídos à toxicidade de herbicidas, segundo a escala adaptada do EWRC.....	22
Tabela 4. Médias de intoxicação (%) em plantas de sorgo para diferentes doses do Sequence®, coletados em oito épocas após a aplicação, em solo arenoso e argiloso, nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.	25
Tabela 5. Médias de matéria seca (g) das plantas de sorgo para diferentes doses do Sequence®, coletados em oito épocas após a aplicação, em solo arenoso e argiloso, nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.	28
Tabela 6. Concentração total de s-metolachlor recuperada e dissipada em solos arenoso e argiloso, utilizando as doses de 1061,4; 2122,8 e 3184,2 g ha ⁻¹ aos 93 DAA.	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1. COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS	11
2.2. FATORES DE RETENÇÃO OU MOVIMENTAÇÃO DOS HERBICIDAS	11
2.3. DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS	13
2.4. EFEITO RESIDUAL DOS HERBICIDAS	14
2.5. SEQUENCE® (S-METOLACHLOR + GLYPHOSATE).....	15
3. METODOLOGIA	17
3.1. Experimento 1 em campo.....	20
3.2. Experimento 2 em campo.....	21
3.3. Experimento em casa de vegetação com sorgo	21
3.4. Características avaliadas	22
3.5. Condições cromatográficas e espectrometria de massas.....	23
3.6. Análise estatística.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5. CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais evidentes nas lavouras diz respeito à incidência de plantas espontâneas. As perdas oriundas da incidência destas podem, em casos em que não é feito controle algum, chegar a mais de 90% (EMBRAPA, 2018). Uma das formas mais eficazes de controle das plantas invasoras em uma lavoura se dá através da utilização de herbicidas (ALVINO et al., 2011), pois estes apresentam taxas mais satisfatórias de combate, na maior parte das vezes, quando comparados às outras formas de mitigação das plantas espontâneas. Entretanto, a utilização destes insumos químicos pode acarretar uma série de fatores prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano (GRISI et al., 2012; CASSAL et al., 2014), onde se destaca o efeito residual do produto no solo.

Os herbicidas têm por finalidade o controle ou eliminação de plantas indesejadas na lavoura, porém, por via de regra, eles se comportam de tal forma que, quando em contato com o solo, deixam resíduos químicos, que, com o decorrer do tempo, sustentado pelas condições edafoclimáticas, serão degradados pelo meio (INOUE et al., 2011). Porém a longevidade dessas moléculas no solo e sua interferência no ecossistema é algo preocupante.

Estes defensivos agrícolas, quando aplicados de forma negligente, tem potencial de afetar o meio ambiente através de seus resíduos químicos, contaminando o lençol freático, bem como a flora e a fauna local. Além disso, o uso indevido destes pode promover a fitotoxicidade na cultura de interesse, prejudicando o seu crescimento, quando cultivadas em sucessão (carryover) (MELO et al., 2016).

O uso indiscriminado dos herbicidas é explicado pela eficiência da utilização do controle químico, bem como a atratividade do custo e sua disponibilidade, além de ser profissionalmente desenvolvido, fazendo com que eles tenham preferência de uso quando comparados aos demais métodos de mitigação de plantas espontâneas (SILVA; SILVA, 2007).

Entretanto quando se fala sobre compostos químicos, um importante questionamento deve ser colocado: “como os resíduos oriundos da formulação do produto serão eliminados do solo, evitando, assim, qualquer tipo de contaminação?”

Dentre os fatores que influenciam na degradação das moléculas químicas constituintes dos herbicidas estão as condições de pH do solo, constituição textural e presença de matéria orgânica no mesmo, bem como os fatores climáticos (umidade, temperatura, luminosidade), além das características físicas e químicas do herbicida em questão, considerando seu comportamento no solo (FERRI & VIDAL, 2002).

Tendo em vista as pesquisas e discussões acerca dos problemas oriundos dos resíduos químicos dos herbicidas no solo, bem como seus efeitos e tempo de degradação, o presente trabalho tem como finalidade estudar os efeitos residuais do herbicida SEQUENCE®, utilizado em algumas culturas de interesse econômico, tais como, eucalipto, soja e cana-de-açúcar.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Comportamento dos herbicidas

Os herbicidas são componentes importantes para o manejo de plantas daninhas, compondo parte fundamental de um pacote tecnológico para obtenção de elevadas produtividades das culturas, principalmente em grandes áreas (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Existem, de forma geral, duas classes de herbicidas, quanto à sua forma de aplicação: ao solo e às folhas (GWYNNE & MURRAY, 1985). Seja qual for a forma utilizada, o destino final dos produtos químicos usados na agricultura será o solo. Quando o contato com o solo é estabelecido, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente, sejam eles: retenção; lixiviação, volatilização, fotodegradação, decomposição química e/ou microbiológica, escoamento superficial e absorção pelas plantas (BAILEY & WHITE, 1970).

2.2. Fatores de retenção ou movimentação dos herbicidas

O complexo fenômeno de retenção, por meio dos processos de sorção e dessorção, influencia direta ou indiretamente a magnitude dos outros fatores. A complexidade dos processos de retenção deve-se primariamente à heterogeneidade físico-química dos solos e suas inter-relações com os sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos. Portanto, um requisito básico para entender os processos de retenção é conhecer a composição do solo (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Sorção e dessorção: Sorção pode ser entendida como um conjunto de processos que incluem tanto a adsorção quanto a absorção, descrevendo a atração e a retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo.

Resumidamente, na absorção há a penetração do composto em um organismo, através da membrana celular, para então sofrer alterações, enquanto na adsorção o composto fica aderido à superfície das partículas, podendo sofrer influências da solução do solo.

Por outro lado, o retorno à solução do solo ou a liberação da substância sorvida é denominado de dessorção. Ambos os processos (adsorção e dessorção) estão, em sua maioria, interligados e em equilíbrio (HASSETT & BANWART, 1989).

A retenção refere-se à habilidade do solo de reter uma molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto para dentro como para fora de sua matriz. A retenção se constitui primariamente no processo de adsorção, mas também inclui a absorção pela matriz do solo, plantas e degradação pelos microrganismos. O processo é controlado por transformações químicas e biológicas, influenciando o transporte das moléculas orgânicas para a atmosfera, águas subterrâneas e superficiais. Desta forma, a retenção é o fator que determina a eficiência dos agroquímicos aplicados no solo (KOSKINEN & HARPER, 1990).

Já a movimentação do herbicida no solo se dá através da lixiviação e do escoamento superficial.

A lixiviação nada mais é do que o movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo juntamente com a água do solo. Para que esse processo ocorra, o herbicida deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros. A lixiviação de um herbicida tem sua intensidade oriunda das características físico-químicas que este apresenta, além das características apresentadas pelo solo e o clima do local (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Os fatores que afetam a lixiviação de determinado herbicida são: sua retenção pelos coloides do solo; pH e teor de água no solo; persistência no solo e remobilização; topografia ou declividade da área; intensidade da água da chuva ou irrigação após aplicação; manejo do solo. Quanto maior a retenção do produto pelos coloides do solo e, conseqüentemente, menor sua dessorção, menor a quantidade do produto em solução propensa à lixiviação (GEBLER & SPADOTTO, 2008).

Para a maioria dos herbicidas, especialmente os não-iônicos, o teor de matéria orgânica do solo é o constituinte que mais se correlaciona com sua adsorção e movimentação. O pH do solo apresenta efeito variável dependendo do grupo químico do herbicida. A capacidade de retenção de água do solo apresenta efeito direto na lixiviação dos herbicidas, pois reduz a adsorção das moléculas.

Quanto ao escoamento superficial, este refere-se à água que escoar sobre uma superfície, que atingiu seu ponto de saturação, somado ao material dissolvido ou em suspensão, como sólidos do solo, produtos químicos e biológicos, além de restos culturais.

Geralmente o destino do escoamento superficial é um ponto de captação de água, como um reservatório, curso d'água ou lago.

