



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

LUIZ ODONIL GOMES DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO  
HERBICIDA HEXAZINONE**

MOSSORÓ

2018

LUIZ ODONIL GOMES DOS SANTOS

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. DSc. Daniel Valadão Silva

Co-orientadora: Prof. Dra. Damiana Cleuma de Medeiros

MOSSORÓ

2018

©Todos os direitos estão reservados à 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 tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

S197i SANTOS, LUIZ ODONIL GOMES DOS SANTOS.  
INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NA SORÇÃO E  
DESSORÇÃO DO HERBICIDA HEXAZINONE / LUIZ ODONIL  
GOMES DOS SANTOS SANTOS. - 2018.  
87 f. : il.

Orientador: DANIEL VALADÃO SILVA SILVA.  
Coorientador: DAMIANA CLEUMA DE MEDEIROS  
MEDEIROS.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em  
Fitotecnia, 2018.

1. Impacto ambiental. 2. Agroquímicos. 3.  
Interação. 4. Calagem. 5. Técnicas multivariadas.  
I. SILVA, DANIEL VALADÃO SILVA, orient. II.  
MEDEIROS, DAMIANA CLEUMA DE MEDEIROS, co-orient.  
III. Título.

LUIZ ODONIL GOMES DOS SANTOS

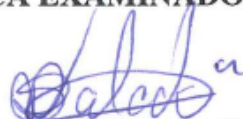
**INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO  
HERBICIDA HEXAZINONE**

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: 28 / 03 / 2018.

**BANCA EXAMINADORA**



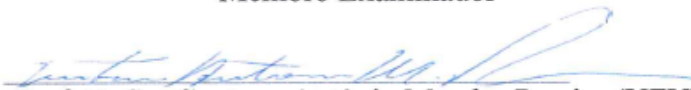
Prof. D. Sc. Daniel Valadão Silva (UFERSA)  
Presidente



Prof. D. Sc. Carolina Malala Martins Souza (UFERSA)  
Membro Examinador



Prof. D. Sc. Glauber Henrique de Sousa Nunes (UFERSA)  
Membro Examinador



Prof. D. Sc. Gustavo Antônio Mendes Pereira (UFV)  
Membro Examinador

Dedico

À minha esposa, Leandra, e meus filhos Daniel, Luccas e Luiz Otávio, que sempre estão  
comigo, me apoiando a superar qualquer dificuldade.  
Aos meus pais, Joaquim de né e Teresinha de Jesus, que sempre me incentivaram e apoiaram  
na busca da realização dos meus sonhos, e pela contribuição para a formação da pessoa que  
sou hoje.

Aos meus irmãos, que estão sempre do lado incentivando a não desistir dos meus objetivos.

**VOCÊS SÃO MUITO IMPORTANTES!**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me dar discernimento nas minhas escolhas, e força para poder enfrentá-las.

Agradeço a Universidade Federal Rural do Semi-Árido por ter me liberado para fazer Pós-Graduação.

Agradeço ao Centro de Ciências Agrárias por ter me liberado para cursar o mestrado em Fitotecnia, como servidor estudante.

Agradeço a todas as pessoas da minha família, em especial a minha esposa, Leandra e meus filhos Daniel, Luccas e Luiz Otávio. Saibam que é muito bom saber que posso contar com vocês em todos os momentos. Amo muito vocês!

Agradeço ao meu orientador Daniel Valadão por acreditar que os técnicos do CPVSA são capazes. Muito obrigado pelos seus ensinamentos e compreensão ao longo dessa jornada para a realização deste sonho. Você entusiasma a vida acadêmica.

Agradeço a Matheus de Freitas pela ajuda impagável para a conclusão deste trabalho, muito obrigado pelos seus ensinamentos. Pessoas iguais a você, existem poucas!

Agradeço ao Paulo Sérgio (Servidor efetivo) e a Cláudia Melo pelo apoio para a conclusão deste trabalho, a ajuda de vocês foi fundamental para conclusão deste trabalho.

Agradeço aos professores Alex Varela e Patrícia Lima, coordenadores dos laboratórios de minha lotação, por ter me liberado para fazer a pós-graduação, e pelo uso do laboratório que é responsável. Valeu!

Agradeço ao professor Jefferson Dombrosk pelo uso do laboratório o qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa, e pelos seus ensinamentos.

Agradeço aos companheiros do grupo de plantas daninhas, pela ajuda para a realização deste trabalho. Em especial a Héli da Mesquita, Juliana Pamplona, Damiana, Tatiane Severo, Taliane Teófilo, Murilo Soares, Ailton Alves e Jorge Ferreira. Muito obrigado pela ajuda!

Agradeço aos meus colegas de trabalho, Bruno Caio, Christiane Noronha, Priscila Medeiros, Juliana Maria, Paulo e Lidiane Martins pelo apoio e ajuda na concretização deste trabalho. É muito bom trabalhar com vocês!

Agradeço aos membros da Banca Examinadora por disponibilizando uma parte do seu tempo para avaliar e contribuir com esse trabalho.

Agradeço aos demais professores do CPVSA, Elisângela Cabral, Lindomar Maria, Glauber Henrique, Aurélio Barros pela compreensão da necessidade de um tempo maior de dedicação para a conclusão deste trabalho.

“Não é no silêncio que os homens se fazem, mas na palavra, no trabalho, na ação-reflexão”.

Paulo Freire

## RESUMO

A eficiência no controle das plantas daninhas e o destino ambiental dos herbicidas depende das interações entre a molécula do pesticida e o solo. O conhecimento destes fatores é essencial para aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas e reduzir a contaminação ambiental destes produtos. Dois estudos foram realizados para avaliar os efeitos dos atributos do solo na sorção e dessorção do herbicida hexazinone. No primeiro experimento foi analisado a influência do pH, por meio da adição de calcário, na sorção e dessorção do hexazinone em sete solos. No segundo estudo foi avaliado a combinação de técnicas multivariadas para criação de modelos de regressão múltipla para estimar os valores de  $K_f$  e  $K_d$  dos solos para o hexazinone, baseando-se nos atributos químicos e físicos do solo. A avaliação da sorção em ambos os experimentos foi feita a partir da construção de isotermas de sorção com soluções do herbicida (0,10; 0,22; 0,45; 1,00; 2,00; 3,50 e 7,00 mg L<sup>-1</sup>) preparadas em CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> e adicionadas 8,0 mL a amostras de 4,00 g de solo para agitação. A dessorção foi avaliada pela construção das isotermas de dessorção a partir do recolhimento do sobrenadante dos tubos dos ensaios de sorção, a estes foram adicionadas 8,0 mL da solução CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> isenta de herbicida. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas, utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta performance. A aplicação de calcário não alterou o tempo de equilíbrio de sorção do herbicida para a mesma classe de solo. Os valores de  $K_f$  e  $k_d$  do herbicida hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de matéria orgânica e argila. Em todos os solos o herbicida retornou para a solução por processo dessortivo, e que a calagem implicou na redução no  $K_d$ , indicando maior disponibilidade de hexazinone na solução do solo. A calagem reduziu a sorção do herbicida em todos os solos avaliados. A análise de correlação e componentes principais não permitiu a geração de regressões lineares múltiplas capazes de estimar os coeficientes  $K_f$  e  $K_d$ . A técnica de regressão linear múltipla gerou modelos com maior capacidade de predição quando associadas as análises de correlação e componentes principais com a análise de agrupamento. Modelos de regressão formados a partir de grupos de solos com maior similaridade apresentaram alto ajuste e poder de predição de  $K_f$  e  $K_d$ .

**Palavras-chave:** Impacto ambiental. Agroquímicos. Interação. Calagem. Técnicas multivariadas.

## ABSTRACT

Weed control efficiency and the environmental fate of herbicides depends on the interactions between the pesticide molecule and the soil. Knowledge of these factors is essential to increase weed control efficiency and reduce environmental contamination of these products. Two studies were carried out to evaluate the effects of soil attributes on sorption and desorption of hexazinone herbicide. In the first experiment the influence of pH by the addition of limestone on the sorption and desorption of hexazinone in 8 soils was analyzed. The second study evaluated the combination of multivariate techniques for the creation of multiple regression models to estimate the  $K_{fs}$  and  $K_{fd}$  values of soils for hexazinone, based on the chemical and physical attributes of the soil. The sorption evaluation was performed using the sorption isotherms with solutions of the herbicide (0.10, 0.22, 0.45, 1.00, 2.00, 3.50 and 7.00 mg L<sup>-1</sup>) prepared in 10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> and added with 8.0 mL to 4.00 g soil samples for stirring. The desorption was evaluated by the construction of the desorption isotherms from the collection of the supernatant from the tubes of the sorption tests, to which were added 8.0 mL of the 10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution free of herbicide. All the experiments were carried out in triplicates using a high performance liquid chromatography system. The limestone application did not alter the equilibrium sorption time of the herbicide for the same soil class. The values of  $K_{fs}$  and  $k_{fd}$  of the hexazinone herbicide were higher in soils with higher content of organic matter and clay. In all soils the herbicide returned to the solution by desorption process, and that liming implied a reduction in  $K_{fd}$ , indicating a higher availability of hexazinone in the soil solution. Liming reduced sorption of the herbicide in all evaluated soils. The analysis of correlation and main components did not allow the generation of multiple linear regressions capable of estimating the coefficients  $K_{fs}$  and  $K_{fd}$ . The multiple linear regression technique generated models with greater predictability when associated with correlation analyzes and main components with cluster analysis. Regression models formed from groups of soils with greater similarity presented high adjustment and prediction power of  $K_{fs}$  and  $K_{fd}$ .

**Keywords:** Environmental impact. Agrochemicals. Interaction. Liming. Multivariate techniques.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estimativas das Curvas de Cinética de Sorção para o hexazinone em amostras de solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAd; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVd; (f): LVd; (g): FTc, em função do tempo. ....                                                                                                                                    | 51 |
| Figura 2. Estimativas das Isotermas de Sorção para o hexazinone em amostras de solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAd; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVd; (f): LVd; (g): FTe: Cs: Concentração de herbicida sorvido no solo em mg Kg <sup>-1</sup> em função de Ce: Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em mg L <sup>-1</sup> ..... | 52 |
| Figura 3. Redução dos valores de Kf <sub>s</sub> e de matéria orgânica e aumento do pH com a calagem. ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 55 |
| Figura 4. Isotermas de Freundlich da dessorção do hexazinone em sete diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAd; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVd; (f): LVd; (g): FTe.                                                                                                                                                                     | 57 |
| Figura 5. Redução dos valores de Kf <sub>d</sub> e de matéria orgânica e aumento do pH com a calagem. ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 59 |

### CAPÍTULO II

|                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Seletividade do método para uma amostra fortificada do hexazinone (a) em relação ao controle (b).....                                                  | 70 |
| Figura 2. Linearidade do método em concentrações crescentes de hexazinone.....                                                                                   | 71 |
| Figura 3. Curva de cinética da sorção e tempo de equilíbrio do hexazinone de amostras de 18 solos brasileiros. As barras representam o erro padrão da média..... | 72 |
| Figura 4. Isotermas de Freundlich da sorção (a) e dessorção (b) do hexazinone em amostras de amostras de 18 solos. ....                                          | 73 |
| Figura 5. Vetores plotados no espaço CP1–CP2 (a) e CP1-CP3 (b). ....                                                                                             | 77 |
| Figura 6. Dendograma e altura de corte para separação dos 18 solos brasileiros em grupos de maior similaridade. ....                                             | 79 |
| Figura 7. Valores de Kfs (a) e Kfd (b) observado e estimado, RMSE e R <sup>2</sup> para os modelos de regressão linear múltiplo 1, G1, G2 e G3. ....             | 80 |

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Atributos químicos das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região do Nordeste.....                                                         | 46 |
| Tabela 2. Atributos físicos das amostras após o período de incubação dos solos coletados em sete locais da região do nordeste brasileiro .....                                           | 47 |
| Tabela 3. Valores de $K_{fs}$ , $1/n$ e $R^2$ da equação de Freundlich, ajustada para a sorção do hexazinone em sete solos sem e com aplicação de calcário agrícola .....                | 53 |
| Tabela 4. Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, valores da estatística do teste qui-quadrado, e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade.....                                | 54 |
| Tabela 5. Valores de $K_{fd}$ , $1/n$ e $R^2$ da equação de Freundlich, ajustada para a dessorção do hexazinone em sete solos sem e com aplicação de calcário agrícola .....             | 58 |
| Tabela 6. Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, soma de quadrados do resíduo, valores da estatística do teste qui-quadrado, e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade ..... | 59 |

### CAPÍTULO II

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Atributos físico-químicos das 18 amostras de solos.....                                                                                                                                          | 68 |
| Tabela 2. Valores de $K_{fs}$ , $K_{fd}$ , $1/n$ e $R^2$ da equação de Freundlich, ajustada para a sorção e dessorção do hexazinone em 18 solos. ....                                                      | 73 |
| Tabela 3. Coeficientes de correlação linear simples ( $r$ ) entre atributos de 18 solos brasileiros                                                                                                        | 74 |
| Tabela 4. Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e os respectivos componentes principais, autovalores, autovalor acumulado, porcentagem da variância e porcentagem da variância acumulada ..... | 75 |
| Tabela 5. Cargas fatoriais dos atributos do solo e dos coeficientes $K_{fs}$ e $K_{fd}$ para cada componente principal .....                                                                               | 76 |
| Tabela 6. Valor de $\beta$ para os parâmetros da equação obtida após a análise de regressão múltipla passo a passo para os coeficientes $K_{fs}$ e $K_{fd}$ .....                                          | 78 |
| Tabela 7. Coeficientes de correlação linear simples ( $r$ ) entre atributos dos solos e os coeficientes $K_{fs}$ e $K_{fd}$ dentro de cada grupo formado pela análise cluster.....                         | 79 |
| Tabela 8. Valor de $\beta$ para os parâmetros da equação obtida após a análise de regressão múltipla passo a passo para os coeficientes $K_{fs}$ e $K_{fd}$ dos modelos 1, G1, G2 e G3.....                | 80 |
| Tabela 9. Porcentagem acumulada para análise discriminante .....                                                                                                                                           | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                    |                                                          |
|--------------------|----------------------------------------------------------|
| ATP                | Trifosfato de adenosine                                  |
| NADPH <sub>2</sub> | Di-hidrogenofosfato de adenina dinucleótido nicotinamide |
| log                | Logaritmo                                                |
| pH                 | Potencial hidrogeniônico                                 |
| CTC                | Capacidade de troca de cations                           |
| CO                 | Carbono orgânico                                         |
| UHPLC              | Cromatografia liquida de ultra alta eficiência           |
| DAD                | Arranjo de dipolo de diodo                               |
| C18                | Coluna de fase reversa                                   |
| PVDF               | Difluoreto de polivinilideno                             |
| AC                 | Análise de cluster                                       |
| AF                 | Análise factorial                                        |
| AD                 | Análise discriminante                                    |
| MO                 | Matéria orgânica                                         |
| G                  | Gleissolo                                                |
| PV                 | Argissolo Vermelho                                       |
| LAd                | LatossoloAmerelo Distrófico Típico                       |
| ESK                | EspodossoloFerrihumilúvico                               |
| PVd                | Argissolo Vermelho Distrófico (AVD)                      |
| LVd                | Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico                |
| FTe                | PlintossoloArgilúvicoEutrófico Típico                    |
| SC                 | Sem calcário                                             |
| CC                 | Com calcário                                             |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                      |                                                            |
|----------------------|------------------------------------------------------------|
| C4                   | Metabolismo                                                |
| C3                   | Metabolismo                                                |
| K <sub>ow</sub>      | Constante de partição octanol-água                         |
| P <sub>ka</sub>      | Constante de dissociação eletrolítica                      |
| S                    | Solubilidade                                               |
| PV                   | Pressão de vapor                                           |
| KH                   | Constante de Henry                                         |
| Kfs                  | Constante de sorção                                        |
| Cs                   | Concentração do herbicida sorvido ao solo                  |
| C <sub>aq</sub>      | Concentração de herbicida na solução do solo em equilíbrio |
| Koc                  | Constante de sorção normatizada                            |
| %                    | Percentual                                                 |
| 1/n                  | Fator de linearização                                      |
| Cm                   | Quantidade máxima de herbicida adsorvido                   |
| K1                   | Coeficiente de adsorção                                    |
| Ce                   | Concentração de equilíbrio do herbicida na solução         |
| g L <sup>-1</sup>    | Grama por litro                                            |
| g kg <sup>-1</sup>   | Grama por quilograma                                       |
| mg L <sup>-1</sup>   | Miligrama por litro                                        |
| Pa                   | Pascal                                                     |
| °C                   | Graus Celsius                                              |
| DL50                 | Dose letal para cinquenta por cento animais testados       |
| D1                   | Proteína                                                   |
| Q <sub>A</sub>       | Plastoquinina A                                            |
| Q <sub>B</sub>       | Plastoquinina B                                            |
| Cm                   | Centímetro                                                 |
| R <sup>2</sup>       | Coeficiente de determinação                                |
| CaCl <sub>2</sub>    | Cloreto de cálcio                                          |
| mmol L <sup>-1</sup> | Milimol por litro                                          |
| µm                   | Micrômetro                                                 |
| mm                   | Milímetro                                                  |
| HCOOH                | Ácido metanoico                                            |
| µL                   | Mililitro                                                  |
| mL.min <sup>-1</sup> | Mililitro por minute                                       |
| nm                   | Nanômetro                                                  |
| mL                   | Mililitro                                                  |
| g                    | Grama                                                      |
| g                    | Gravidade                                                  |
| p                    | Probabilidade                                              |