2.3. Degradação dos herbicidas

Com o conhecimento de qual compartimento ambiental o herbicida se encontra, é possível determinar quais as principais formas de degradação que este sofrerá, possibilitando uma previsão de seu comportamento (GEBLER & SPADOTTO, 2008).

Diversos são os processos químicos de degradação dos herbicidas, podendo acontecer no ar e na água (oxidação, redução, hidrólise e fotólise), no solo e organismos vivos (oxidação, redução, hidrólise e suas conjugações intermediadas por microrganismos), quais apresentam maior eficiência. Baseado nessa maior eficiência, Wolfe (1992), sugere que não haveria realmente uma degradação puramente física e química dos agrotóxicos, e, sim, mediante a ação enzimática da biota presente. Isso seria decorrência da dificuldade de separar o que é transformado biologicamente daquilo que é feito abioticamente.

Sendo assim, de acordo com Gebler e Sapadotto (2008), os fatores internos influentes na degradação dos herbicidas atuam através dos seguintes processos ou reações:

- **Fotólise:** A luz, formada por pacotes de energia denominados fótons que se movimentam na forma de ondas, pode provocar a quebra das ligações químicas entre as moléculas dos herbicidas, primariamente, por meio de reações fotoquímicas e, secundariamente, pela reação de radicais livres.
- **Volatilização:** Processo de transferência, no qual um elemento químico passa de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera, ou seja, ao passar pela mudança de estado físico durante a volatilização, o herbicida torna-se mais exposto no ambiente, contribuindo para a elevação da taxa de degradação de suas moléculas.
- **Hidrólise:** É considerado o processo físico-químico mais relevante para a degradação da maioria das espécies de agrotóxicos, uma vez que pode estar presente também como processo intermediário na biodegradação. Para agir, necessita de água, pois envolve a quebra de ligações químicas nas moléculas e sua substituição por componentes da água (H^+ e OH^-), formando novos compostos.
- **Oxirredução:** Esse processo atua principalmente nas trocas químicas a que o herbicida é submetido em reações de fotodegradação ou biodegradação, sendo catalisada pela ação da luz ou de microrganismos. Ela compreende principalmente a transferência de elétrons de para compostos ionizáveis.

- **Biodegradação:** Em solo e em água, é o processo mais importante para eliminação do resíduo de herbicida, pois, segundo Schwarzenbach et al. (1993), esses processos bioquímicos, semelhantes à reação química ou fotoquímica, alteram a estrutura do composto químico orgânico em questão, removendo, portanto, aquele componente em particular de um sistema ambiental de interesse, reduzindo a molécula inicial até seus componentes básicos, como carbono, nitrogênio e fósforo.
- **Retirada pelos restos culturais:** Essa rota de degradação envolve a retirada do herbicida do solo pelo sistema radicular das plantas, no qual irá ser transformado ou acumulado em tecidos vivos. É considerada como uma ação física, pois a degradação do produto dá-se dentro da planta, após a absorção pelo tecido vegetal.

2.4. Efeito residual dos herbicidas

As propriedades físico-químicas dos herbicidas devem ser estudadas e bem direcionadas de forma a selecionar produtos mais eficientes para cada situação. O efeito residual é uma característica desejada em todos os herbicidas pré-emergentes: períodos maiores de efeito residual resultam em períodos maiores de controle das plantas daninhas (MANCUSE & NEGRISOLI, 2011).

Alguns herbicidas, de acordo com as características físico-químicas, se mantêm no solo por longos períodos, impedindo a germinação de sementes por mais tempo e reduzindo o custo operacional através da redução do número de aplicações (PROCÓPIO et al., 2009; DAN et al., 2011). Entretanto, os resíduos dos herbicidas podem permanecer no solo após a colheita, o que afetará negativamente as culturas subsequentes, através do fenômeno denominado de efeito residual negativo ou carryover (DAN et al., 2010).

Este fenômeno é caracterizado pela presença de injúrias, além da redução de produtividade nas culturas implantadas em rotação ou sucessão a cultivos que foram empregados os herbicidas.

Além do efeito do carryover em culturas subsequentes, possíveis problemas ocasionados pelo excesso de resíduos químicos no solo são: a morte de organismos não-alvo e a contaminação dos lençóis freáticos pela lixiviação das moléculas de herbicidas no perfil dos solos (Santos et al., 2015).

Faz-se, portanto, de crucial importância a análise do efeito residual dos herbicidas no solo visando mitigar os possíveis impactos relacionados aos despojos oriundos das moléculas químicas no meio ambiente e na lavoura.

2.5. SEQUENCE® (S-metolachlor + Glyphosate)

2.5.1 S-metolachlor

O herbicida S-metolachlor é um composto não-ionizável, que pertence ao grupo químico das acetamidas. É aplicado, em pré-emergência ou pré-plantio incorporado, para controle de algumas monocotiledôneas e dicotiledôneas, atuando como inibidor da parte aérea das plantas, de forma seletiva para as culturas do milho e soja (Ahrens, 1994; Vidal & Fleck, 2001). O produto formulado DUAL® é formado por dois isômeros R e dois S de metolachlor, que estão presentes em proporções semelhantes no herbicida. Os isômeros S apresentam maior atividade herbicida do que os isômeros R (Moser et al., 1982). Com o conhecimento dessa propriedade, foi desenvolvido novo sistema catalítico, que produziu uma formulação enriquecida (>80%) com os isômeros S, a qual foi denominada S-metolachlor, originando o produto formulado DUAL GOLD® (Blaser & Spindler, 1997; Spindler et al., 1998). Estudos demonstram similaridade entre metolachlor e S-metolachlor quanto ao seu comportamento no ambiente (O'Connell et al., 1998).

Há grande variabilidade no tempo de permanência do S-metolachlor no solo. Estudos realizados em laboratório mostraram que a meia-vida do S-metolachlor no solo varia entre 6 e 100 dias, dependendo das condições em que a pesquisa é realizada (O'Connell et al., 1998; Dinelli et al., 2000; Seybold et al., 2001; Mersie et al., 2004; Accinelli et al., 2005; Ma et al., 2006). Sob condições de campo, trabalhos evidenciaram que a meia-vida do metolachlor varia entre 8 e 85 dias (Burgard et al., 1993; O'Connell et al., 1998; Dinelli et al., 2000; Laabs et al., 2002). Contudo, essas determinações ocorreram sem a presença do herbicida dessecante.

2.5.2 Glyphosate

Segundo Gazziero e Galli (2014), o glyphosate é uma das moléculas mais estudadas e mais eficientes entre os herbicidas já introduzidos no mercado para controle de plantas daninhas, e que, por isso, seu uso continua em expansão em todas as principais áreas agrícolas do mundo. Trata-se de um inibidor da atividade da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS), a qual é catalisadora das reações de síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano. Influencia também outros processos, como a inibição da síntese de clorofila, estimula a produção de etileno, reduz a síntese de proteínas e o aumento da concentração do ácido indol-acético (IAA), prejudiciais ao crescimento e sobrevivência da planta (COLE, 1985; RODRIGUES, 1994; RODRIGUES & ALMEIDA, 2011). Sua

degradação ocorre por microrganismos de solo e água através de processos aeróbicos e anaeróbicos, que o decompõem a compostos naturais. Uma característica importante do glyphosate é sua capacidade de ser adsorvido fortemente' pelas partículas de solo e permanecer inativo até sua completa degradação.

Devido as suas propriedades físico-químicas específicas, o glifosato é imóvel ou ligeiramente móvel no solo (MANY & BARRIUSO, 2005). O glifosato, na maioria dos solos, é essencialmente imóvel, mas a mobilidade varia conforme o pH do solo. O ácido aminometilfosfônico (AMPA) se decompõe rapidamente, e resulta na lixiviação de quantidades mínimas nos solos (SOLOMON & THOMPSON, 2003).

A persistência do glifosato no solo varia substancialmente. Quando a molécula de um herbicida chega ao solo, pode sofrer os processos de degradação e/ou adsorção. Segundo Locke et al. (2009), a fotodegradação e degradação química não são significativas na dissipação de glifosato em solos. O glifosato no solo apresenta alta capacidade de adsorção e devido a isto, muitos são os estudos que tentam explicar os mecanismos de ligação entre glifosato e solo (TONI et al., 2006). Os mecanismos mais comuns são a troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio e as pontes de hidrogênio formadas entre o glifosato e as substâncias húmicas presentes no solo (FENG & THOMPSON, 1990). O glifosato é grandemente adsorvido ao solo por ligar-se a silicatos, óxidos, materiais não cristalinos ou matéria orgânica (VEIGA et al., 2001).

O glifosato é fortemente adsorvido pela maioria dos solos, fenômeno esse que ocorre rapidamente, nas primeiras quatro horas após a aplicação (FRANZ et al., 1997). A adsorção reduz a concentração dos herbicidas na fração solubilizada do solo, removendo parte de sua ação potencial. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, na aceleração da velocidade de degradação química ou, simplesmente, devido ao retardamento do movimento de lixiviação (TONI et al., 2006).

Uma vez adsorvido, o glifosato pode ficar como resíduo ligado permanecendo no ambiente até sua completa mineralização, que pode durar dias ou meses, dependendo das características do solo (textura, pH, conteúdo de carbono orgânico, entre outras) (Toni et al., 2006), mas a adsorção pode ser reversível apresentando atividade residual para algumas espécies como *Agrostis tenuis*, *Medicago sativa*, *Trifolium pratense* (SALAZAR & APPLIEDY, 1982; VEIGA et al., 2001).

A meia-vida do glifosato no solo varia de menos de uma semana até alguns meses, dependendo dos teores de argila e matéria orgânica e do nível de atividade microbiana (TONI

et al., 2006). Já Wauchope et al. (1992), relatam que a meia-vida pode chegar a 174 dias. Enquanto Giesy et al. (2000), relatam que a meia-vida do glifosato em solo varia de dois a 197 dias e o AMPA (ácido aminometilfosfônico), de 76 a 240 dias. O AMPA é o produto da biodegradação do glifosato em sistemas naturais antes da mineralização final e a quebra do produto em complexos fosfonados (BARJA & AFONSO, 2005). Em outro estudo do destino do glifosato nos solos, este demonstrou uma dissipação rápida, que ocorreu na quase totalidade, um mês depois da aplicação (VEIGA et al., 2001).

Outro fator importante que determina a presença deste produto no solo é a atividade microbiana. As taxas de metabolismo do glifosato podem variar consideravelmente entre diferentes solos, que podem ser relacionados com o nível de atividade microbológica (FRANZ et al., 1997).

Os microorganismos são os principais responsáveis pela degradação do glifosato (MATTOS et al., 2002). Aproximadamente 50% da molécula original metabolizada em 28 dias chegando a 90% em 90 dias (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). Por essa razão, metabólitos ou produtos da degradação do herbicida têm sido identificados. O primeiro metabólito da degradação do glifosato no solo é o AMPA, sendo formado pela ação microbiana (FRANZ et al., 1997, MATTOS et al., 2002).

A degradação do glifosato no solo é muito rápida e realizada por grande variedade de microrganismos que usam o produto como fonte de energia, fósforo, nitrogênio e carbono, por meio de duas rotas catabólicas, produzindo o AMPA como o principal metabólito, e sarcosina como metabólito intermediário na rota alternativa (DICK & QUINN, 1995). O AMPA por sua vez é degradado em dióxido de carbono e amônia (RUEPPEL et al., 1977).

3. METODOLOGIA

Foram conduzidos dois experimentos em campo (experimento 1: solo arenoso; experimento 2: solo argiloso) (Figura 1) e quatro experimentos em casa de vegetação, todos no Instituto Federal de Minas Gerais – IFMG – *Campus* São João Evangelista – MG.

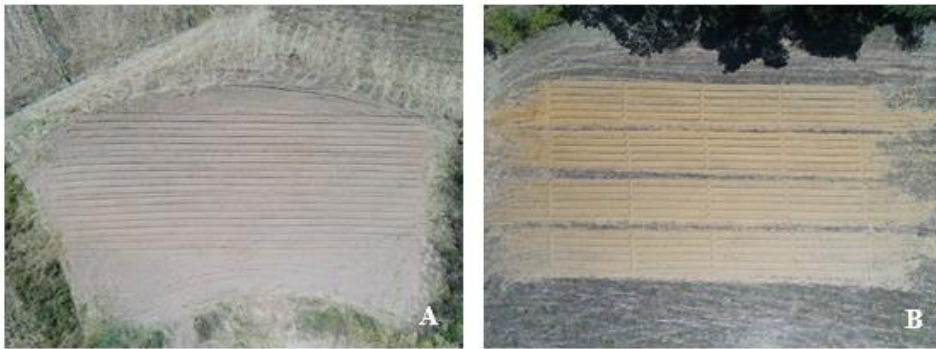


Figura 1. Canteiros em solo arenoso (A) e argiloso (B) na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista do – São João Evangelista, MG.

As áreas do experimento estão localizadas no município de São João Evangelista, leste de Minas que possui as seguintes coordenadas geográficas (latitude: $-18^{\circ} 32' 52''$; longitude: $-42^{\circ} 45' 48''$ e altitude: 690 m. As condições climáticas durante a execução dos experimentos são mostradas na Figura 2.

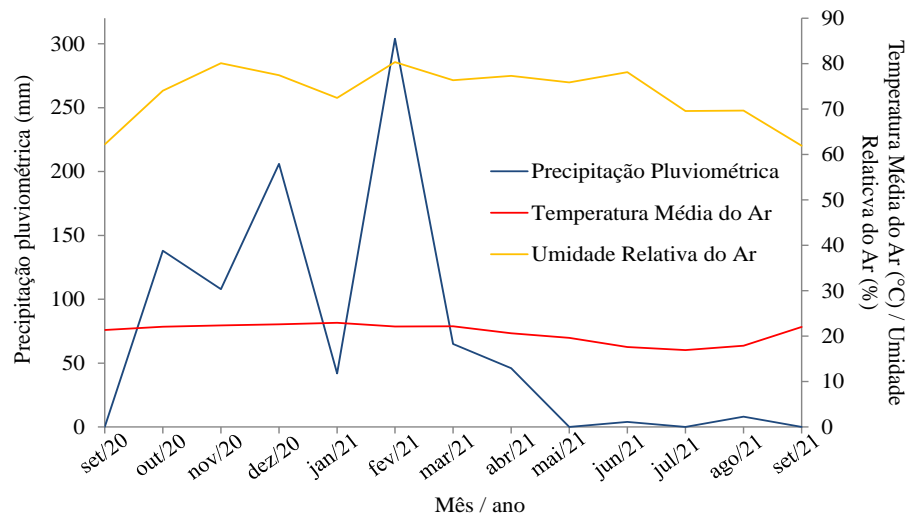


Figura 2. Valores de precipitação (mm), temperatura compensada média (°C), umidade relativa média (%).

Fonte: INMET – Estação Operante: Guanhães – MG. Período dos dados: 20/09/2020 a 20/09/2022.

Os experimentos de campo foram conduzidos em uma área experimental cujo solo é do tipo Latossolo Vermelho Amarelo. Os experimentos em ambiente protegido (casa de vegetação) foram conduzidos em um viveiro de mudas, em vasos com capacidade para 0,2 dm³.

A área apresenta topografia levemente ondulada. As características físico-químicas do solo trabalhado estão representadas na tabela 1. As densidades médias aparentes dos solos das áreas arenosas e argilosas na camada de 0 a 20 cm foram respectivamente de $1,32 \text{ g cm}^{-3}$ e de $1,13 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela 1. Características físico-químicas do solo de cada área experimental (0-20cm). IFMG – Campus São João Evangelista, MG, 2020.