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| P                 | Fósforo                |
| K                 | Potássio               |
| Ca <sup>+2</sup>  | Cátion de cálcio       |
| Mg <sup>+2</sup>  | Cátion de magnésio     |
| Al <sup>+3</sup>  | Cátion de alumínio     |
| H                 | Hidrogênio             |
| Al                | Alumínio               |
| V                 | Saturação por base     |
| M                 | Saturação por alumínio |
| Na <sup>+2</sup>  | Cátion de sódio        |
| G1                | Grupo 1                |
| G2                | Grupo 2                |
| G3                | Grupo 3                |
| G4                | Grupo 4                |
| K <sub>d</sub>    | Constante de dessorção |
| Zn <sup>+2</sup>  | Cátion de zinco        |
| Ni <sup>+2</sup>  | Cátion de níquel       |
| Cu <sup>+2</sup>  | Cátion de cobre        |
| Co <sup>+2</sup>  | Cátion de cobalto      |
| MgCl <sub>2</sub> | Cloreto de magnésio    |
| X <sup>2</sup>    | qui- quadrado          |
| Cl                | Cloro                  |
| KCl               | Cloreto de potássio    |
| Ca                | Cálcio                 |
| Mg                | Magnésio               |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO GERAL .....                                                                                               | 17 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                                      | 20 |
| CAPÍTULO I.....                                                                                                        | 22 |
| EFEITO DA CALAGEM NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HEXAZINONE EM DIFERENTES SOLOS.....                                         | 22 |
| RESUMO.....                                                                                                            | 22 |
| 1 INTRODUÇÃO.....                                                                                                      | 44 |
| 2 MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                              | 45 |
| 2.1 Coleta de solos e preparo das amostras .....                                                                       | 45 |
| 2.2 Reagentes.....                                                                                                     | 47 |
| 2.3 Método Analítico.....                                                                                              | 47 |
| 2.4 Determinação da cinética de sorção e do tempo de equilíbrio .....                                                  | 47 |
| 2.5 Determinação do coeficiente de sorção do hexazinone.....                                                           | 48 |
| 2.6 Determinação do coeficiente de dessorção do hexazinone .....                                                       | 48 |
| 2.7 Análise estatística .....                                                                                          | 49 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                         | 49 |
| 3.1 Cinética de sorção do hexazinone em diferentes solos com e sem aplicação de calcário .....                         | 49 |
| 3.2 Sorção do hexazinone em diferentes solos com e sem aplicação de calcário .....                                     | 52 |
| 3.3 Dessorção do Hexazinone aos Solos .....                                                                            | 56 |
| 4 CONCLUSÕES .....                                                                                                     | 60 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                                      | 61 |
| CAPÍTULO II.....                                                                                                       | 64 |
| ANÁLISE MULTIVARIADA E REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HEXAZINONE ..... | 64 |
| EM DIFERENTES SOLOS .....                                                                                              | 64 |
| 1 INTRODUÇÃO.....                                                                                                      | 66 |
| 2 MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                              | 67 |
| 2.1 Coleta de solos.....                                                                                               | 67 |
| 2.2 Reagentes.....                                                                                                     | 68 |
| 2.3 Método Analítico.....                                                                                              | 68 |
| 2.4 Determinação da cinética de sorção e do tempo de equilíbrio .....                                                  | 69 |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5 Determinação do coeficiente de sorção do hexazinone.....                                        | 69 |
| 2.6 Determinação do coeficiente de dessorção do hexazinone .....                                    | 69 |
| 2.7 Linearidade do método, curva analítica, seletividade e limites de detecção e quantificação..... | 70 |
| 2.8 Análise estatística .....                                                                       | 71 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                      | 72 |
| 3.1 Tempo de equilíbrio, isothermas de sorção e dessorção .....                                     | 72 |
| 3.2 Análise correlação, componentes principais, e regressão linear múltipla .....                   | 74 |
| 3.3 Análise cluster, regressão linear múltipla, e análise de discriminante .....                    | 78 |
| 4 CONCLUSÕES .....                                                                                  | 83 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                   | 84 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS .....                                                                          | 87 |

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente a viabilidade econômica do cultivo de grandes áreas com espécies como milho, soja, cana-de-açúcar e algodão depende da utilização de herbicidas para o controle de plantas daninhas. O método químico de controle de plantas daninhas tem sido o preferido pelos produtores devido a sua eficiência e menor custo quando comparado, principalmente, ao método mecânico. Esse fato reflete no grande volume de herbicidas comercializado no país, ultrapassando 50 % dos ingredientes ativos vendidos no mercado brasileiro de insumos agrícolas (SINDAG, 2017).

O uso de herbicidas com efeito residual no solo é prática comum na agricultura e busca aumentar o período de controle das plantas daninhas, como forma de reduzir o número de aplicações e, conseqüentemente, os custos de produção. A recomendação e definição de dosagem desses herbicidas tem sido realizada sem critério para a escolha ou com o uso somente de informações sobre a textura e teor de matéria orgânica do solo, o que pode causar a aplicação de doses incorretas dos produtos. Atributos, como o pH do solo, tem sido negligenciado por técnicos e empresas e podem resultar na ineficiência do produto ou em risco de contaminação ambiental.

O principal destino de herbicidas no ambiente é o solo, independentemente do método de aplicação de herbicidas (pré ou pós-emergência (LAW 2001). Ao atingir o solo, os herbicidas estão sujeitos aos processos de retenção, transporte e transformação que estarão diretamente relacionados a eficiência no controle das plantas daninhas e no potencial de contaminação ambiental (SILVA et al., 2013). A intensidade com que esses processos ocorrem depende de diversos fatores, como as características físico-químicas da molécula do herbicida, das condições climáticas, bem como dos atributos físicos, químicos e biológicos do solo.

A retenção pode ser descrita como a capacidade do solo em reter uma molécula orgânica, constituindo num dos processos mais importantes para prever a movimentação dos herbicidas no solo (SILVA et al., 2013). Esse processo, por sua vez, pode ser entendido como um mecanismo geral de sorção de herbicidas no solo, que engloba os mecanismos específicos de dissipação dos herbicidas: absorção, precipitação e adsorção.

A sorção e a dessorção destacam-se dentre os principais processos que influenciam o transporte, a taxa de degradação e a eficiência dos herbicidas, por atuarem diretamente na quantidade e concentração do herbicida que estará disponível na solução do solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). A capacidade sortiva dos solos variam com os seus atributos

químicos e físicos (CABRERA et al., 2014; WANG et al., 2015), além das características da molécula dos herbicidas, como sua solubilidade, polaridade e sua capacidade de dissociação eletrolítica. Portanto, modificações nessas características podem promover alteração na dinâmica da molécula no solo e, conseqüentemente, da sua bioatividade (ZHANG et al., 2014; YUE et al., 2017).

A calagem é uma prática comumente utilizada na agricultura e consiste na aplicação de calcário ao solo visando elevar o pH de solos ácidos, reduzir o efeito tóxico do  $Al^{3+}$ , e fornecer cálcio e magnésio (MCCALLUM et al., 2016). Essa prática promove condições mais adequadas para o crescimento das plantas e obtenção de maiores produtividades no cultivo. No entanto, essas alterações podem modificar a sorção e dessorção de herbicidas, principalmente, os iônicos (MCCALLUM et al., 2016).

O herbicida hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H) dione] pertencente ao grupo das triazinonas, é utilizado para aplicações em pré e pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). Esse herbicida possui solubilidade em água de 33000 mg L<sup>-1</sup> a 25°C; log Kow = 1,17 (20 °C); pressão de vapor = 0,03 mPa a 25°C; pKa = 2,2 a 25°C (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2018). Quando o pH do meio é menor que seu pKb, a molécula estará protonada, sendo sorvida fortemente aos solos (SILVA et al., 2014). Apesar da degradação microbiana ser a principal via de dissipação do herbicida no solo, esse também é susceptível a fotólise (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011; SHANER, 2014).

Herbicidas com caráter básico, como o hexazinone, podem ter seu comportamento no solo alterado devido a mudança no pH dos solos (AZCARATE et al., 2015). Estudos relataram que o aumento no pH do solo reduziu a sorção e aumentou a dessorção do atrazine, herbicida com caráter básico, em diferentes solos (YUE et al. 2017; MARTINS et al., 2018). Condições que reduzem a sorção e aumentam a dessorção de herbicidas podem elevar o risco de lixiviação, e quando essas moléculas atingem grandes profundidades, podem contaminar recursos hídricos. Além disso, a intensa lixiviação do herbicida pode reduzir a eficiência no controle de plantas daninhas, uma vez que ele não será absorvido pela planta ou semente (AZCARATE et al., 2015).

Além das práticas que podem afetar a dinâmica de um herbicida no solo, a diversidade dos solos agricultáveis, quanto suas propriedades físicas e químicas, devem ser consideradas na sorção e dessorção. Por exemplo, o hexazinone é usado para cana-de-açúcar cultivada em diferentes regiões do Brasil, cujas características dos solos são diferentes. Em determinadas regiões a sorção do hexazinone podem ser extremamente altas enquanto que em

outras baixas. Assim, é necessária uma avaliação da sorção e dessorção do herbicida para cada região na qual ele será aplicado. No entanto, as avaliações quantitativas da capacidade de sorção e dessorção requerem equipamentos sofisticados de análise, tais como cromatografia e espectrometria de absorção atômica (FERRACINI et al., 2005). Uma alternativa é usar modelos matemáticos capazes de estimar os coeficientes de sorção e dessorção de um herbicida no solo.

Modelos lineares e não lineares já foram utilizadas em diferentes estudos, especialmente para estimar propriedades ecológicas do solo. Entre as técnicas lineares, a regressão linear múltipla (RLM) é uma ferramenta comumente usada (WERE et al., 2015; XU et al., 2016; SHARMA et al., 2018). Estudos já utilizaram modelos de regressão linear múltipla para estimar a capacidade de saturação de água do solo, bem como a degradação de ecossistemas, e alguns modelos apresentaram bom poder de predição. Nos modelos de melhor performance, a escolha das variáveis foi uma etapa fundamental para criação de um modelo representativo (SHE et al., 2015; KHALEDIAN et al., 2017). Nesse âmbito, as técnicas multivariadas de correlação, componentes principais, e agrupamento podem auxiliar o pesquisador na escolha de variáveis independentes com alto grau de correlação com a variável dependente. Essas variáveis, uma vez escolhidas, podem compor modelos de regressão múltipla, permitindo a criação de equações simples e com bom poder de predição.

Informações sobre os processos de retenção do hexazinone em solos brasileiros pode contribuir para melhorar a eficiência e reduzir a possibilidade de contaminação ambiental. Diante disso, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência dos atributos e da alteração do pH do solo na sorção e dessorção do herbicida hexazinone.

## REFERÊNCIAS

- AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.
- CABRERA, A. et al. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. **Science of the total environment**, v. 470, p. 438-443, 2014.
- FERRACINI, V. L. et al. Method for determination of hexazinone and tebuthiuron in water. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 380-382, 2005.
- KHALEDIAN, Y. et al. Assessment and monitoring of soil degradation during land use change using multivariate analysis. **Land Degradation & Development**, v. 28, n. 1, p. 128-141, 2017.
- LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during de 20th century. **Journal of Electrostatics**, v. 51-52, p. 25-42, 2001.
- LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO TÉCNICA AGRONÔMICA COOPERSUCAR: PRAGAS DA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR, 1983, Piracicaba. **Anais**. São Paulo: COOPERSUCAR, 1983. p.59-73.
- MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.
- MCCALLUM, H. M. et al. A role for liming as a conservation intervention? Earthworm abundance is associated with higher soil pH and foraging activity of a threatened shorebird in upland grasslands. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 223, p. 182-189, 2016.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. **Dinâmica de pesticidas no solo**. In: MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. (Eds) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.2. cap. 15. p. 188-223.
- RUBIO-BELLIDO, M. et al. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.
- SHARMA, L. K.; SINGH, T. N. Regression-based models for the prediction of unconfined compressive strength of artificially structured soil. **Engineering with Computers**, v. 34, n. 1, p. 175-186, 2018.
- SHE, D. et al. Multivariate empirical mode decomposition derived multi-scale spatial relationships between saturated hydraulic conductivity and basic soil properties. **Soil, Air, Water**, v. 43, n. 6, p. 910-918, 2015.

SILVA, A. A. et al. **Herbicidas: comportamento no solo**. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013. p. 189-248.

SILVA, A. A. et al. **Herbicidas: comportamento no solo**. In: MONQUERO, P.A. (Ed.). Aspectos da Biologia e Manejo das Plantas Daninhas. São Carlos: Rima, 2014. p. 165-216.

SINDAG - Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola (2017). Disponível em: <<https://www.jusbrasil.com.br/topicos/39276271/sindicato-nacional-da-industria-de-produtos-para-defesa-agricola-sindag>> Acesso em: 20 de Fev. 2018.