Textura	Análise granulométrica (%)			pH ¹ H ₂ O	M.O ² dag Kg ⁻¹	CTC (T) ³ Cmol _c dm ⁻³	V ⁴ %
	Argila	Silte	Areia				
1 – Arenosa	14,4	26,6	63,0	5,31	1,41	4,35	50,7
2 – Argilosa	62,8	27,2	10,0	5,88	1,41	5,19	67,9

1= pH em água; 2 = Matéria Orgânica; 3 = Capacidade de troca catiônica pH 7,0; 4 = Índice de saturação de bases

Para ambos os experimentos em campo (1 e 2) utilizaram-se as mesmas metodologias estatísticas de representação: Após o preparo do solo (aração e gradagem), efetuou-se o encanteiramento da área. Cada canteiro apresentou as seguintes dimensões: 0,7 m de largura por 10 metros de comprimento.

Os experimentos 1 e 2, respectivamente, com solo arenoso e argiloso, foram conduzidos em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial 4 x 2, sendo o fator 1, 4 doses e fator 2 duas profundidades e 4 repetições, totalizando 32 parcelas. Cada parcela apresentando área útil correspondente de 7 m^2 , e a área total de 224 m^2 na superfície.

As metodologias para a aplicação dos herbicidas, bem como a de coleta, foram iguais para os dois experimentos realizados em campo, consistindo em: Aplicação do herbicida auxiliada por um pulverizador costal elétrico provido de barra de pulverização contendo um bico tipo leque Teejet 110.02 e com volume de aplicação de 200 L ha^{-1} . A dose zero, ou seja, testemunha, não recebeu nenhum tipo de tratamento. Após a aplicação do herbicida todas as parcelas receberam, a lanço, sementes de braquiária brizanta e capim amargoso.



Figura 3. Aplicação de herbicida no solo arenoso (A) e no solo argiloso (B) na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista – São João Evangelista, MG.

Antes da aplicação dos herbicidas, houve necessidade de irrigação da área, pois o solo estava muito seco devido o longo período de estiagem. A irrigação teve o objetivo de aumentar a umidade do solo além de estimular a germinação do banco de sementes (Figura 3).



Figura 4. Destaque para o sistema de irrigação na área experimental do IFMG Campus de São João Evangelista – São João Evangelista, MG.

Três dias após a aplicação dos herbicidas, coletou-se parcelas de solo nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm, em cada parcela do experimento. Este procedimento, de coleta do solo, nas parcelas, seguiu sendo repetido em intervalos de 30 dias. O solo coletado foi levado à casa de vegetação, peneirado, e semeado com sementes de sorgo (cultura bioindicadora), em bioensaios para que fossem testados possíveis resíduos dos herbicidas no solo ao longo do tempo.

Ambos os experimentos de campo, Experimentos 1 e 2, foram tratados com a mesma metodologia e concentração de aplicação que estão expressos na tabela 3.

Tabela 2. Tratamentos do experimento de campo, São João Evangelista, Minas Gerais, Brasil, 2020.

Trat.	Princípio ativo dos herbicidas	Nome Comercial	Dose	
			Produto comercial (L ha ⁻¹)	Princípio ativo (g ha ⁻¹)
T1			0	0
T2	s-metolachlor+	Sequence	3	1061,4+797,1
T3	N-Phosphonomethyl Glicine		6	2122,8+1594,2
T4			9	3184,2+2391,3

3.1.Experimento 1 em campo

A área selecionada para instalação do experimento foi cultivada anteriormente com a cultura de mandioca. A mandioca foi colhida e os restos culturais retirados da área, antes da aração e gradagem, para o preparo do solo.

3.2.Experimento 2 em campo

A área selecionada para instalação do experimento 2, foi cultivada anteriormente com milho para silagem. O milho foi colhido, restando pouco material orgânico para ser incorporado no momento da aração e gradagem, durante o preparo do solo para a aplicação do herbicida.

3.3.Experimento em casa de vegetação com sorgo

Três dias após a aplicação dos herbicidas, deu-se início à coleta de amostras de solo para avaliar o efeito residual por meio de bioensaios. Essas amostragens ocorreram em oito momentos distintos (3; 33; 63; 93; 123; 153; 213; 273 dias após a aplicação - DAA). A coleta foi realizada em duas profundidades, de 0 a 10 cm e de 10 a 20 cm, em cada parcela experimental. Utilizou-se uma enxada e um gabarito marcado com as referências de 0 a 10 cm e de 10 a 20 cm para orientar o processo. Cada amostra, suficiente para preencher três vasos de 200 cm³, foi retirada na superfície de cada parcela experimental, nas profundidades mencionadas no gabarito. As amostras, totalizando de 800 a 1000 g, foram desagregadas, peneiradas com uma malha de 6 mm, homogeneizadas e armazenadas em sacos plásticos identificados.

A primeira coleta foi realizada em setembro de 2020, três dias após a aplicação dos herbicidas, e as subsequentes ocorreram a cada 30 dias, contanto que houvesse precipitação suficiente para garantir a eficácia dos herbicidas em questão.

Do solo proveniente dos sacos plásticos identificados dos experimentos de campo, de acordo com as parcelas experimentais e nas profundidades de 0 a 10 cm e de 10 a 20 cm, foram utilizados 600 cm³ para preencher três vasos com capacidade de 200 cm³ cada, destinados aos bioensaios (Figura 3). Após o preenchimento dos vasos, quatro sementes de sorgo (*Sorghum vulgare*) foram semeadas em cada vaso. Os vasos foram irrigados diariamente por microaspersão, conforme necessário, para manter a umidade propícia ao desenvolvimento das plantas bioindicadoras cultivadas. Sete dias após a germinação do sorgo, realizou-se um desbaste, mantendo apenas três plantas por vaso, e foi efetuado o controle manual de plantas daninhas ao longo dos 21 dias de cultivo



Figura 5. Bioensaios em casa de vegetação.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em arranjo fatorial 2 x 4 sendo fator 1, duas profundidades de coleta e fator 2, quatro doses, tendo sido realizadas 4 coletas com 4 repetições, sendo 3 vasos por parcela experimental, totalizando 96 vasos por coleta para cada tipo de solo. Os vasos foram dispostos aleatoriamente sobre uma bancada de 1 metro de largura por três metros de comprimento e altura de 1 metro.

3.4. Características avaliadas

Os possíveis sintomas visuais de toxicidade avaliados, nas plantas de sorgo, aos 7 e 20 dias após a emergência (DAE) das plantas, seguindo a escala adaptada do EWRC (European Weed Research Council) (Tabela 3).

Tabela 3. Conceitos atribuídos à toxicidade de herbicidas, segundo a escala adaptada do EWRC

Toxicidade (%)	Interpretação
0 – 10	Nulo
11 – 20	Muito leve
21 – 30	Leve
31 – 60	Moderado
61 – 70	Forte
71 – 90	Muito forte
91 – 100	Morte

Fonte: FRANS (1972).

A determinação da matéria seca da parte aérea foi realizada aos 21 DAE, para tanto, as plantas foram coletadas e colocadas em estufa de ventilação forçada a $65 \pm 2^\circ\text{C}$ por 72 horas.

3.5. Condições cromatográficas e espectrometria de massas

A quantificação do herbicida S-metolachlor foi realizada utilizando Cromatografia Líquida de Ultra Performance (UHPLC) Nexera X2 da Shimadzu, equipado com duas bombas LC-30AD, um desgaseificador DGU-20A5R, um autoamostrador Sil-30AC, um forno de coluna CTO-30AC e um controlador CBM-20A. A separação ocorreu em uma coluna Restek Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 μm . As condições cromatográficas incluíram um fluxo de 0,20 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 μL e temperaturas do amostrador e do forno da coluna de 15 e 40 °C, respectivamente.

A fase móvel consistiu em água grau HPLC com 0,1% de ácido fórmico como fase A e acetonitrila grau HPLC como fase B. A eluição ocorreu de forma isocrática, com um fluxo de 65% de fase B. O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040, também da Shimadzu, com fonte de ionização por eletrospray (ESI), foi operado nos modos de ionização positivo e negativo.

Essas condições cromatográficas específicas proporcionaram uma separação eficaz do S-metolachlor e permitiram a sua quantificação por meio de técnicas de espectrometria de massa.

3.6. Análise estatística

As avaliações visuais dos eventuais sintomas de toxidez ao herbicida nas plantas de sorgo foram analisadas utilizando-se estatística quantitativa (Tabela 5).

Os resultados obtidos da matéria seca da parte aérea das plantas de sorgo sobreviventes coletadas nos bioensaios foram submetidos à análise variância de cada tratamento, utilizando o teste F a 5% de probabilidade. As variáveis que apresentaram efeito significativo pela ANOVA foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Fitotoxicidade

As médias de efeitos tóxicos, conforme os critérios estabelecidos para a toxicidade de herbicidas (Tabela 3), revelam que as plantas de sorgo (*Sorghum vulgare*) cultivadas em solos contaminados pela combinação de herbicidas s-metolachlor + glyphosate (Sequence®) apresentaram variações de toxicidade entre solos com texturas contrastantes, diferentes profundidades e doses aplicadas (Tabela 4).

A associação de princípios ativos, s-metolachlor + glyphosate, aplicada em solos arenosos e argilosos, resultou em toxicidade nas plantas de sorgo, com doses de 3L (1061,4+797,1 g ha⁻¹), 6L (2122,8+1594,2 g ha⁻¹) e 9L (3184,2+2391,3 g ha⁻¹), observada somente nas duas primeiras coletas, aos 3 e 33 dias após a aplicação (DAA), na camada superficial do solo de 0 a 10 cm. Nas plantas indicadoras cultivadas em solos provenientes da camada de 10 a 20 cm de profundidade, não se registrou qualquer intoxicação, tanto para o solo argiloso quanto para o arenoso (Figuras 6 e 7).

Neste estudo, observa-se que os efeitos residuais do S-metolachlor misturado com Glifosato foram detectados até a avaliação de 33 DAA, tanto em solos arenosos quanto argilosos. O teor de umidade do solo pode ter influenciado na degradação e volatilização desse herbicida, dado que a precipitação acumulada nos meses de outubro e novembro atingiu 246 mm. Um estudo conduzido ao longo de três anos consecutivos demonstrou que as perdas por volatilização do s-metolachlor aumentaram significativamente na superfície do solo com o aumento do teor de umidade (GISH et al., 2009).



Figura 6. Primeira análise de intoxicação com 3 DAA em solo arenoso (A) e solo argiloso (B)

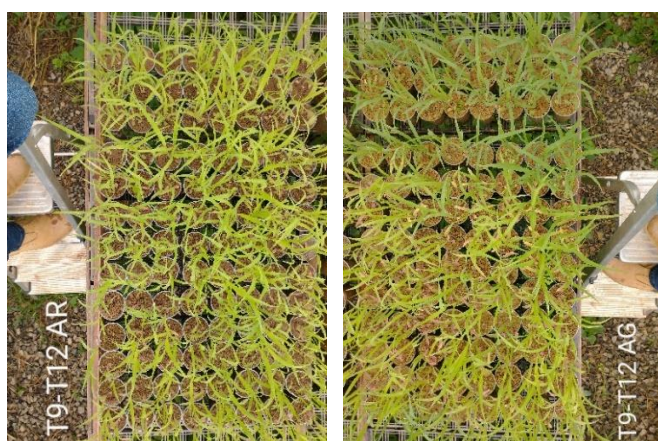


Figura 7. Segunda análise de intoxicação com 33 DAA em solo arenoso (A) e solo argiloso (B)

Tabela 4. Médias de intoxicação (%) em plantas de sorgo para diferentes doses do Sequence®, coletados em oito épocas após a aplicação, em solo arenoso e argiloso, nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.

Dose (L ha ⁻¹)	Dias Após Aplicação (DAA)							
	3	33	63	93	123	153	213	273
----- Arenoso - Profundidade 0-10cm -----								
0	0,00 d	0,00 c	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
3	16,00 c	30,75 b	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
6	38,50 b	53,50 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
9	81,00 a	68,50 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
----- Arenoso - Profundidade 10-20cm -----								
0	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
3	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
6	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
9	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
----- Argiloso - Profundidade 0-10cm -----								
0	0,00 c	0,00 b	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
3	58,50 b	66,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
6	76,00 a	61,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
9	71,00 a	68,50 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
----- Argiloso - Profundidade 10-20cm -----								
0	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
3	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
6	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-
9	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a	-	-	-	-

Médias seguidas pela mesma letra não se diferenciam pelo teste Tukey ao nível de significância de 5% probabilidade.

O índice de precipitação apresenta uma correlação positiva com o potencial de lixiviação do s-metolachlor. Conforme indicado por Inoue et al. (2010), resíduos de s-metolachlor foram identificados até 15 cm de profundidade, resultado da lixiviação, quando a

precipitação foi de 60 mm. Em contraste, a lixiviação do herbicida ultrapassou os 20 cm de profundidade com um aumento para 80 mm de precipitação. Além disso, o intervalo entre a aplicação de s-metolachlor e a ocorrência de chuvas ou irrigação teve um impacto direto na lixiviação do herbicida. Observou-se uma tendência de deslocamento do herbicida para camadas mais profundas do solo quando as chuvas ocorreram imediatamente após a aplicação. Em eventos de chuva logo após a aplicação do herbicida, pode não haver tempo suficiente para que o herbicida atinja o equilíbrio de adsorção com o solo (PROCÓPIO et al., 2001).

Fatores que influenciam o destino do metolachloro em solos, como teor de argila e matéria orgânica (CRISANTO et al., 1995; WEBER et al., 2004), ou fatores climáticos, como precipitação e sua taxa após a aplicação (PETER; WEBER, 1985; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 1995), são conhecidos há muito tempo. Essa informação é válida para o enantiômero S-metolachloro, que possui uma estrutura química semelhante (CASSIGNEUL et al., 2018). A adsorção de S-metolachloro é moderada e favorecida principalmente pela matéria orgânica do solo (ALLETTO et al., 2010; CAÑERO et al., 2015; CWIELAG-PIASECKA et al., 2018; SIDOLI et al., 2020). No entanto, o baixo teor de matéria orgânica em muitos solos agrícolas, junto com outros fatores, aumenta o risco de mobilidade descendente do herbicida e contaminação das águas subterrâneas (GHOSH et al., 2016). A correção do solo é sugerida para reduzir essa mobilidade em solos agrícolas, especialmente em áreas irrigadas com uso frequente de S-metolachloro na Espanha e na UE (EUROSTAT, 2007).

Os teores de matéria orgânica (1,41 dag kg⁻¹) nos solos utilizados nesta pesquisa são considerados baixos (Tabela 1). Essas quantidades de matéria orgânica, juntamente com outros fatores, resultaram em um comportamento que culminou na ausência de intoxicação nas plantas bioindicadoras a partir dos 63 DAA. Embora a matéria orgânica seja crucial para controlar a adsorção de herbicidas no solo, diversos fatores, como pH e teor de argila, influenciam o comportamento do herbicida no solo (VILLAVERDE et al., 2008). Estudos indicam que solos arenosos, geralmente com menor capacidade de sorção, permitem que os herbicidas se movam pelo perfil do solo (KRAUSS; WILCKE, 2002), causando mais contaminação, enquanto solos argilosos, menos permeáveis, retêm mais herbicidas, evitando maiores taxas de lixiviação (ALAMGIR, 2016; RENAUD et al., 2004).