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.

SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10 th Edition. 10. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 2014.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Pesticide properties database. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>> acesso em: 13 de abr. 2018.

WERE, K. et al. A comparative assessment of support vector regression, artificial neural networks, and random forests for predicting and mapping soil organic carbon stocks across an Afriomontane landscape. **Ecological Indicators**, v. 52, p. 394-403, 2015.

XU, X. et al. Soil properties control decomposition of soil organic carbon: Results from data-assimilation analysis. **Geoderma**, v. 262, p. 235-242, 2016.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos autores, 2011.

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

ZHANG, Y. et al. Sorption–desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: effect of soil type, dissolved organic matter, and pH. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 9, p. 5827-5835, 2014.

## CAPÍTULO I

### EFEITO DA CALAGEM NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HEXAZINONE EM DIFERENTES SOLOS

#### RESUMO

A calagem é prática comum para a correção da acidez do solo, neutralização do alumínio e aumento das concentrações de cálcio e magnésio. Herbicidas iônicos podem ter suas eficiências no controle de plantas daninhas alterados pela calagem. Visando compreender esses mecanismos, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da calagem na sorção e dessorção do herbicida hexazinone em diferentes tipos de solo. Amostras de solos da região nordeste do Brasil foram coletadas separadas em duas sub-amostras, sendo apenas uma incubada com calcário dolomítico. Os coeficientes de sorção ( $K_f$ ) e dessorção ( $K_d$ ) foram determinados em 7 solos, sem e com aplicação de calcário agrícola, por isotermas de Freundlich.. A quantificação de hexazinone foi determinada por cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC). A aplicação de calcário não alterou o tempo de equilíbrio de sorção do herbicida para a mesma classe de solos. Os valores de  $K_f$  e  $k_d$  do herbicida hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de matéria orgânica e argila. Em todos os solos o herbicida retornou para a solução por processo dessortivo, e a calagem implicou em redução no  $K_d$ , indicando maior disponibilidade de hexazinone na solução do solo. A calagem reduziu a sorção do herbicida em todos os solos avaliados, demonstrando que existe uma relação direta entre a quantidade de hexazinone presente na solução em equilíbrio com o aumento do pH.

**Palavras-chave:** Acidez. Herbicida iônico. Impacto ambiental. Isotermas. Plantas daninhas.

## **EFFECT OF CALAGE IN HEXAZINONE SORPTION AND DESESSION IN DIFFERENT SOILS**

### **ABSTRACT**

Liming is common practice for the correction of soil acidity, neutralization of aluminum and increased concentrations of calcium and magnesium. Ionic herbicides may have their efficiency in weed control altered by liming. Aiming to understand these mechanisms, the objective of this work was to evaluate the effects of liming on the sorption and desorption of hexazinone herbicide in different soil types. Soil samples from the northeastern region of Brazil were collected separately in two sub-samples, with only one incubated with dolomitic limestone. The sorption coefficients ( $K_f_s$ ) and desorption ( $K_f_d$ ) were determined on 7 soils, without and with application of agricultural limestone, by Freundlich isotherms. The hexazinone quantification was performed by ultra high efficiency liquid chromatography, UHPLC detector. The limestone application did not change the sorption time of the herbicide for the same soil class. The values of  $K_f_s$  and  $k_f_d$  of the hexazinone herbicide were higher in soils with higher content of organic matter and clay. In all soils the herbicide returned to the solution by desorption process, and that liming implied reduction in  $K_f_d$ , indicating a higher availability of hexazinone in the soil solution. The liming reduced sorption of the herbicide in all evaluated soils, demonstrating that there is a direct relationship between the amount of hexazinone present in the solution in equilibrium with the increase in pH.

**Keywords:** Acidity. Ionic herbicide. Environmental impact. Isotherms. Weeds.

## 1 INTRODUÇÃO

O conhecimento das interações entre herbicidas e solo é condição essencial para o uso seguro desses pesticidas. Dentre essas interações, a sorção e a dessorção alteram a disponibilidade do herbicida na solução do solo, determinando a eficácia no controle de plantas daninhas, a movimentação, e persistência de herbicidas no solo (NETO et al., 2017). A intensidade dos processos de sorção e dessorção é definido pelas características físico-químicas tanto do herbicida quanto do solo, portanto, é essencial conhecê-las (SINGH et al., 2014).

O potencial hidrogeniônico do solo (pH) é um atributo que afeta o comportamento de diferentes herbicidas, principalmente aqueles que sofrem dissociação (SILVA; SILVA, 2013). Esses herbicidas podem estar em forma neutra ou iônica a medida que o pH do meio é alterado, e esse estado de ionização das moléculas depende do seu valor de pKa. Além de alterar as características da molécula de herbicida, a mudança de pH altera a quantidade de cargas negativas do solo capazes de adsorver herbicidas catiônicos, ou repelir os aniônicos (SHENG et al., 2005; LERTPAITONPAN et al., 2009; VAN DER LINDEN et al., 2009; ANDRADE et al., 2010;).

A aplicação de calcário é uma prática comum entre os agricultores para alterar o pH do solo. A adição de calcário ao solo tem como objetivo elevar o pH do solo a valores próximos a 5,5 a 6,0, e fornecer teores de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  necessários ao desenvolvimento da cultura (GOULDING, 2016). No entanto, essa prática também pode alterar a capacidade de sorção e dessorção de herbicidas ao solo, principalmente aqueles com características iônicas (ANDRADE, 2010).

O herbicida hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2-4(1H,3H) dione] pertencente ao grupo das triazinonas, é utilizado para aplicações em pré e pós- emergência na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 1983). Esse herbicida possui solubilidade em água de 33000 mg L<sup>-1</sup> a 25°C; log Kow = 1,17 (20° C); pressão de vapor = 0,03 mPa a 25°C; pKa = 2,2 a 25°C (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2018). Quando o pH do meio é menor que seu pKb, a molécula estará protonada, sendo sorvida fortemente aos solos (SILVA et al., 2014). Apesar da degradação microbiana ser a principal via de dissipação do herbicida no solo, esse também é susceptível a fotólise (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011; SHANER, 2014).

Situações de menor sorção e maior dessorção aumentam o risco de contaminação dos recursos hídricos, principalmente para herbicidas com alta solubilidade em água, como o

hexazinone. Além da alta solubilidade, o médio a longo tempo de meia-vida desse herbicida agrava o risco de contaminação ambiental uma vez que o herbicida se torna mais propenso a sofrer lixiviação (VAN DER LINDEN et. al., 2009). Em alguns estudos, a presença de hexazinone em rios (MACHADO et al., 2016) e lençóis freáticos (CLOSE; SKINNER, 2012; TULAGI 2014) já tem sido relatada.

O hexazinone é uma base fraca e, portanto, a porção de moléculas protonadas e neutras variam conforme o pH do meio (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009). Assim, levantou-se a hipótese de que a calagem, prática que altera o pH do solo, pode afetar os processos de sorção e dessorção do hexazinone. Com isso, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da calagem na sorção e dessorção do hexazinone em diferentes solos.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Os ensaios de sorção e dessorção foram realizados pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (Ultra High Performance Liquid Chromatography-UHPLC).

### **2.1 Coleta de solos e preparo das amostras**

Os solos foram coletados na profundidade de 0 a 20 cm em diferentes Estados da região Nordeste do Brasil e descritos de acordo com a classificação de Dos Santos et al. (2013) em Gleissolo (G) de Maceió-AL, Argissolo Vermelho (PV) de Carpina-PE, Latossolo Amarelo Distrófico típico (LAd) de Tibau-RN, Espodossolo Ferrihumilúvico (ESK) de Baía Formosa-RN, Argissolo Vermelho Distrófico (PVd), Latossolo Vermelho Distrófico argissólico (LVd) e Plintossolo Argilúvico Eutrófico típico (FTe) de Mossoró-RN. Os solos foram secos ao ar, peneirados em malha de 2 mm e caracterizados química e fisicamente (Embrapa, 2009). As coletas foram realizadas em áreas sem histórico de aplicação de herbicidas.

As amostras coletadas de cada região foram separadas em duas sub-amostras. Em uma das sub-amostras foi realizada a correção do pH com calcário dolomítico. Uma curva de neutralização da acidez foi construída para cada classe de solo, permitindo assim definir a quantidade de calcário a ser adicionado nas sub-amostras para alcançar a faixa de pH do solo recomendada para a agricultura.

Após a adição de calcário, as sub-amostras, tanto as que receberam quando as que não receberam calcário, permaneceram incubadas por 30 dias em local sombreado a uma temperatura de 25 °C. Ao final dos 30 dias, as sub-amostras foram novamente caracterizadas química e fisicamente (Embrapa, 2009), obtendo-se dois grupos de solos (com e sem aplicação de calcário) para cada classe.

**Tabela 1.** Atributos químicos das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região do Nordeste

| Solos  | pH   | MO   | P                            | K      | Ca <sup>+2</sup>       | Mg <sup>+2</sup> | Al <sup>+3</sup> | (H+Al) | CTC   | V           | M     |
|--------|------|------|------------------------------|--------|------------------------|------------------|------------------|--------|-------|-------------|-------|
|        | Água | %    | ----mg dm <sup>-3</sup> ---- |        | cmolc dm <sup>-3</sup> |                  |                  |        |       | -----%----- |       |
| LAd sc | 4,85 | 1,03 | 0,51                         | 58,96  | 0,98                   | 0,19             | 0,20             | 4,29   | 5,98  | 28,00       | 11,00 |
| LAd cc | 5,50 | 0,86 | 0,97                         | 52,11  | 7,68                   | 0,64             | 0,00             | 6,93   | 15,79 | 56,00       | 0,00  |
| G sc   | 4,15 | 3,41 | 35,63                        | 180,66 | 2,89                   | 0,70             | 0,30             | 9,08   | 13,71 | 34,00       | 6,00  |
| G cc   | 6,26 | 2,72 | 33,65                        | 174,64 | 4,95                   | 2,07             | 0,00             | 7,92   | 15,95 | 50,00       | 0,00  |
| ESK sc | 4,88 | 1,40 | 6,71                         | 30,01  | 0,43                   | 0,65             | 0,20             | 8,58   | 10,16 | 16,00       | 11,00 |
| ESK cc | 5,49 | 1,32 | 0,25                         | 30,01  | 5,23                   | 5,80             | 0,50             | 10,23  | 21,75 | 53,00       | 4,00  |
| PV sc  | 4,64 | 2,52 | 0,71                         | 34,03  | 1,52                   | 2,82             | 0,50             | 11,88  | 16,78 | 30,00       | 9,00  |
| PV cc  | 5,58 | 2,33 | 0,12                         | 34,03  | 5,70                   | 5,58             | 0,20             | 10,07  | 18,14 | 45,00       | 2,00  |
| PVd sc | 4,43 | 0,58 | 0,12                         | 21,98  | 0,50                   | 1,37             | 0,40             | 4,13   | 6,43  | 36,00       | 15,00 |
| PVd cc | 5,77 | 0,47 | 1,24                         | 23,99  | 3,75                   | 2,53             | 0,50             | 5,12   | 7,85  | 35,00       | 15,00 |
| LVd sc | 4,58 | 0,73 | 0,25                         | 28,00  | 0,86                   | 0,85             | 3,30             | 5,45   | 7,60  | 28,00       | 60,00 |
| LVd cc | 5,86 | 0,62 | 2,23                         | 32,02  | 1,20                   | 1,28             | 0,30             | 5,28   | 8,23  | 36,00       | 9,00  |
| FTe sc | 5,08 | 1,24 | 1,70                         | 64,16  | 3,50                   | 0,64             | 0,50             | 5,78   | 10,47 | 45,00       | 10,00 |
| FTe cc | 6,31 | 1,13 | 1,44                         | 74,20  | 3,70                   | 1,07             | 0,00             | 4,45   | 11,30 | 52,00       | 0,00  |

<sup>sc</sup>solo incubado sem calcário. <sup>cc</sup>incubado com calcário. \*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFERSA.

**Tabela 2.** Atributos físicos das amostras após o período de incubação dos solos coletados em sete locais da região do nordeste brasileiro

| Solos | Areia | Silte | Argila | Classe Textural |
|-------|-------|-------|--------|-----------------|
|       | g\Kg  |       |        |                 |
| Lad   | 67,7  | 0,6   | 31,7   | Média           |
| G     | 50,0  | 28,0  | 22,0   | Média           |
| ESK   | 85,2  | 2,3   | 12,4   | Arenosa         |
| PV    | 49,0  | 8,0   | 43,0   | Argilosa        |
| PVd   | 21,0  | 36,0  | 43,0   | Argilosa        |
| LVd   | 70,6  | 2,4   | 27,0   | Média           |
| FTe   | 86,7  | 4,3   | 9,0    | Arenosa         |

\*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFERSA.

## 2.2 Reagentes

Nos estudos foram utilizados reagentes de grau analítico e HPLC. O padrão de hexazinone foi adquirido pela empresa Sigma-Aldrich com pureza de 99,6 %. Uma solução estoque do hexazinone foi preparada na concentração de 1.000 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> a partir da solução estoque.

## 2.3 Método Analítico

A quantificação do hexazinone foi realizada utilizando-se o sistema de cromatografia líquida de ultra alta eficiência, detector do UHPLC é um DAD da Shimadzu (modelo nexera X2 SPD-M30A), coluna C18 de aço inox da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS III (1.6 µm) 75 mm de comprimento x 2 mm diâmetro interno. As condições cromatográficas utilizadas foram uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH)/acetonitrila, na proporção de 3:7. Volume de injeção de 3 µL, uma razão de fluxo de 0,3 mL min<sup>-1</sup> e comprimento de onda 245 nm.

## 2.4 Determinação da cinética de sorção e do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio de sorção/dessorção e as avaliações dos ensaios de sorção e dessorção do hexazinone nos solos foram feitas mediante as recomendações da OECD (2000). Uma solução de CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>, que nesta concentração simula a solução do solo, contendo 1,0 mg L<sup>-1</sup> de hexazinone foi preparada a

partir da solução estoque. 8,0 mL dessa solução foram adicionados em tubos Falcon contendo 4,00 g de solo. Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos) à temperatura de 25 °C  $2\pm$  °C. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g, por sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22  $\mu$ m para “vials” de 1,5 mL. Esse processo foi repetido para as sete classes de solos nos dois grupos (com e sem a aplicação de calcário). Posteriormente, as amostras contidas nos “vials” foram submetidas à análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC).

## **2.5 Determinação do coeficiente de sorção do hexazinone**

A avaliação da sorção do hexazinone nos solos foi realizada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque em triplicata. As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,10; 0,22; 0,45; 1,00; 2,00; 3,50 e 7,00, mg L<sup>-1</sup> do hexazinone em solução de CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>. Essas concentrações foram definidas baseadas na dose comercial recomendada de 0,22 mg L<sup>-1</sup>. Uma alíquota de 10 mL foi adicionada em cada tubo Falcon contendo 2,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de 25 °C  $2\pm$  °C durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22  $\mu$ m para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do hexazinone.