Considerando a influência do pH do solo na absorção de pesticidas, observa-se que o solo arenoso possui um pH ligeiramente menor do que o solo argiloso, 5,31 e 5,88, respectivamente. Mesmo sendo solos com diferentes texturas, essa diferença nos níveis de pH

pode ter influenciado na sorção ou lixiviação do s-metolachlor, contribuindo para reduzir as injúrias nas plantas bioindicadoras a partir dos 63 DAA. Conforme destacado por vários autores (BARRIUSO; CALVET, 1992; BARRIUSO et al., 1992; GRAY et al., 1997), em geral, a sorção aumenta com a diminuição do pH do solo, favorecendo a adsorção de pesticidas apolares devido às modificações nas cargas dos pesticidas polares ou iônicos e nas cargas variáveis dos constituintes do solo.

Após a avaliação das injúrias nas plantas bioindicadoras, conclui-se que a presença do herbicida dessecante n-(phosphonomethyl) glicine (glyphosate) associado ao s-metolachlor não resultou em aumento do efeito residual. Assim, nas condições ambientais deste estudo (Figura 1), pode-se considerar que, após o período de 63 DAA, o solo contaminado pela associação de herbicidas s-metolachlor + glyphosate não afetaria culturas sensíveis, como o sorgo.

As associações do s-metolachlor com outros herbicidas reduziram a persistência do s-metolachlor. A meia-vida do s-metolachlor foi de 34 e 28 dias quando o herbicida foi aplicado com paraquat e glyphosate, respectivamente. O glyphosate contribuiu para a degradação do s-metolachlor, pois os microorganismos utilizaram o glyphosate como fonte de energia, estimulando sua biomassa e atividade (NUNES; VIDAL, 2008).

Diversos estudos laboratoriais indicaram que a meia-vida do s-metolachlor no solo varia entre 6 e 100 dias, dependendo das condições climáticas, temperatura e tipos de solos utilizados nas pesquisas (ACCINELLI et al., 2006; DINELLI et al., 2000; MA et al., 2006; MERSIE et al., 2004; O'CONNELL et al., 1998; SEYBOLD et al., 2001). Essa variabilidade no tempo de permanência do s-metolachlor no solo abrange desde um período muito curto, como 6 dias, até um período mais longo de 100 dias.

4.2. Matéria Seca

A tabela 5 demonstra a variação na matéria seca da parte aérea das plantas de sorgo em resposta à aplicação de s-metolachlor + glyphosate nos solos arenoso e argiloso, provenientes das camadas 0-10 e 10-20 cm de profundidade, em diferentes épocas (3, 33, 63, 93, 123, 153, 213 e 273 DAA), em comparação com a testemunha cultivada em solo sem aplicação do herbicida.

Na camada de 0-10 cm de profundidade, as plantas bioindicadoras cultivadas nos solos arenoso e argiloso apresentaram uma redução na matéria seca até os 33 DAA em todas as doses aplicadas 3, 6 e 9 L ha⁻¹ equivalentes à respectivamente, (1061,4+797,1),

(2122,8+1594,2) e (3184,2+2391,3) g ha⁻¹. Por outro lado, na camada de 10-20 cm de profundidade, não houve redução significativa na matéria seca das plantas bioindicadoras, indicando que o herbicida s-metolachlor + glyphosate não causou efeitos significativos nessas plantas.

Esses resultados estão em concordância com as observações feitas na avaliação de intoxicação (Tabela 4), onde é possível verificar que maiores quantidades de matéria seca (Tabela 5) estão associadas a menores índices de intoxicação na cultura do sorgo. Esse padrão sugere uma relação inversa entre a intoxicação das plantas de sorgo e a quantidade de matéria seca produzida, indicando que a presença do herbicida pode afetar negativamente o crescimento das plantas, resultando em menor produção de biomassa.

Tabela 5. Médias de matéria seca (g) das plantas de sorgo para diferentes doses do Sequence®, coletados em oito épocas após a aplicação, em solo arenoso e argiloso, nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.

Dose (L ha ⁻¹)	Dias Após Aplicação (DAA)							
	3	33	63	93	123	153	213	273
Arenoso - Profundidade 0-10cm								
0,00	0,65 a	1,19 a	0,74 a	0,89 a	-	-	-	-
3,00	0,39 b	0,68 b	0,64 a	0,85 a	-	-	-	-
6,00	0,22 c	0,68 b	0,67 a	0,88 a	-	-	-	-
9,00	0,05 d	0,47 b	0,66 a	0,86 a	-	-	-	-
Arenoso - Profundidade 10-20cm								
0,00	0,48 a	0,48 a	0,87 a	0,86 a	-	-	-	-
3,00	0,24 a	0,24 a	0,59 a	0,88 a	-	-	-	-
6,00	0,39 a	0,39 a	0,71 a	0,92 a	-	-	-	-
9,00	0,37 a	0,37 a	0,64 a	0,88 a	-	-	-	-
Argiloso - Profundidade 0-10cm								
0,00	0,53 a	0,97 a	0,87 a	0,88 a	-	-	-	-
3,00	0,19 b	0,72 ab	0,71 a	0,68 a	-	-	-	-
6,00	0,10 b	0,96 a	0,78 a	0,83 a	-	-	-	-
9,00	0,04 b	0,50 b	0,61 a	0,75 a	-	-	-	-
Argiloso - Profundidade 10-20cm								
0,00	0,56 a	0,56 a	0,78 ab	0,71 a	-	-	-	-
3,00	0,64 a	0,64 a	1,06 a	0,62 a	-	-	-	-
6,00	0,69 a	0,69 a	0,69 ab	0,69 a	-	-	-	-
9,00	0,80 a	0,80 a	0,56 b	0,69 a	-	-	-	-

Médias seguidas pela mesma letra não se diferenciam pelo teste Tukey ao nível de significância de 5% probabilidade.

4.3. Herbicida remanescente

Os resultados da avaliação dos resíduos resultantes da aplicação da associação dos princípios ativos s-metolachlor + glyphosate foram obtidos através da cromatografia, mensurando apenas os resíduos remanescentes de s-metolachlor (Tabela 6 e Figura 8). Não foi encontrada uma metodologia para detecção do herbicida glyphosate no solo.

Tabela 6. Concentração total de s-metolachlor recuperada e dissipada em solos arenoso e argiloso, utilizando as doses de 1061,4; 2122,8 e 3184,2 g ha⁻¹ aos 93 DAA.

Descrição	S – metolachlor					
	Solo arenoso			Solo argiloso		
	Dose aplicada (g ha ⁻¹)					
	1061,4	2122,8	3184,2	1061,4	2122,8	3184,2
Herbicida recuperado (g ha ⁻¹)	19,4	31,6	32,9	73,8	132,7	365,7
% Herbicida recuperado	1,8	1,5	1,0	7,0	6,2	11,5
Herbicida dissipado (g ha ⁻¹)	1042,0	2091,2	3151,3	987,6	1990,1	2818,5
% Herbicida dissipado	98,2	98,5	99,0	93,0	93,8	88,5

Aos 93 DAA, no solo arenoso, foram encontrados os seguintes valores de resíduos remanescentes de s-metolachlor, nas dosagens de 1061,4, 2122,8 e 3184,2 g ha⁻¹, nas diferentes camadas de solo:

- 0 a 5 cm: 19,4 g ha⁻¹ (1,8% da dose aplicada)
- 5 a 10 cm: 31,6 g ha⁻¹ (1,5% da dose aplicada)
- 10 a 15 cm: 32,9 g ha⁻¹ (1,0% da dose aplicada)

Para o solo argiloso, os valores correspondentes foram:

- 0 a 5 cm: 73,8 g ha⁻¹ (7,0% da dose aplicada)
- 5 a 10 cm: 132,7 g ha⁻¹ (6,2% da dose aplicada)
- 10 a 15 cm: 365,7 g ha⁻¹ (11,5% da dose aplicada)

Independentemente da camada avaliada, no solo arenoso houve perdas maiores que 98,2% da dose aplicada. Já no solo argiloso, independentemente da camada avaliada, as perdas foram superiores a 88,5%. Esse comportamento indica que a associação dos herbicidas s-metolachlor + glyphosate apresentou baixo efeito residual nos solos estudados, com uma significativa redução nas quantidades remanescentes após 93 DAA (Tabela 6).

Dessas porcentagens, foram recuperados, nas diferentes camadas de solo (Figura 8), os seguintes percentuais em relação à dose aplicada:

- Camada de 0 a 5 cm:

- Solo arenoso: 64,6%
- Solo argiloso: 70,4%
- Camada de 5 a 10 cm:
 - Solo arenoso: 19,4%
 - Solo argiloso: 18,9%
- Camada de 10 a 15 cm:
 - Solo arenoso: 11,1%
 - Solo argiloso: 7,5%
- Camada de 15 a 20 cm:
 - Solo arenoso: 4,8%
 - Solo argiloso: 3,2%

Apesar das grandes perdas desse herbicida e da maior parte do recuperado ser encontrada na camada superficial dos solos estudados, os dados obtidos nas camadas inferiores permitem inferir que, nas condições edafoclimáticas de condução desse estudo, essa combinação de princípios ativos apresentou potencial de lixiviação. Este fato corrobora com os resultados do ensaio biológico realizado neste trabalho, onde não foram observadas injúrias nem redução da matéria seca nas plantas bioindicadoras na época dessa avaliação.

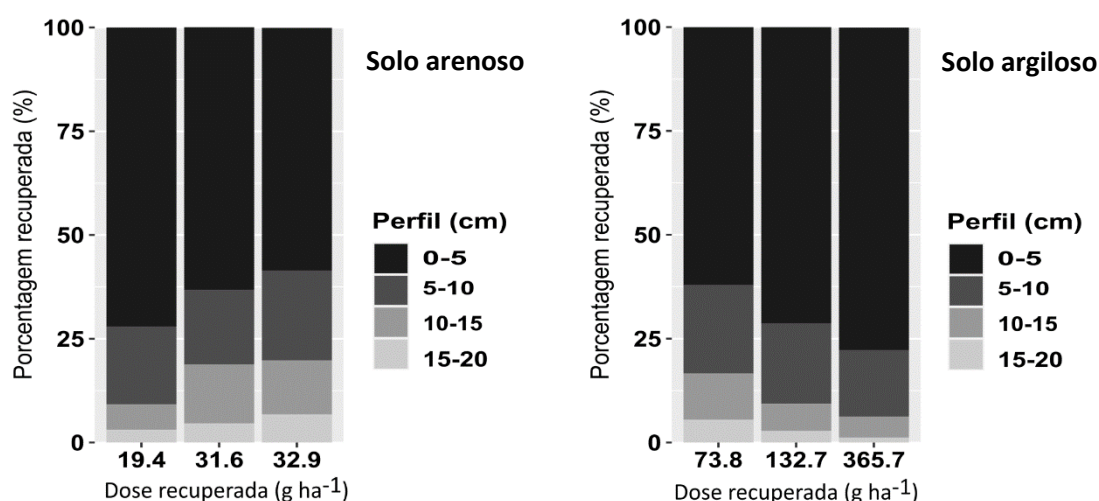


Figura 8. Porcentagem de S-metolachlor recuperada em diferentes profundidades de solos arenoso (esquerda) e argiloso (direita), utilizando as doses de 1061,4; 2122,8 e 3184,2 g ha⁻¹, aos 93 DAA.

Os resultados obtidos evidenciam a importância de considerar a textura do solo ao recomendar doses de S-metolachlor + glyphosate para garantir eficiência agrônômica no controle de plantas daninhas. Em solos arenosos, doses mais baixas com aplicação sequencial

podem ser preferíveis para obter uma boa efetividade de controle, enquanto em solos argilosos doses mais altas podem ser utilizadas sem perda de eficácia, proporcionando um controle mais prolongado sem a necessidade de reaplicação.

Observa-se que, em ambas as situações de solos, arenoso e argiloso, concentrações da associação de princípios ativos S-metolachlor + glyphosate foram encontradas em todas as profundidades. No entanto, no solo arenoso, as concentrações, apesar de menores, estão mais uniformemente distribuídas ao longo do perfil do solo. A quantidade de herbicida recuperado nos tratamentos em ambos os solos, aos 93 DAA, não foi suficiente para provocar intoxicação nas plantas de sorgo usadas no ensaio biológico deste estudo.

As maiores concentrações de S-metolachlor observadas no solo argiloso em comparação com o solo arenoso podem ser atribuídas ao maior teor de argila no solo argiloso, já que os minerais argilosos são considerados bons adsorventes para pesticidas neutros. Esses resultados são consistentes com estudos que observaram lixiviação mais rápida do S-metolachlor em frações arenosas do que em frações argilosas do solo.

O tamanho, a forma e a área superficial específica das partículas de adsorventes, bem como a agregação das partículas, são fatores importantes a serem considerados na avaliação dos processos de sorção. Solos com maior teor de argila tendem a ter uma área superficial maior, contribuindo para processos de adsorção mais eficazes.

Os resultados também indicam que o S-metolachlor atinge todas as camadas avaliadas em ambos os solos, indicando uma potencial mobilidade do herbicida, especialmente em solos com baixo teor de matéria orgânica. A presença de matéria orgânica no solo é um fator-chave na sorção de herbicidas, e solos com maior teor de matéria orgânica geralmente apresentam uma maior capacidade de reter herbicidas.

Este estudo destaca a importância de considerar uma abordagem específica para cada tipo de solo ao planejar a aplicação de herbicidas, levando em conta a textura do solo e outros fatores que podem influenciar a eficácia do controle de plantas daninhas e a persistência do herbicida no ambiente.

5. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o s-metolachlor, quando misturado com o glyphosate, causou injúrias nas plantas bioindicadoras cultivadas nos solos arenoso e argiloso provenientes da camada de 0-10 cm de profundidade até 33 DAA (Dias Após Aplicação).

Além disso, foram encontrados resíduos remanescentes de s-metolachlor nos solos após 93 DAA.

Para o solo arenoso, os valores de s-metolachlor remanescentes aos 93 DAA, nas dosagens de 1061,4, 2122,8 e 3184,2 g ha⁻¹, nas camadas de 0 a 20 cm de profundidade, foram de 19,4 g ha⁻¹, 31,6 g ha⁻¹ e 32,9 g ha⁻¹, respectivamente.

No caso do solo argiloso, os valores de s-metolachlor remanescentes aos 93 DAA, nas mesmas dosagens e camadas, foram de 73,8 g ha⁻¹, 132,7 g ha⁻¹ e 365,7 g ha⁻¹, respectivamente.

Esses resultados indicam a persistência do s-metolachlor no solo após a aplicação, e a quantidade remanescente varia de acordo com a dosagem aplicada e a profundidade do solo. A presença desses resíduos pode ter efeitos sobre o ambiente e as culturas subsequentes, sendo importante monitorar e compreender o comportamento desses herbicidas no sistema agrícola.

REFERÊNCIAS

- ACCINELLI, C. et al. Effects of the antimicrobial agent sulfamethazine on metolachlor persistence and sorption in soil. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1539-1545, 2006.
- AHRENS, W. H. (Ed.). Herbicide handbook. 7.ed. Champaign: **Weed Science Society of America**, p. 352, 1994.
- ALVINO, C. A. *et al.* Interferência e controle de plantas daninhas nas culturas agrícolas. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v. 10, n. 1, p. 1-4, 2011.
- ALLETTO, L. *et al.* Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. Uma revisão. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, n. 2, p. 367-400, 2010.
- BAILEY, G.W. AND WHITE, J.L. Factors Influencing the Adsorption, Desorption and Movement of Pesticides in Soils. **Residue Review**, p. 32, 29-92, 1970
- BLASER H. U.; SPLINDER, F. Enantioselective catalysis for agrochemicals: the case history of the DUAL MAGNUM herbicide. **Chimia**, v. 51, n. 6, p. 297-299, 1997
- BURGARD, D. J. et al. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. **Weed Sci.**, v. 41, n. 4, p. 648-655, 1993.
- CANERO, A. I. *et al.* Different effects of a by-product from olive oil extraction on S-metolachlor and bentazone soil fate. **Clean: Soil Air Water**, v. 43, n. 6, p. 948–957, 2015.
- CASSIGNEUL, A. *et al.* Behaviour of S-metolachlor and its oxanilic and ethanesulfonic acids metabolites under fresh vs. partially decomposed cover crop mulches: A laboratory study. **Science of the Total Environment**, v. 631-632, p.1515–1524, 2018.
- COLE, D. J. Mode of action of glyphosate - a literature analysis. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. Londres: Butterworths, 1985. p.49-54.
- CRISANTO, T. *et al.* Adsorption and mobility of metolachlor in surface horizons of soils with low organic matter content. **ScienceTotal Environ.** v. 166, n. 1–3, p. 69–76, 1995.