As concentrações do hexazinone que foi sorvido aos solos ( $C_s$ ), em mg kg<sup>-1</sup>, foram calculadas por diferença entre a concentração na solução-padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_e$ ). A partir dos valores de  $C_e$  e de  $C_s$ , ajustou-se a equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ), obtendo-se os coeficientes de sorção, em que  $K_f$  e  $1/n$  são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

## **2.6 Determinação do coeficiente de dessorção do hexazinone**

As análises de dessorção foram realizadas removendo todo o sobrenadante nos tubos com as amostras de solo usadas no ensaio de sorção. Após a retirada de todo sobrenadante, uma alíquota de 10,0 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>, isenta de herbicida foi adicionado aos tubos. Os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e

agitados verticalmente à temperatura de  $25 \pm 2$  °C durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio. Posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de PVDF de 0,22 µm diretamente em “vials” de 1,5 mL. Após esse processo, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do hexazinone.

A determinação da quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo ( $C_s$ ), em  $\text{mg kg}^{-1}$ , após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução de equilíbrio analisada. Os valores de  $C_s$  e  $C_e$  obtidos no ensaio de dessorção foram ajustados pela equação de Freundlich ( $C_s = K_{fd} C_e^{1/n}$ ).

## 2.7 Análise estatística

O teste de razão de máxima verossimilhança foi executado para comparar os parâmetros  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  dos modelos obtidos a partir dos solos sem e com aplicação de calcário (Regazzi, 2015). Quando o teste de distribuição de  $\chi^2$  é significativo pressupõe que os parâmetros  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  nos solos sem e com aplicação de calcário são diferentes. Os valores de  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$  entre os diferentes solos foram comparados de forma descritiva.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

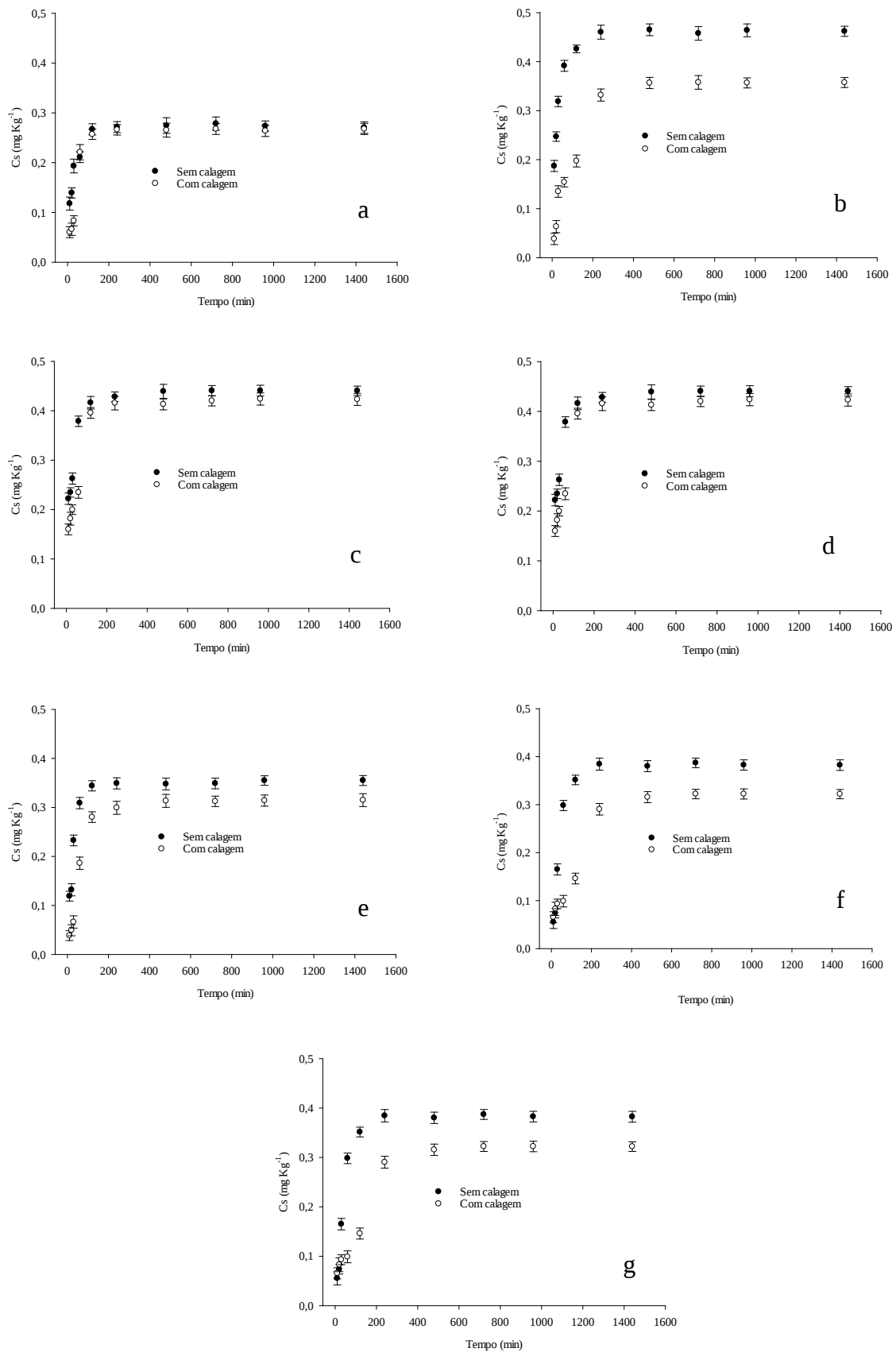
### 3.1 Cinética de sorção do hexazinone em diferentes solos com e sem aplicação de calcário

Duas fases distintas foram identificadas quanto a cinética de sorção do hexazinone nos diferentes solos (Figura 1). De maneira geral, nas primeiras horas ocorre rápida sorção do herbicida aos solos estudados e, em seguida, o sistema tende a atingir o equilíbrio. Todavia, esse tempo de equilíbrio (TE) da sorção foi diferente entre os solos. Para os solos LAd; G; ESK; PV e PVd o TE foi de 2 horas (h). Para os solos LVd e FTe o valor do TE estimado foi de 4 h. A aplicação de calcário não influenciou o TE dos solos avaliados (Figura 1). A diferença do TE observados entre as amostras de solos avaliadas variou conforme os atributos físico-químicos. O menor tempo na cinética de sorção para os solos LAd, G, ESK, PVe PVd comparado aos demais indica que esses solos possuem sítios de adsorção com maior afinidade ao hexazinone, permitindo uma rápida ligação do herbicida ao solo.

A adsorção mais rápida nos solos G, PV e ESK pode estar relacionada ao maior conteúdo de matéria orgânica (MO) desses solos 3,40%, 2,52% e 1,40%, respectivamente. Por

outro lado, os solos LAd e PVd, que também atingiram o equilíbrio mais rapidamente, a maior quantidade de argila pode ser responsável pela maior velocidade na sorção do hexazinone. Tanto a matéria orgânica quanto o teor de argila são os principais atributos do solo responsáveis pela maior e mais rápida adsorção de herbicidas de caráter básico. Esse fenômeno é resultado da maior atração entre as moléculas protonadas do herbicida com os sítios negativos desses colóides orgânicos e minerais (YANG et al., 2004; LIU et al., 2010).

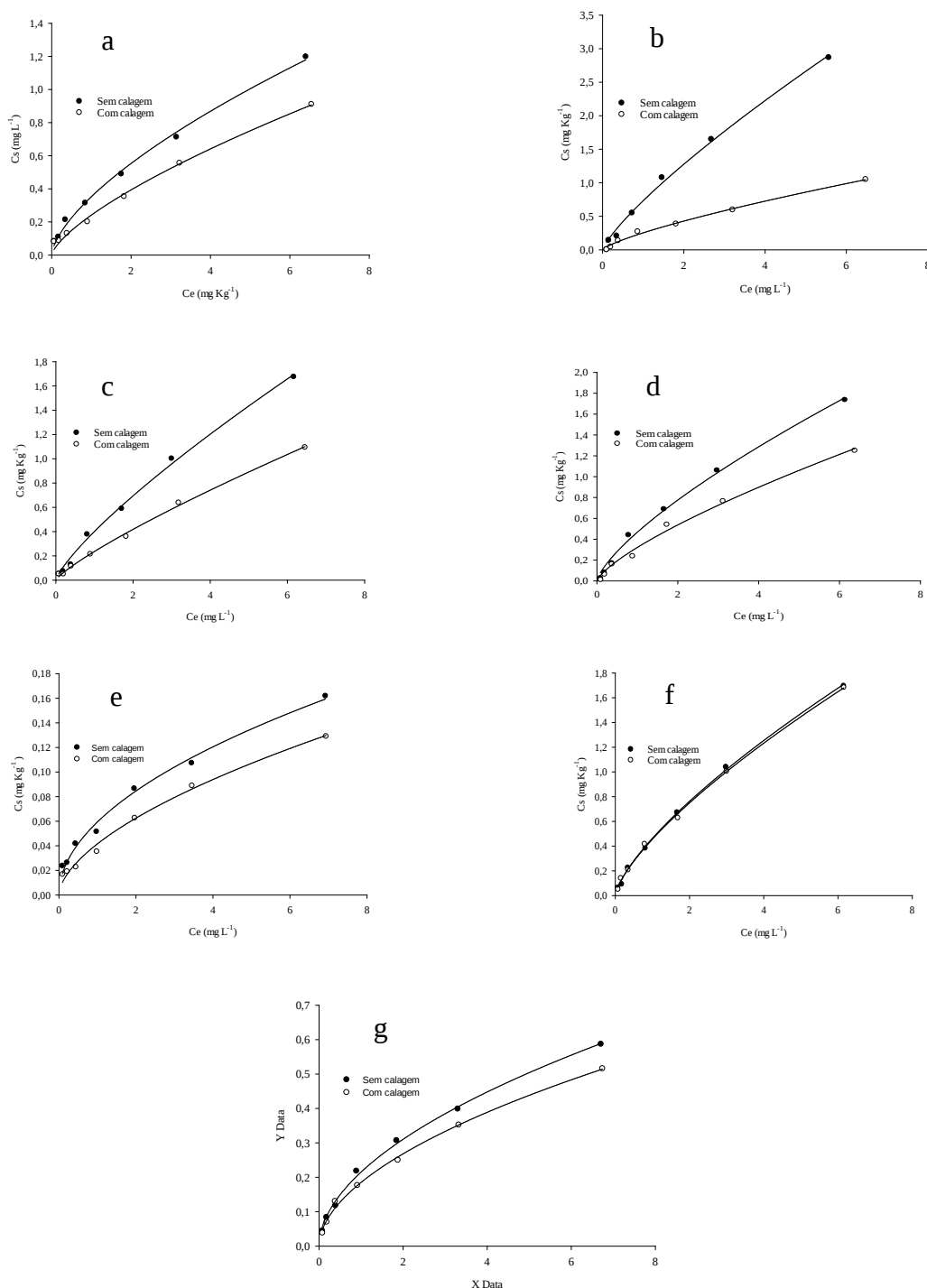
O maior tempo de equilíbrio nos solos LVd e FTe confirma a importância dos atributos MO e argila na velocidade de adsorção do hexazinone. Nesses solos os teores de MO (LVd) e argila (FTe) foram os mais baixos, e consequentemente, o tempo para que o equilíbrio fosse atingindo foi maior em relação aos demais solos. O impedimento estérico causado pela ocupação progressiva dos locais adsorventes resulta na maior competição pelos sítios sortivos remanescentes, dificultando a ligação entre a molécula do herbicida com os colóides do solo. Esse fato reduz a velocidade com que as concentrações do herbicida remanescente na solução e a sorvida ao solo sejam constantes (BORDÓN et al., 2017; YUE et al., 2017).



**Figura 1.** Estimativas das Curvas de Cinética de Sorção para o hexazinone em amostras de solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAD; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVd; (f): LVd; (g): FTC, em função do tempo.

### 3.2 Sorção do hexazinone em diferentes solos com e sem aplicação de calcário

Os dados de  $C_s$  e  $C_e$  dos sete solos, sem e com aplicação de calcário, ajustaram ao modelo de Freundlich (Figura 2).



**Figura 2.** Estimativas das Isotermas de Sorção para o hexazinone em amostras de solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAD; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVd; (f): LVd; (g): FTe:  $C_s$ : Concentração de herbicida sorvido no solo em  $\text{mg Kg}^{-1}$  em função de  $C_e$ : Concentração de herbicida na solução de equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Os valores da constante de sorção ( $K_f$ ) variaram entre 0,06 e 0,73. O menor valor de  $K_f$  foi observado no PVd e o maior no G (Tabela 3). Geralmente, a MO é o principal componente do solo capaz de adsorver moléculas orgânicas, tais como herbicidas (Inoue et al., 2014).

Essa premissa foi observada para o hexazinone nos sete solos sem correção de pH, uma vez que, no solo com maior conteúdo de MO foi observada a maior sorção do herbicida. Em contrapartida, o menor teor de MO no PVd resultou na menor sorção.

A MO do solo é um componente altamente complexo que apresenta inúmeros sítios de ligação. Por exemplo, os grupamentos carboxílicos e fenóis da MO permitem a ocorrência de ligações de hidrogênio com o nitrogênio do anel triazínico, presente na molécula de hexazinone. Além disso, é possível a ocorrência de ligações do tipo Van-Der-Waals entre as cadeias de carbono tanto da MO quanto do herbicida (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Essa diversidade de interações que podem acontecer entre a MO e o hexazinone aumentam a capacidade de sorção do solo, explicando o maior valor de  $K_f$  observado no solo G.

**Tabela 3.** Valores de  $K_f$ ,  $1/n$  e  $R^2$  da equação de Freundlich, ajustada para a sorção do hexazinone em sete solos sem e com aplicação de calcário agrícola

| Solos  | pH   | Coeficientes |       |       |
|--------|------|--------------|-------|-------|
|        |      | $K_f$        | $1/n$ | $R^2$ |
| LAd sc | 4,85 | 0,35         | 0,65  | 0,99  |
| LAd cc | 5,50 | 0,24         | 0,70  | 0,99  |
| G sc   | 4,15 | 0,73         | 0,80  | 0,99  |
| G cc   | 6,26 | 0,25         | 0,76  | 0,99  |
| ESK sc | 4,88 | 0,40         | 0,79  | 0,99  |
| ESK cc | 5,49 | 0,24         | 0,82  | 0,99  |
| PV sc  | 4,64 | 0,47         | 0,73  | 0,99  |
| PV cc  | 5,59 | 0,32         | 0,74  | 0,99  |
| PVd sc | 4,43 | 0,06         | 0,51  | 0,99  |
| PVd cc | 5,77 | 0,04         | 0,59  | 0,99  |
| LVd sc | 4,58 | 0,43         | 0,72  | 0,99  |
| LVd cc | 5,86 | 0,40         | 0,72  | 0,99  |
| FTe sc | 5,08 | 0,21         | 0,53  | 0,99  |
| FTe cc | 6,31 | 0,18         | 0,54  | 0,99  |

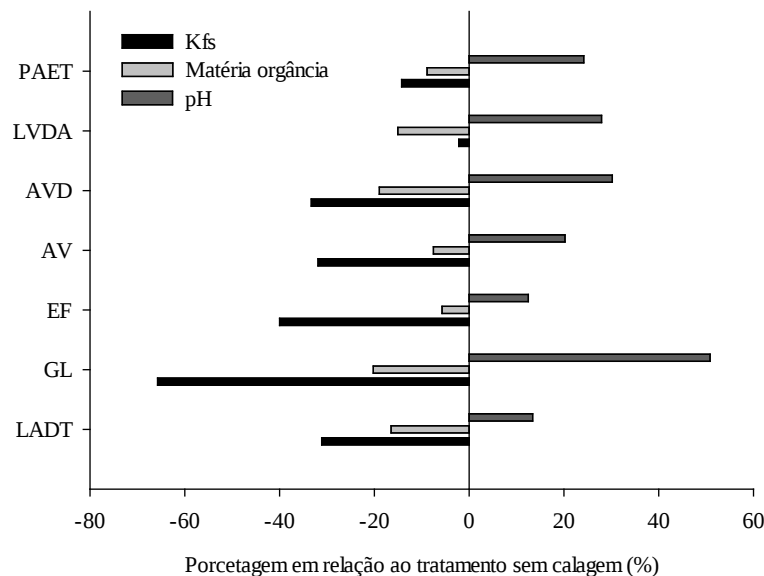
O  $K_f$  do solo LAd foi muito próximo ao ESK (Tabela 3). Apesar de apresentarem valores de  $K_f$ s próximos, o solo LAd possui um menor teor de MO em relação ao ESK (50% menos MO). Assim, outro atributo do solo deve ser considerado como componente importante na sorção do hexazinone. No solo LAd, o maior teor de argila (50%) pode ter contribuído para elevar a sua capacidade de sorção a valores próximos ao ESK, compensando o seu menor teor de matéria orgânica. O hexazinone ao receber prótons em seu grupamento amina, é capaz de se ligar as cargas negativas formadas pelos minerais de argila do solo, e assim, solos com maior teor de argila podem demonstrar maior capacidade de sorção para o hexazinone (YANG et al., 2004; LIU et al., 2010). A eficiência do hexazinone para controlar plantas daninhas em aplicações pré-emergentes está diretamente relacionada à disponibilidade do herbicida na solução do solo. No entanto, na solução do solo o herbicida pode sofrer lixiviação e contaminar recursos hídricos, principalmente em regiões com altos índices pluviométricos (MARTINI et al., 2012). A baixa sorção do hexazinone observada em PVd e FTe foi devido aos baixos teores de argila e MO respectivamente. Portanto, em solos arenosos e com baixo teor de MO reduzir a dose aplicada em pré-emergência pode reduzir o risco de contaminação ambiental sem alterar a eficiência no controle de plantas daninhas.

A incubação dos solos com calcário agrícola reduziu os valores de  $K_f$ s para todos os sete solos avaliados (Tabela 4).

**Tabela 4.** Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, valores da estatística do teste qui-quadrado, e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade

|     | Modelo   | Hipótese de nulidade | Graus de liberdade | $X^2_{calc}$ | Valor-p |
|-----|----------|----------------------|--------------------|--------------|---------|
| LAd | Completo | -                    | 4                  | 5,97         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| G   | Completo | -                    | 4                  | 4,04         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| ESK | Completo | -                    | 4                  | 4,41         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| PV  | Completo | -                    | 4                  | 5,26         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| PVd | Completo | -                    | 4                  | 4,60         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| LVd | Completo | -                    | 4                  | 5,73         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |
| FTe | Completo | -                    | 4                  | 3,93         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{f_s1}=K_{f_s2}$  | 1                  |              |         |

A porcentagem média de redução quando o solo foi incubado com calcário foi de 31,2% (Figura 3). O menor valor de  $K_f$  para os solos indica que a capacidade de sorção dos solos foi menor comparado aos tratamentos sem calcário. A menor quantidade de hexazinone adsorvida ao solo pode ter sido causada devido às alterações nas características químicas tanto do solo como do hexazinone.



**Figura 3.** Redução dos valores de  $K_f$  e de matéria orgânica e aumento do pH com a calagem.

Após a incubação com calcário, os sete solos apresentaram redução média de 13,2 % no valor de matéria orgânica (Figura 3). A menor quantidade de matéria orgânica dos solos incubados é devido a melhoria nas condições de pH do solo e no aumento dos teores de  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ . Nessas condições, os microrganismos aumentam sua atividade metabólica, mineralizando o carbônico orgânico (CURTIN et al., 2016). Consequentemente, a redução dos teores de MO nos solos incubados com calcário desfavorece a sorção do hexazinone.

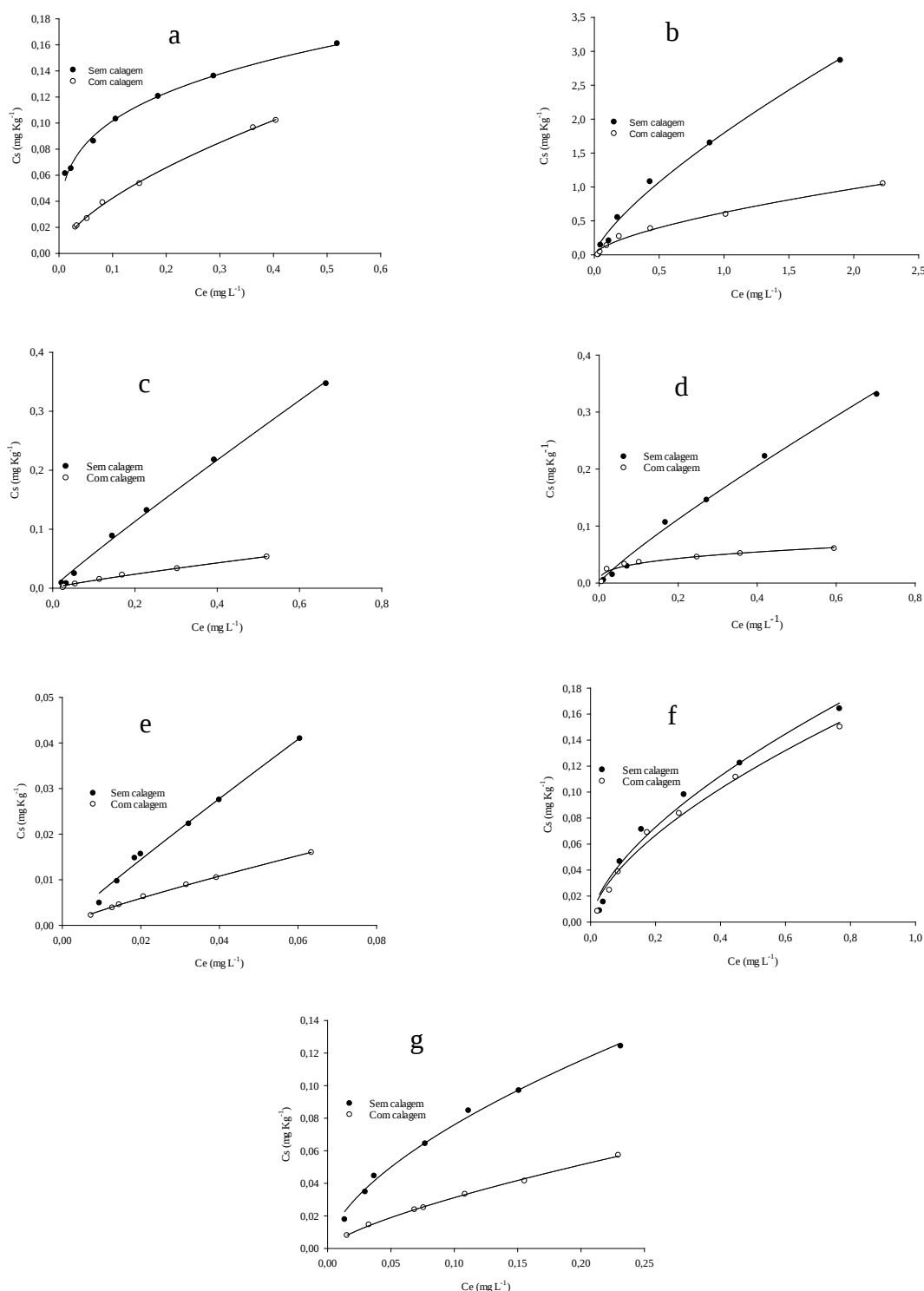
Além da MO, o pH dos solos aumentou em média 25,6% devido à aplicação de calcário (Figura 3). O grupo funcional amina presente na molécula de hexazinone permite que esse herbicida receba prótons ( $H^+$ ) em meio ácido (SILVA et al., 2014). Uma vez nesse estado protonado, as cargas negativas do solo podem adsorver a molécula. No entanto, o aumento do pH do solo reduz o número de moléculas de hexazinone protonadas. Esse fato afeta diretamente a sorção do herbicida. Em condições de alcalinidade, as moléculas em estado neutro do hexazinone não são adsorvidas pelos sítios negativos do solo, reduzindo os valores de  $K_f$  dos solos incubados com calcário.

O solo LVd apresentou a menor redução no valor de Kfs (Figura 3). Apesar da calagem reduzir a MO e aumentar o pH do solo, o efeito na redução da capacidade de sorção desse solo foi pequena comparado aos demais solos estudados. Esse fato pode estar ligado a baixa capacidade de sorção desse solo, mesmo sem a aplicação de calcário. Além disso, no LVd, o principal atributo do solo responsável pela sorção do hexazinone deve ser a argila, uma vez que esse atributo não alterou devido a calagem. Assim, as mudanças promovidas pela aplicação de calcário não foram capazes de afetar, com a mesma intensidade, a capacidade de sorção do LVd.

De maneira contrária ao solo LVd, o solo ESK apresentou a segunda maior redução no valor de Kfs (40 %), porém os valores de MO e pH foram os menos afetados devido a aplicação de calcário em relação aos demais solos (Figura 3). Além da quantidade de MO do solo, a natureza química que compõe a MO também influencia a capacidade de sorção de um herbicida ao solo (GRILLO et al., 2015). Provavelmente, a MO do solo ESK é constituída principalmente de porções hidrofóbicas que ocorrem entre o grupo hidrofóbico alquila das triazinas, presente na hexazinone, e os grupos alifáticos da MO que permitem alta sorção de herbicidas iônicos como hexazinone (LAIRD e KOSKINEM, 2011). No entanto, a mineralização dessa porção da matéria orgânica pelos microrganismos após a calagem pode reduzir exponencialmente os sítios disponíveis para adsorção do hexazinone.

### **3.3 Dessorção do Hexazinone aos Solos**

Os dados de dessorção ajustaram a isoterma de Freundlich para os setes solos avaliados, sem e com calagem (Figura 4).



**Figura 4.** Isotermas de Freundlich da dessorção do hexazinone em sete diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LAd; (b): G; (c): ESK; (d): PV; (e): PVD; (f): LVD; (g): FTe.

Os solos LAd, LVD, e FTe na condição natural (sem adição de calcário) apresentaram os menores valores de  $K_{fd}$  comparados aos solos G, PVD, ESK e PV (Tabela 6). O menor valor para o parâmetro  $K_{fd}$  indica que uma maior dessorção do hexazinone a partir dos solos, consequentemente demonstra a menor estabilidade das ligações entre solo e herbicida, e

menor energia necessária para romper essas interações. O processo de dessorção é o processo inverso a sorção, ou seja, o herbicida, uma vez adsorvido é liberado para solução do solo. A maior dessorção do hexazinone nos solos LAd, LVd, e FTe pode aumentar a lixiviação da molécula de herbicida para camadas mais profundas do solo. Esse fato pode afetar negativamente o controle de plantas daninhas em pré-emergência e elevar o risco de contaminação ambiental.

A capacidade de sorção dos solos LVd e LAd foi próxima aos solos ESK e PV; no entanto a dessorção para LVd e LAd foi maior comparado ao solo ESK e PV (Tabela 5). Os solos LVd e LAd possuem menor valor de MO em relação aos ESK e PV, e essa diferença pode afetar diretamente a estabilidade das ligações formadas entre os solos e o hexazinone. As ligações entre herbicida e MO geralmente são altamente estáveis devido ao grande número de interações que se estabelecem entre eles (MARTIN et al., 2012; RUBIO- BELLIDO et al., 2015; SMERNIK et al., 2015). Mesmo apresentando valores de  $K_f$  próximos, as interações nos solos com menor MO (LVd e LAd) podem ser menos estáveis, resultando em uma maior dessorção do hexazinone nesses solos.

**Tabela 5.** Valores de  $K_{fd}$ ,  $1/n$  e  $R^2$  da equação de Freundlich, ajustada para a dessorção do hexazinone em sete solos sem e com aplicação de calcário agrícola

| Solos  | pH   | Coeficientes |       |       |
|--------|------|--------------|-------|-------|
|        |      | $K_{fd}$     | $1/n$ | $R^2$ |
| LAd sc | 4,85 | 0,19         | 0,28  | 0,99  |
| LAd cc | 5,5  | 0,18         | 0,63  | 0,99  |
| G sc   | 4,15 | 1,80         | 0,75  | 0,99  |
| G cc   | 6,26 | 0,62         | 0,64  | 0,98  |
| ESK sc | 4,88 | 0,51         | 0,94  | 0,99  |
| ESK cc | 5,49 | 0,09         | 0,86  | 0,99  |
| PV sc  | 4,64 | 0,46         | 0,88  | 0,99  |
| PV cc  | 5,59 | 0,07         | 0,33  | 0,99  |
| PVd sc | 4,43 | 0,58         | 0,94  | 0,99  |
| PVd cc | 5,77 | 0,17         | 0,86  | 0,99  |
| LVd sc | 4,58 | 0,20         | 0,62  | 0,97  |
| LVd cc | 5,86 | 0,18         | 0,62  | 0,98  |
| FTe sc | 5,08 | 0,31         | 0,60  | 0,99  |
| FTe cc | 6,31 | 0,16         | 0,72  | 0,99  |

O PVd apresentou também baixa dessorção, mesmo tendo pouco conteúdo de MO. Porém, o elevado teor de argila combinado ao baixo pH do solo contribuiu para inibir o

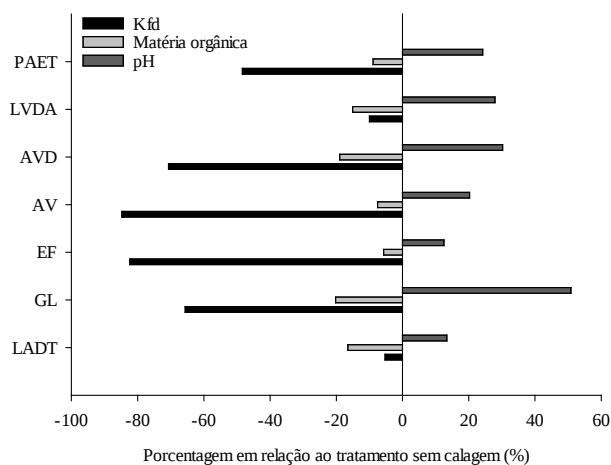
retorno das moléculas do hexazinone anteriormente sorvidas para a solução do solo. Esta condição de pH favorece a protonação das moléculas do herbicida, intensificando a atração eletrostática com as cargas negativas do solo.