- ĆWIELAĞ-PIASECKA, I. *et al.* Humic acid and biochar as specific sorbents of pesticides. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, p. 2692-2702, 2018.
- DAN, H. A. *et al.* Atividade residual de herbicidas pré-emergentes aplicados na cultura da soja sobre o milheto cultivado em sucessão. **Embrapa Soja-Artigo**, 2011.
- DAN, H. A. *et al.* Residual activity of herbicides used in soybean agriculture on grain sorghum crop succession. **Planta Daninha**, v. 28, p. 1087-1095, 2010.
- DINELLI, G. *et al.* Comparison of the persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 48, n. 7, p. 3037- 3043, 2000.
- DICK, R. E., QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation, **Environmental Biotechnology**, v. 43, p. 545–550, 1995.
- EMBRAPA. **Plantas daninhas**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tema-plantas-daninhas>>. Acesso em: 15 jan. 2021.
- EUROSTAT. **The Use of Plant Protection Products in the European Union, Data 1992–2003**. p.222, 2007.
- FENG, J. C.; THOMPSON, D. G. Fate of glyphosate in a Canadian forest Watershed. 2: persistence in foliage and soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, California, v.38, n.4, p.1118-1125, 1990.
- FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A. Persistência do acetochlor em solo sob semeadura direta e convencional. **Planta Daninha**, v. 20, n. 1, p. 133-139, 2002.
- FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide. **American Chemical Society**, Washington DC, p.653, 1972.
- GAZZIERO, D. L. P; GALLI, A J. B. Herbicida glifosato. In: BERGER, G. U.; FAVORETTO, L. R. G. (Orq.). **Monitoramento ambiental soja Roundup Ready**. Botucatu: FEPAF, p.77-99, 2014.
- GEBLER, L., SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. Manual de manejo e controle de plantas daninhas. **EMBRAPA**. 2008.

GHOSH, R. K. *et al.* Effect of fly ash amendment on metolachlor and atrazine degradation and microbial activity in two soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, 482, 2016.

GISH, TJ *et al.* Soil moisture and metolachlor volatilization observations over three years. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, n. 5, p. 1785-1795, 2009.

GREY, T. L. *et al.* Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, v. 45, p. 733-738, 1997.

GRISI, P.U. *et al.* Allelopathic potential of *Sapindus saponaria* L. leaves in the control of weeds. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 34, n. 1, p. 1-9, 2012.

GWYNNE, D. C.; MURRAY, R. B. Weed biology and control in agriculture and horticulture. **London: Bastford Academic and Educational**, 1985. 258 p.

HASSETT, J. J. & BANWART, W. L., The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: SAWHNEY, B.L. & BROWN, K. (Eds.), *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. **Madson, EUA: Soil Science Society of America**, v. 22 de Special Publication, p. 31-44, 1989.

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

KOSKINEN, W.C. & HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H., ed. *Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling*. 2.ed. **Madison, Soil Science Society of America**, p.51-77, 1990.

LOCKE, M. A.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N. Integrating soil conservation practices and glyphosate-resistant crops: impacts on soil. **Pest Management Science**, New York, v.64, n. 4, p.457-469, 2008.

MA, Y.; LIU, W. P.; WEN, Y. Z. Enantioselective degradation of rac-metolachlor and S-metolachlor in soil. **Pedosphere**, v. 16, n. 4, p. 489-494, 2006.

MANCUSO, M. A. C., NEGRISOLI, E., & PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). **Revista Brasileira de Herbicidas**, 10(2), 151-164, 2011.

MANY, L.; BARRIUSO, E. Glyphosate adsorption in soil compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. **Chemosphere**, Oxford, v.61, n. 6, p.844-855, 2005.

MELO, C.A.D., *et al* Carryover de herbicidas em sistemas cultivados com olerícolas. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.15, n.1, p.67-78, 2016.

MERSIE, W. *et al*. Degradation of metolachlor in bare and vegetated soils and in simulated water-sediment systems. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 23, n. 11, p. 2627-2632, 2004.

NUNES, A. L.; VIDAL, R. A. Persistência do herbicida Smetolachlor associado ao glyphosate ou paraquat em plantio direto. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 385-393, 2008.

O'CONNELL, P. J.; HARMS, C. T.; ALLEN, J. R. F. Metolachlor, S-metolachlor and their role within sustainable weed-management. **Crop Protec.**, v. 17, n. 3, p. 207-212, 1998.

OLIVEIRA M. F.; BRIGHENTI A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: Oliveira Júnior RS, Constantin J, Inoue MH, editores. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax; p.263-304, 2011.

PETER, C. J.; WEBER, J. B. Adsorption, mobility and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Science**, v. 33, n. 6, p. 874-881, 1985.

PROCÓPIO, S.O. *et al*. Phytoremediation of soils with herbicide residues. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, Brasília, DF – Brasil. 2009.

RENAUD, F. G. *et al*. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 1, p. 81-91, 2004.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F. S. de. **Guia de herbicidas**. 3. ed. Londrina: IAPAR, p. 696, 1995.

SALAZAR, L. C.; APPLIEDY, A. P. Herbicidal activity of glyphosate in soil. **Weed Science, Lawrence**, v.30, n.5, p.463-466, 1982.

SANCHEZ-MARTÍN, M. J. *et al.* Influence of leaching rates on the ¹⁴C-metolachlor mobility. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 4, p. 562–596, 1995.

SANTOS, E.A., *et al.* Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha** 33, 147–155, 2015.

SC H W AR ZEN BAC H , R. P.; G SCHW END, P. M.; IM BO DEN , D. M. Environmental organic chemistry. New York: **John Wiley & Sons**, 1993. 681 p.

SEYBOLD, C. A.; MERSIE, W.; MCNAMEE, C. Anaerobic degradation of atrazine and metolachlor and metabolite formation in wetland soil and water microcosms. *J. Environ. Qual.*, v. 30, n. 4, p. 1271-1277, 2001.

SIDOLI, P. *et al.* Reactivity of vadose-zone solids to S-metolachlor and its two main metabolites: case of a glaciofluvial aquifer. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22865–22877, 2020.

SILVA, A. A. *et al.* Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

SOLOMON, K. R.; THOMPSON, D. G. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. **Journal of Toxicology and Environmental Health B**, Philadelphia, v.6, n.3, p.211-246, 2003.

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.829-833, 2006.

VEIGA, F. *et al.* Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **The Science of the Total Environment**, v. 271, n.1-3, p.135-144, 2001.

VILLAVARDE, J. *et al.* Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science**, v. 64, n. 7, p. 703–710, 2008.

WAUCHOPE, R. D. *et al.* The SCS/ARS/CES pesticide properties database: select values for environmental decision making. **Reviews of environmental contamination & toxicology**, New York, v.123, n.1, p.1-164, 1992.

WEBER, B. J. *et al.* Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, pág. 157-166, 2004.

WOLFE, N. L. Abiotic transformations of pesticide in natural waters and sediments. In: SCHNOOR, J. L. Fate of pesticides & chemicals in the environment. New York: **John Wiley & Sons**, 1992. p. 93-104.