A aplicação de calcário diminuiu o valor de  $K_{fd}$  para todos os solos avaliados (Tabela 5).

**Tabela 6.** Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, soma de quadrados do resíduo, valores da estatística do teste qui-quadrado, e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade

|     | Modelo   | Hipótese de nulidade | Graus de liberdade | $X^2_{calc}$ | Valor-p |
|-----|----------|----------------------|--------------------|--------------|---------|
| LAd | Completo | -                    | 4                  | 4,97         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| G   | Completo | -                    | 4                  | 5,04         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| ESK | Completo | -                    | 4                  | 4,24         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| PV  | Completo | -                    | 4                  | 4,66         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| PVd | Completo | -                    | 4                  | 5,60         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| LVd | Completo | -                    | 4                  | 6,73         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |
| FTe | Completo | -                    | 4                  | 3,93         | 3,84    |
|     | Restrito | $K_{fd1}=K_{fd2}$    | 1                  |              |         |

Os solos PV, ESK, PVd, G e FTe apresentaram, respectivamente, as maiores reduções dos valores das  $K_{fd}$  (Figura 5).



**Figura 5.** Redução dos valores de  $K_{fd}$  e de matéria orgânica e aumento do pH com a calagem.

A maior dessorção do hexazinone em solos com aplicação de calcário pode estar relacionada a menor atração entre as moléculas neutras do herbicida com as cargas negativas do solo. A aplicação de calcário também reduziu o conteúdo de MO do solo o que reduz a intensidade das interações entre solo e o hexazinone, consequentemente, uma menor energia é necessária para que o herbicida retorne à solução do solo. Além disso, aumento do pH do solo pode elevar a hidrofobicidade da MO remanescente devido a mudança de sua composição (SMEBYE et al., 2016). Esse fato pode diminuir a estabilidade da adsorção do hexazinone com a MO do solo incubado com calcário, resultando em uma maior dessorção do herbicida.

A aplicação de calcário nos solos é uma prática que, apesar de melhorar as condições para o desenvolvimento das culturas, pode reduzir a eficiência do hexazinone aplicado em pré-emergência. A calagem promoveu o aumento do pH e redução da matéria orgânica dos solos, reduzindo a sorção e aumentando a dessorção do hexazinone. Nessas condições, o hexazinone pode alcançar camadas profundas do solo devido ao processo de lixiviação, principalmente em áreas com alta intensidade pluviométrica ou em cultivos irrigados. A maior lixiviação do hexazinone eleva o risco de contaminação do lençol freático, e contaminação desse recurso pode alterar negativamente o ecossistema aquático, bem como, inviabilizar seu uso para abastecimento humano. Do ponto de vista agrônomo, as condições de maiores vulnerabilidades ao processo de lixiviação reduzem a eficiência do produto, uma vez que, em camadas profundas do solo, o hexazinone não é capaz de exercer o controle de plantas daninhas.

#### **4 CONCLUSÕES**

O aumento do pH da solução do solo não altera a cinética de sorção do hexazinone na mesma classe de solos.

O menor tempo na cinética de sorção do hexazinone ocorre em solos com maior teor de matéria orgânica e argila.

A calagem reduz a sorção e aumenta a dessorção do hexazinone.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, S. R. B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010.

BORDÓN, A. G. et al. Sorption and Desorption of Cyhalofop-Butyl on Mesopotamic Agricultural Soils. **Chemistry Select**, v. 2, n. 4, p. 1658-1662, 2017.

CLOSE, M. E.; SKINNER, A. Sixth national survey of pesticides in groundwater in New Zealand. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 46, n. 4, p. 443-457, 2012.

CURTIN, D.; PETERSON, M.E.; ANDERSON, C.R. pH-dependence of organic matter solubility: Base type effects on dissolved organic C, N, P, and S in soils with contrasting mineralogy. **Geoderma**, v. 271, p. 161-172, 2016.

DOS SANTOS, H.G. et al., (2013). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3 ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013, 353 p.

EMBRAPA SOLOS. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ª. ed. ver. ampl-Brasília-DF. 2009. 626 p.

GOULDING, K. W. T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. **Soil use and management**, v. 32, n. 3, p. 390-399, 2016.

GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L.F. Engineered nanoparticles and organic matter: a review of the state-of-the-art. **Chemosphere**, v. 119, p. 608-619, 2015.

INOUE, M. H. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cana-de-açúcar em solos contrastantes. **Bioscience Journal**, p. 659-665, 2014.

LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W.C. **Triazine soil interactions**. In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSID, O. C. (Eds). *The triazine herbicides*. Elsevier, 2011. p. 275-298.

LERTPAITONPAN, W.; ONG, S. K.; MOORMAN, T. B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. **Chemosphere**, n. 76, p. 558-64, 2009.

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

LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO TÉCNICA AGRONÔMICA COOPERSUCAR: PRAGAS DA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR, 1983, Piracicaba. **Anais**. São Paulo: COOPERSUCAR, 1983. p.59-73.

MACHADO, C. S. et al. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia engineering**, v. 162, p. 230-237, 2016.

MARTIN, S. M.; KOOKANA, R. S.; ZWIETEN, L.V.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of hazardous materials**, v. 231, p. 70-78, 2012.

MARTINI, L. F. D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012.

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.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development: guidelines for testing of chemicals, adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. OECD, Paris, France, 2000, 44p.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2. cap. 15. p. 188-223.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos autores, 2011.

RUBIO-BELLIDO, M.; MADRID, F.; MORILLO, E.; VILLAYERDE, J. Assisted attenuation of a soil contaminated by diuron using hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and organic amendments. **Science of The Total Environment**, v. 502, p. 699-705, 2015.

SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10th Edition. 10. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 2014.

SHENG, G.; YANG, Y.; HUANG, M.; YANG, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental pollution**. v. 134, p. 457-63, 2005.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. Métodos de Controle de Plantas Daninhas. In: DA SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**. Viçosa: UFV, 2013. Cap. 2. p. 70-72.

SILVA, C. et al. Interferência de plantas daninhas na cultura do sorgo sacarino. **Bragantia**, v. 73, n. 4, p. 438-445, 2014.

SINGH, B.; FARENHORST, A.; GAUTIER, J.; PENNOCK, D.; DEGEHARDT, D. McQUEEN, R. Soil characteristics and herbicide sorption coefficients in 140 soil profiles of two irregular undulating to hummocky terrains of western Canada. **Geoderma**, v. 232, p. 107-116, 2014.

SMEBYE, A. et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. **Chemosphere**, v. 142, p. 100-105, 2016.

SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 99-104, 2015.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Pesticide properties database. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>> Acesso em 13 abr. 2018.

VAN DER LINDEN, A.M.A.; TIKTAK, A.; BOESTEN, J.J.T.I.; LEIJNSE, A. Influence of pH-dependent sorption and transformation on simulated pesticide leaching. **Science of the total environment**, v. 407, n. 10, p. 3415-3420, 2009.

YANG, Y.; CHUN, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6736-6741, 2004.

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

## CAPÍTULO II

### ANÁLISE MULTIVARIADA E REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HEXAZINONE EM DIFERENTES SOLOS

#### RESUMO

O hexazinone é um herbicida pré-emergente com alta solubilidade, e quando na solução do solo pode atingir lençóis freáticos. Para recomendações seguras desse produto é necessário considerar a capacidade de sorção e dessorção dos solos. A correlação existente entre os atributos químicos e físicos do solo com a sorção e dessorção de herbicidas pode permitir a criação de modelos matemáticos capazes de estimar a capacidade de sorção e dessorção de diferentes solos. Assim, nesse trabalho levantou-se a hipótese que é possível criar modelos de regressão múltipla capazes de estimar os coeficientes de sorção e dessorção de um solo para o hexazinone, e que a combinação de técnicas multivariadas pode auxiliar na escolha de atributos, melhorando o ajuste e precisão de modelos de regressão múltipla. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi utilizar a combinação de técnicas multivariadas na criação de modelos de regressão múltipla para estimar os valores de  $K_f$  e  $K_d$  dos solos para o hexazinone, baseando-se nos atributos químicos e físicos do solo. As análises de correlação e componentes principais associadas com a análise de agrupamento permitiu a técnica de regressão linear múltipla gerar modelos com maior capacidade de predição. Modelos de regressão formados a partir de grupos de solos com maior similaridade apresentaram alto ajuste e poder de predição de  $K_f$  e  $K_d$ . A matéria orgânica, seguida da capacidade de troca catiônica foram os atributos com maior importância na capacidade de sorção e dessorção do hexazinone em diferentes solos.

**Palavras-chave:** Análise de cluster. Análise discriminante. Análise fatorial. Impacto ambiental.

## MULTIVARIATE ANALYSIS AND MULTIPLE LINEAR REGRESSION FOR PREDICTION OF THE CAPACITY OF HEXAZINONE SORPTION AND DESSORTION IN DIFFERENT SOILS

### ABSTRACT

Hexazinone is a pre-emergent herbicide with high solubility, and when in soil solution it can reach groundwater. For safe recommendations of this product it is necessary to consider the sorption and desorption capacity of the soils. The correlation between the chemical and physical attributes of the soil with sorption and desorption of herbicides can allow the creation of mathematical models capable of estimating the sorption and desorption capacity of different soils. Thus, in this work the hypothesis was raised that it is possible to create multiple regression models capable of estimating the sorption and desorption coefficients of a soil for hexazinone, and that the combination of multivariate techniques can help in the selection of attributes, improving the fit and accuracy of multiple regression models. In this sense, the objective of this work was to use the combination of multivariate techniques in the creation of multiple regression models to estimate the  $K_{fs}$  and  $K_{fd}$  values of soils for hexazinone, based on soil chemical and physical attributes. Correlation analyzes and main components associated with clustering analysis allowed the multiple linear regression technique to generate models with greater predictive capacity. Regression models formed from groups of soils with greater similarity presented high adjustment and prediction power of  $K_{fs}$  and  $K_{fd}$ . The organic matter followed by the cation exchange capacity were the most important attributes in the sorption and desorption capacity of hexazinone in different soils.

**Keywords:** Cluster analysis. discriminant analysis. Factor analysis. Environmental impact.

## 1 INTRODUÇÃO

O hexazinone (3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine 2,4 (1H,3H)-dione) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinonas (UNIVERSIDADE DE HERTFORDSHIRE, 2018), usado em aplicações pré-emergentes para controlar uma grande variedade de plantas daninhas folhas largas e gramíneas em plantações de cana-de-açúcar (MAPA). Esse herbicida é classificado como uma base fraca ( $pK_a = 2,2$ ), apresentando alta solubilidade em água ( $33,000 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

O destino de um herbicida no solo é definido pelos os processos de sorção, dessorção e lixiviação (DENG et al., 2017; KHORRAM et al., 2017). Os dois primeiros determinam a quantidade de herbicida que estará disponível na solução do solo, e uma vez nessa fase, a molécula pode sofrer lixiviação e atingir águas subterrâneas (FARIA et al., 2018). Para herbicidas com alta mobilidade, como hexazinone, o potencial de contaminação de lençóis freáticos é ainda maior. Esse herbicida já tem sido detectado em recursos d'água próximos a cultivos de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, Brasil (MACHADO et al., 2016).

A sorção e dessorção de um herbicida no solo deve ser determinada para que recomendações seguras sejam realizadas no campo. A capacidade de sorção e dessorção de um solo para um determinado herbicida pode ser mesurada através de isotermas. Dentre elas, a isoterma de Freundlich tem sido frequentemente usada para obter os coeficientes de sorção e dessorção ( $K_f_s$  e  $K_f_d$ ) de herbicidas em diferentes solos (GONZÁLEZ et al., 2015; KAUR et al., 2016; YUE et al., 2017). Os atributos químicos e físicos do solo definem a sorção e dessorção de um herbicida. Portanto, os coeficientes  $K_f_s$  e  $K_f_d$  podem sofrer grande variação devido à grande diversidade de solos quanto às suas propriedades químicas e físicas (KUMARI et al., 2016; SEBASTIAN et al., 2017). Uma alternativa é usar modelos matemáticos capazes de estimar os coeficientes  $K_f_s$  e  $K_f_d$  de um herbicida no solo.

Modelos lineares e não lineares já foram utilizadas em diferentes estudos, especialmente para estimar propriedades ecológicas do solo. Entre as técnicas lineares, a regressão linear múltipla (RLM) é uma ferramenta comumente usada (WERE et al., 2015; XU et al., 2016; SHARMA et al., 2018). Estudos já utilizaram modelos de regressão linear múltipla para estimar a capacidade de saturação de água do solo, bem como a degradação de ecossistemas, e alguns modelos apresentaram bom poder predição. Nos modelos de melhor performance, a escolha das variáveis foi uma etapa fundamental para criação de um modelo representativo (SHE et al., 2015; KHALEDIAN et al., 2017).

Nesse âmbito, as técnicas multivariadas de correlação, componentes principais, e agrupamento podem auxiliar o pesquisador na escolha de variáveis independentes com alto grau de correlação com a variável dependente. Essas variáveis, uma vez escolhidas, podem compor modelos de regressão múltipla, permitindo a criação de equações simples e com bom poder de predição. Nesse sentido, levantou-se a hipótese de que é possível criar modelos de regressão múltipla capazes de estimar os coeficientes de sorção e dessorção de um solo para o hexazinone, e que a combinação de técnicas multivariadas podem auxiliar na escolha de atributos, melhorando o ajuste e precisão de modelos de regressão múltipla. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi utilizar a combinação de técnicas multivariadas na criação de modelos de regressão múltipla para estimar os valores de  $K_f$  e  $K_d$  dos solos para o hexazinone, baseando-se nos atributos químicos e físicos do solo.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

Os ensaios de tempo de equilíbrio, sorção, e dessorção foram realizados no Laboratório de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido por uso da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em triplicata.

### **2.1 Coleta de solos**

Amostras de solos foram coletadas em 18 regiões diferentes em estados produtores de cana-de-açúcar do Brasil. As amostras foram coletadas camada de 0-20 cm, em locais sem histórico de utilização de herbicidas. Os solos foram secos ao ar, peneirados em malha de 2 mm e caracterizados química e fisicamente segundo a Embrapa (2009).

**Tabela 1.** Atributos físico-químicos das 18 amostras de solos

| SOLO | pH   | MO   | P                   | K      | Ca <sup>+2</sup> | Mg <sup>+2</sup> | Al <sup>+3</sup> | H+Al  | CTC   | V     | m     | Areia | Argila |
|------|------|------|---------------------|--------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|      | Água | %    | mg dm <sup>-3</sup> |        |                  |                  |                  |       |       |       |       | %     |        |
| S01  | 4,85 | 1,03 | 0,51                | 58,96  | 0,98             | 0,19             | 0,20             | 4,29  | 5,98  | 28,00 | 11,00 | 68,30 | 31,70  |
| S02  | 4,15 | 3,41 | 35,63               | 180,66 | 2,89             | 0,70             | 0,30             | 9,08  | 13,71 | 34,00 | 6,00  | 78,00 | 22,00  |
| S03  | 4,88 | 1,40 | 6,71                | 30,01  | 0,43             | 0,65             | 0,20             | 8,58  | 10,16 | 16,00 | 11,00 | 87,50 | 12,40  |
| S04  | 4,64 | 2,52 | 0,71                | 34,03  | 1,52             | 2,82             | 0,50             | 11,88 | 16,78 | 30,00 | 9,00  | 57,00 | 43,00  |
| S05  | 5,86 | 1,23 | 4,73                | 108,13 | 1,89             | 1,76             | 0,00             | 4,79  | 1,76  | 46,70 | 0,00  | 86,00 | 14,00  |
| S06  | 5,84 | 1,77 | 0,91                | 108,13 | 1,37             | 1,77             | 0,00             | 5,45  | 1,77  | 40,61 | 0,00  | 74,00 | 23,00  |
| S07  | 6,53 | 1,51 | 2,29                | 97,04  | 5,43             | 2,94             | 0,00             | 4,95  | 2,94  | 64,51 | 0,00  | 62,00 | 37,00  |
| S08  | 4,43 | 0,58 | 0,12                | 21,98  | 0,5              | 1,37             | 0,4              | 4,13  | 6,43  | 36,00 | 15,00 | 41,00 | 43,00  |
| S10  | 5,08 | 1,34 | 1,70                | 64,16  | 3,5              | 0,64             | 0,50             | 5,78  | 10,47 | 45,00 | 10,00 | 91,00 | 9,00   |
| S14  | 6,62 | 1,01 | 4,47                | 94,83  | 1,21             | 0,46             | 0,00             | 4,95  | 0,46  | 30,47 | 0,00  | 78,00 | 22,00  |
| S16  | 6,12 | 2,05 | 9,54                | 97,04  | 3,23             | 2,25             | 0,00             | 7,59  | 2,25  | 44,57 | 0,00  | 57,80 | 42,20  |
| S18  | 4,90 | 2,10 | 15,47               | 222,30 | 4,94             | 1,79             | 0,26             | 7,37  | 7,55  | 49,75 | 3,42  | 42,90 | 57,10  |
| S19  | 7,20 | 1,14 | 149,5               | 195,00 | 10,17            | 0,78             | 0,00             | 2,21  | 11,45 | 83,85 | 0,00  | 55,00 | 45,00  |
| S21  | 6,50 | 2,92 | 19,36               | 390,00 | 8,51             | 4,09             | 0,00             | 3,52  | 13,59 | 79,40 | 0,00  | 22,40 | 77,60  |
| S22  | 6,70 | 1,91 | 118,09              | 327,60 | 9,02             | 5,95             | 0,00             | 2,88  | 15,81 | 84,58 | 0,00  | 54,80 | 45,20  |
| S23  | 5,50 | 1,67 | 5,47                | 109,00 | 3,45             | 1,74             | 0,02             | 3,88  | 5,48  | 58,46 | 0,33  | 75,50 | 24,50  |
| S26  | 6,40 | 2,12 | 2,38                | 483,60 | 12,86            | 2,58             | 0,00             | 3,58  | 16,68 | 82,34 | 0,00  | 26,60 | 73,40  |
| S27  | 6,30 | 1,85 | 16,62               | 105,30 | 4,15             | 1,20             | 0,00             | 2,50  | 5,61  | 69,16 | 0,00  | 87,60 | 12,40  |

MO= Carbono orgânico. CTC= Capacidade de troca catiônica efetiva. V= Saturação de bases. m= Saturação por alumínio.

## 2.2 Reagentes

O experimento foi conduzido com a utilização de reagentes de grau analítico e HPLC. O padrão de hexazinone usado possuía pureza de 99,6%. Uma solução estoque de hexazinone foi preparada na concentração de 1.000 µg mL<sup>-1</sup> em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas através de diluições da solução estoque em CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>.

## 2.3 Método Analítico

A quantificação do hexazinone foi realizada por cromatografia líquida de alta performance, detector do UHPLC tipo DAD da Shimadzu (modelo nexera X2 SPD-M30A), coluna C18 de aço inox da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS III (1.6 µm) 75 mm de comprimento x 2 mm diâmetro interno. As condições cromatográficas utilizadas foi uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH)/acetonitrila, na proporção de 3:7. Volume de injeção de 5 µL, uma razão de fluxo de 0,2 mL min<sup>-1</sup> e comprimento de onda 247nm.

## 2.4 Determinação da cinética de sorção e do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio necessário para a sorção e dessorção do hexazinone nos solos foi realizado pelo método “batch equilibrium” (OECD, 2000). Tubos falcons contendo 2 gramas de solo foram preenchidas com 10 mL de uma solução do herbicida na concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , preparada em  $\text{CaCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos) à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 rpm por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  diretamente para “vials” de 1,5 mL. Após esse processo, as amostras contidas nos “vials” foram analisadas por cromatografia líquida de alta performance (UHPLC) para quantificação da concentração do hexazinone.

## 2.5 Determinação do coeficiente de sorção do hexazinone

A sorção do hexazinone nos solos foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque nas concentrações de 0,1; 0,22; 0,45; 1; 2; 3,5 e  $7 \text{ mg L}^{-1}$  do herbicida em solução de  $\text{CaCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Tubos Falcon contendo 2 g de solos foram preenchidas com 10,0 mL da solução contendo o hexazinone em diferentes concentrações em  $\text{CaCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  pelo tempo de equilíbrio para cada amostras de solo. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 rpm durante sete minutos. Em seguida, O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de PVDF de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  para “vials” de 1,5 mL. A concentração de diuron nas amostras contidas nos “vials” foram quantificadas por análise cromatográfica de alta performance (UHPLC).

A quantificação do herbicida sorvido ao solo ( $C_s$ ) em  $\text{mg kg}^{-1}$ , foi realizada por diferença entre a quantidade de solução padrão adicionada inicialmente ao solo ( $C_p$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$ , e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_e$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$ . Os valores de  $C_e$  e de  $C_s$  foram ajustados pela equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ) para a interpretação do processo de sorção.

## 2.6 Determinação do coeficiente de dessorção do hexazinone

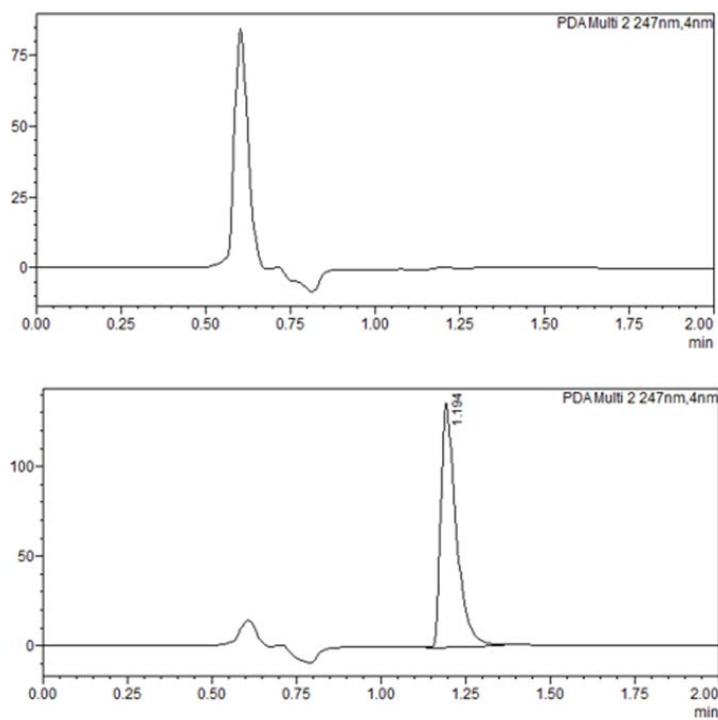
Após a retirada do sobrenadante nos todos falcons usados na sorção, 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$  isenta de herbicida foram adicionados aos tubos. Posteriormente, os

tubos foram fechados e agitados em misturador vórtex por 10 segundos. Uma nova agitação vertical foi realizada pelo mesmo período de tempo encontrado nos ensaios de tempo de equilíbrio à temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Em seguida, parte do sobrenadante foi recolhido e filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm diretamente em “vials” de 1,5 mL, e analisado por UHPLC.

A quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) da concentração do herbicida que permaneceu sorvida ao solo após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida sorvida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada. Os valores obtidos foram ajustados pela equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ).

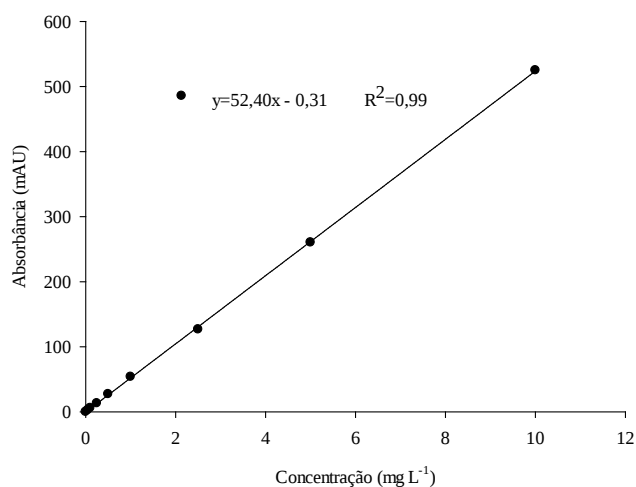
## 2.7 Linearidade do método, curva analítica, seletividade e limites de detecção e quantificação

A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  isenta e com presença do hexazinone (Figura 1).



**Figura 1.** Seletividade do método para uma amostra fortificada do hexazinone (a) em relação ao controle (b).

A linearidade foi determinada utilizando dez concentrações de hexazinone em triplicata de 0,0 a 10  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  (Figura 2).



**Figura 2.** Linearidade do método em concentrações crescentes de hexazinone.

## 2.8 Análise estatística

Os atributos químicos e físicos dos 18 solos foram submetidos a análise de correlação de Pearson, análise de componentes principais (ACP), e análise de regressão linear múltipla. Com esse procedimento foi gerado um modelo de regressão 1 para estimar os valores de Kfs e Kfd. Baseados na análise de correlação e ACP, uma análise de agrupamento (cluster) e discriminante foi realizada para formação de grupos de solos. Posteriormente, uma análise de regressão linear múltipla baseada nos solos de cada grupo criado pela análise cluster foi realizada para geração de outros modelos de regressão. Em todos os casos, a análise de regressão linear múltipla foi realizada do tipo passo a passo.

Os modelos de regressão linear múltiplo foram comparados pelos valores de RMSE (erro relativo absoluto médio) e  $R^2$  (coeficiente de determinação). O RMSE foi calculado de acordo com a Eq. (1):

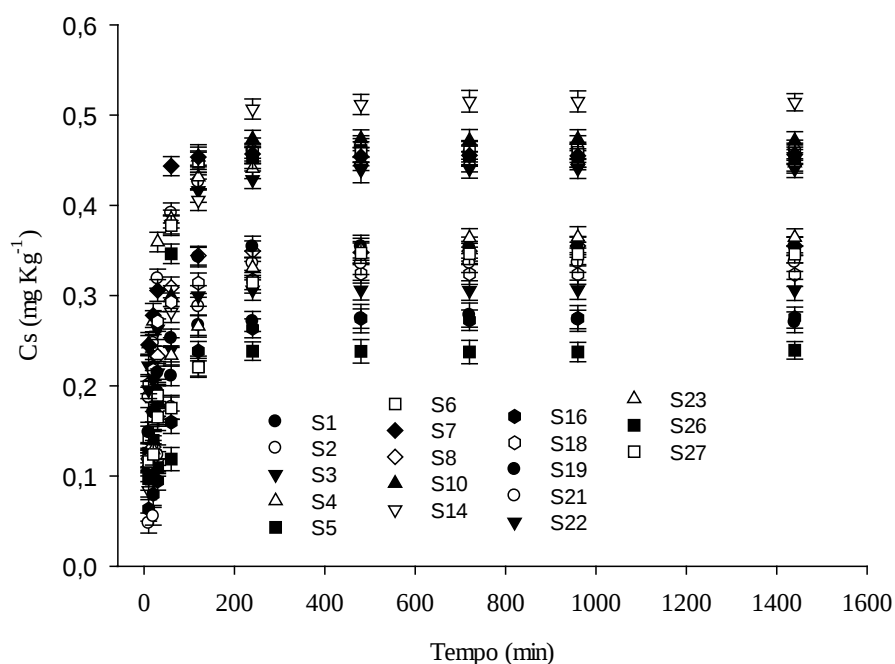
$$\text{Eq. 1: } RSME = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (y_i - x_i)^2$$

onde  $n$  é o número de observações,  $Y_i$  é o valor de Kfs ou Kfd mensurados nos solos, e  $X_i$  é o valor de Kfs ou Kfd estimado pelo modelo. Os valores do RMSE que se aproximam de zero e os valores de  $R$  próximos a 1 indicam que o modelo fornece previsões precisas. O coeficiente do RMSE é uma medida de precisão e confiabilidade para calibração e conjuntos de dados usados no teste (OZTURK et al., 2011).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

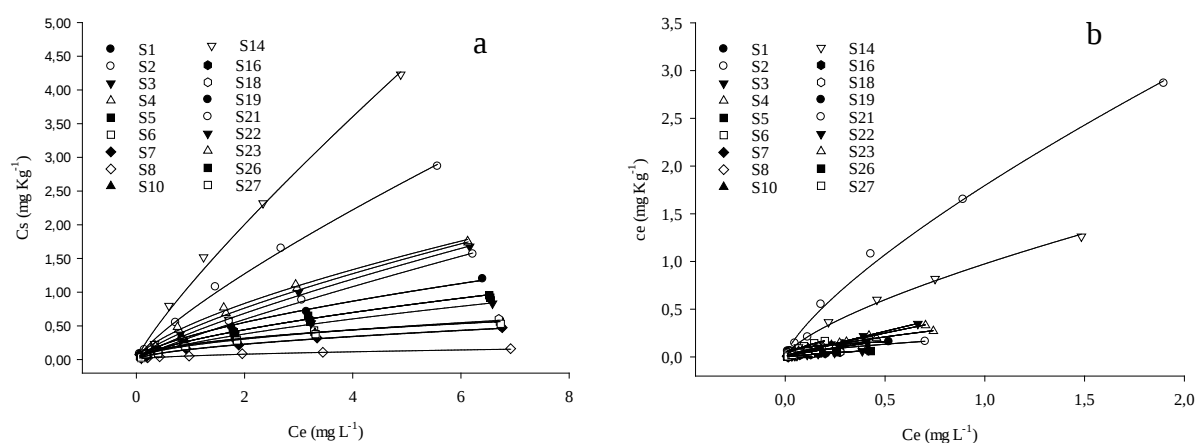
#### 3.1 Tempo de equilíbrio, isotermas de sorção e dessorção

Após 4 horas sob agitação, a concentração adsorvida ao solo se tornou constante para todos os 18 solos (Figura 3). O tempo de equilíbrio é atingido quando a concentração de herbicida entre solo e solução torna-se constante. Para as 18 amostras de solo o tempo de 4 horas foi considerado como o tempo de equilíbrio entre solo e solução.



**Figura 3.** Curva de cinética da sorção e tempo de equilíbrio do hexazinone de amostras de 18 solos brasileiros. As barras representam o erro padrão da média.

As isotermas obtidas para todos os solos foram do tipo isotérmico “L”, onde a concentração adsorvida no solo diminuiu quando concentrações crescentes do hexazinone foi adicionado aos solos (Figura 4). O modelo matemático de Freundlich foi aplicado aos dados para estimar os coeficientes de sorção ( $K_f$ ) e dessorção ( $K_d$ ) das amostras de solo.



**Figura 4.** Isotermas de Freundlich da sorção (a) e dessorção (b) do hexazinone em amostras de amostras de 18 solos.

Os parâmetros da equação e o coeficiente de determinação para as 18 amostras de solos são apresentados na Tabela 2. Os dados se ajustaram ao modelo de Freundlich apresentando alto coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99$ ).

**Tabela 2.** Valores de  $K_{fs}$ ,  $K_{fd}$ ,  $1/n$  e  $R^2$  da equação de Freundlich, ajustada para a sorção e dessorção do hexazinone em 18 solos.

| Solo | -----Coeficientes de sorção----- |       |       | -----Coeficientes de dessorção----- |       |       |
|------|----------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------|-------|
|      | $K_{fs}$                         | $1/n$ | $R^2$ | $K_{fd}$                            | $1/n$ | $R^2$ |
| 1    | 0,35                             | 0,65  | 0,99  | 0,19                                | 0,27  | 0,99  |
| 2    | 0,73                             | 0,80  | 0,99  | 1,80                                | 0,74  | 0,99  |
| 3    | 0,40                             | 0,79  | 0,99  | 0,51                                | 0,94  | 0,99  |
| 4    | 0,47                             | 0,73  | 0,99  | 0,46                                | 0,87  | 0,99  |
| 5    | 0,29                             | 0,65  | 0,99  | 0,31                                | 0,83  | 0,99  |
| 6    | 0,23                             | 0,48  | 0,99  | 0,44                                | 0,60  | 0,99  |
| 7    | 0,16                             | 0,57  | 0,99  | 0,27                                | 0,63  | 0,99  |
| 8    | 0,06                             | 0,51  | 0,99  | 0,58                                | 0,94  | 0,99  |
| 10   | 0,21                             | 0,53  | 0,99  | 0,30                                | 0,60  | 0,99  |
| 14   | 1,12                             | 0,84  | 0,99  | 0,97                                | 0,70  | 0,99  |
| 16   | 0,28                             | 0,61  | 0,99  | 0,13                                | 0,80  | 0,99  |
| 18   | 0,18                             | 0,61  | 0,99  | 0,09                                | 0,43  | 0,99  |
| 19   | 0,19                             | 0,48  | 0,99  | 0,15                                | 0,76  | 0,99  |
| 21   | 0,33                             | 0,86  | 0,99  | 0,20                                | 0,61  | 0,99  |
| 22   | 0,24                             | 0,66  | 0,99  | 0,13                                | 0,81  | 0,99  |
| 23   | 0,52                             | 0,68  | 0,99  | 0,34                                | 0,69  | 0,99  |
| 26   | 0,25                             | 0,69  | 0,99  | 0,10                                | 0,56  | 0,99  |
| 27   | 0,19                             | 0,54  | 0,99  | 0,33                                | 0,82  | 0,99  |

### 3.2 Análise correlação, componentes principais, e regressão linear múltipla

A análise de correlação entre os atributos dos 18 solos estudados permitiu descartar algumas variáveis para a análise de componentes principais (ACP), uma vez que variáveis com alta correlação possuem a mesma capacidade de explicar os resultados. As variáveis K, Ca e Mg demonstraram alta correlação positiva com a saturação de bases (v) (0,75; 0,90; 0,81) (Tabela 2).

**Tabela 3.** Coeficientes de correlação linear simples (r) entre atributos de 18 solos brasileiros

|                  | pH   | MO    | P    | K    | Ca <sup>+2</sup> | Mg <sup>+2</sup> | Al <sup>+3</sup> | H+Al  | CTC   | V     | m      | Areia | Argila |
|------------------|------|-------|------|------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| pH               | 1,00 | -0,12 | 0,47 | 0,47 | 0,63             | 0,39             | -0,82*           | -0,65 | -0,12 | 0,73* | -0,81* | -0,20 | 0,27   |
| MO               |      | 1,00  | 0,02 | 0,48 | 0,28             | 0,38             | 0,03             | 0,41  | 0,52  | 0,18  | -0,25  | -0,26 | 0,35   |
| P                |      |       | 1,00 | 0,34 | 0,56             | 0,29             | -0,26            | -0,37 | 0,38  | 0,56  | -0,29  | -0,15 | 0,19   |
| K                |      |       |      | 1,00 | 0,88*            | 0,57             | -0,42            | -0,38 | 0,54  | 0,75* | -0,51  | -0,67 | 0,74*  |
| Ca <sup>+2</sup> |      |       |      |      | 1,00             | 0,52             | -0,42            | -0,49 | 0,54  | 0,91* | -0,53  | -0,61 | 0,68   |
| Mg <sup>+2</sup> |      |       |      |      |                  | 1,00             | -0,29            | -0,15 | 0,40  | 0,89* | -0,40  | -0,53 | 0,56   |
| Al <sup>+3</sup> |      |       |      |      |                  |                  | 1,00             | 0,60  | 0,34  | -0,55 | 0,85*  | 0,09  | -0,16  |
| H+Al             |      |       |      |      |                  |                  |                  | 1,00  | 0,16  | -0,68 | 0,41   | 0,17  | -0,15  |
| CTC              |      |       |      |      |                  |                  |                  |       | 1,00  | 0,33  | 0,20   | -0,43 | 0,47   |
| V                |      |       |      |      |                  |                  |                  |       |       | 1,00  | -0,65  | -0,49 | 0,54   |
| M                |      |       |      |      |                  |                  |                  |       |       |       | 1,00   | 0,11  | -0,21  |
| Areia            |      |       |      |      |                  |                  |                  |       |       |       |        | 1,00  | -0,98* |
| Argila           |      |       |      |      |                  |                  |                  |       |       |       |        |       | 1,00   |

MO= matéria orgânica. CTC= capacidade de troca catiônica. m= saturação por alumínio.\*Significativo ao p-valor  $\geq 0,05$ .

A saturação de bases (V) é obtida através da soma entre os cátions de reação básica no solo, dentre eles o K, Ca, Mg e Na. Assim, a alta correlação entre os cátions K, Ca, e Mg, com a v era esperada, e portanto, eliminar tais variáveis (K, Ca, e Mg) podem melhorar os resultados obtidos na ACP (LAWRENCE et al., 2017).

As variáveis saturação por alumínio (m) e Al<sup>+3</sup> apresentaram alta correlação negativa com pH (0,80; 0,81) (Tabela 2). Na maioria dos solos tropicais, como os usados nesse estudo, a presença de Al<sup>+3</sup> é menor em solos com maior pH (EIMIL-FRAGA et al., 2015) explicando a correlação negativa entre essas duas variáveis. O maior pH dos solos é resultado, principalmente, da maior quantidade hidroxilas, que na solução aquosa do solo, precipitam o Al<sup>+3</sup>. Essa correlação negativa entre pH e Al<sup>+3</sup> é frequentemente encontrada em diferentes tipos de solos (LI; JOHSON, 2016; CHAMIER et al., 2015). A m é calculada pela razão entre a quantidade de Al<sup>+3</sup> e a capacidade de troca catiônica do solo (CTC), justificando a alta

correlação positiva entre  $m$  e  $Al^{+3}$ , e negativa com pH. Portanto, as variáveis  $m$  e  $Al^{+3}$  foram desconsideradas nas futuras análises de componentes principais.

Outras variáveis que demonstraram alta correlação entre si foram a argila e areia (0,98) (Tabela 3). A argila é o componente que apresenta maior atividade e capacidade de adsorver pesticidas orgânicos através das interações que podem ocorrer entre a molécula com as cargas negativas e com os óxidos metálicos desse componente (PRADO et al., 2014). Portanto, esse atributo do solo foi escolhido para integrar as análises de componentes principais.

AACP foi realizada considerando as variáveis independentes pH, MO, P, (H+Al), CTC, v e argila. As variáveis dependentes  $K_f$  e  $K_d$  também foram adicionadas para visualizar a inter-relação entre as variáveis independentes e dependentes. A análise de componentes principais reduziu o número de variáveis estudadas para 3 (Tabela 4).

**Tabela 4.** Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e os respectivos componentes principais, autovalores, autovalor acumulado, porcentagem da variância e porcentagem da variância acumulada

|            | Autovalores | Porcentagem da variância (%) | Autovalor acumulado | Porcentagem da variância acumulada (%) |
|------------|-------------|------------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| <b>CP1</b> | 3,35        | 37,16                        | 3,35                | 37,17                                  |
| <b>CP2</b> | 2,87        | 31,85                        | 6,21                | 69,02                                  |
| <b>CP3</b> | 0,89        | 9,96                         | 7,11                | 78,98                                  |

Esses três componentes foram formados a partir da combinação das variáveis pH, MO, P, (H+Al), CTC, v e argila, e capturaram 78,98% da variação total entre os solos estudados (Tabela 4). Além de reduzir o número de variáveis que explicam grande parte da variação entre os solos, é possível identificar qual das variáveis (pH, MO, P, (H+Al), CTC, v e argila) são mais importantes para compor cada nova variável formada (JI et al., 2016).

Dentre as variáveis consideradas como independentes, o pH, MO e (H+Al) foram as com maior importância para compor o CP1, enquanto as variáveis v, CTC e argila foram os principais responsáveis pela formação do CP2 (Tabela 5). A variável P e argila apresentaram maior importância para compor o CP3 (Tabela 5).

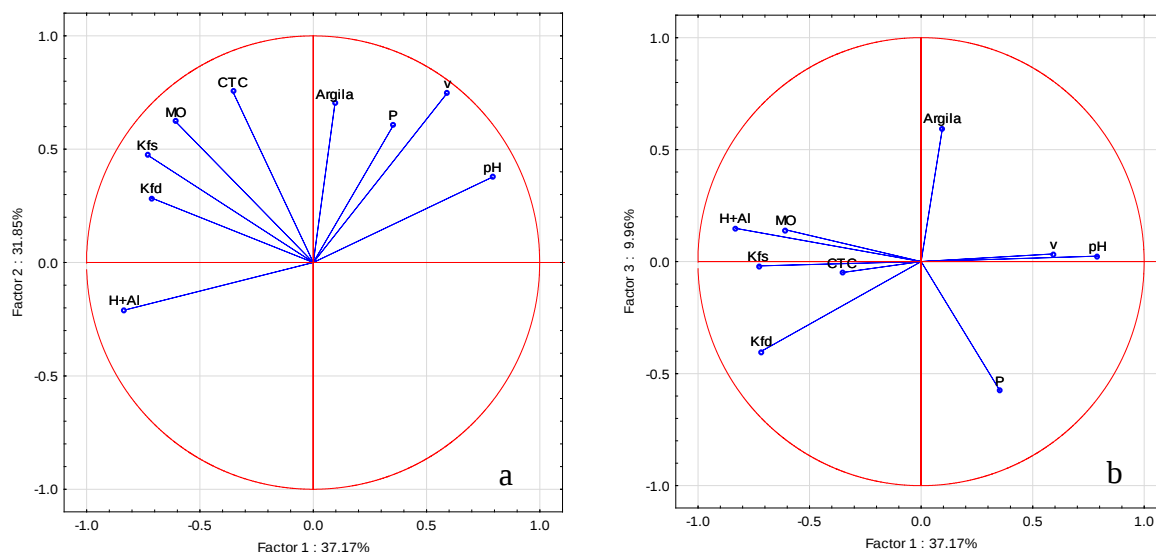
**Tabela 5.** Cargas fatoriais dos atributos do solo e dos coeficientes Kfs e Kfd para cada componente principal

| Variáveis | CP 1      | CP 2      | CP 3      |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| pH        | 0,791725  | 0,377405  | 0,024371  |
| MO        | -0,608521 | 0,623125  | 0,142286  |
| P         | 0,354117  | 0,606807  | -0,577161 |
| V         | 0,590818  | 0,747279  | 0,034401  |
| CTC       | -0,354899 | 0,754231  | -0,048919 |
| H+Al      | -0,832385 | -0,209755 | 0,148765  |
| Argila    | 0,095874  | 0,700595  | 0,596868  |
| Kfs       | -0,730008 | 0,473461  | -0,019116 |
| Kfd       | -0,715893 | 0,285603  | -0,400389 |

\*Valores destacados sinalizam os atributos com maior contribuição em cada componente.

A construção do modelo de regressão linear múltiplo deve se basear nas variáveis que melhor explicam a variação total dos solos, descartando as variáveis com menor importância. Esse processo permite tornar o modelo mais simples sem reduzir sua representatividade (EBRAHIMI et al., 2017). No entanto, é necessário que essas variáveis apresentem uma boa correlação com a variável dependente do modelo. Portanto, é necessário avaliar a correlação entre as principais variáveis independentes que compõe cada fator com o Kfs e Kfd.

Através da composição espacial de CP1, CP2 e CP3 é possível correlacionar as variáveis dependentes com as independentes. O gráfico entre os eixos CP1-CP2 demonstrou que a MO foi a variável de maior correlação com o Kfs e Kfd, com coeficiente de 0,70 e 0,56 (Figura 5a). No espaço CP1-CP3, a MO, (H+Al) e CTC apresentaram uma correlação positiva com Kfs (0,62; 0,61; 0,72) e Kfd (0,68; 0,69; 0,74) (Figura 5b). Por outro lado, as variáveis V e pH demonstraram uma correlação negativa tanto com Kfs e Kfd (Figura 5b). A correlação negativa é evidenciada pela inclinação, próxima a 180°, entre os vetores de Kfs e Kfd com V e pH. Os vetores referentes a argila e P não apresentaram uma boa correlação com as variáveis dependentes, portanto, não foram usadas na análise de regressão múltipla.



**Figura 5.** Vetores plotados no espaço CP1–CP2 (a) e CP1–CP3 (b).

Após a análise de componentes principais, as variáveis independentes pH, MO, (H+Al), V e CTC foram utilizadas para análise de regressão linear múltipla. A análise de regressão linear múltipla, passo a passo, foi utilizada para examinar quais atributos do solo selecionados da ACP podem estimar os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$ . Esse método utiliza uma estatística chamada AIC (Akaike's Information Criterion), que é uma medida da qualidade relativa dos modelos estatísticos para um dado conjunto de dados. Nesse processo cada variável é adicionada passo a passo, permitindo minimizar o problema da multicolinearidade entre as propriedades do solo (JAGADAMMA et al., 2008).

Os modelos gerados pela análise de regressão linear múltipla para estimar  $Kf_s$  e  $Kf_d$  apresentaram diferenças quanto as variáveis independentes (Tabela 6). O modelo para  $Kf_s$  foi formado pelas variáveis MO, v e CTC (Tabela 6). Apenas 2 variáveis foram usadas para construção do modelo para  $Kf_d$  (Tabela 6). A equação formada para  $Kf_s$  e  $Kf_d$  apresentaram baixo ajuste (0,55 e 0,41) (Tabela 6).

Apesar da análise de componentes principais demonstrar a existência de correlação entre as variáveis independentes com  $Kf_s$  e  $Kf_d$ , essas variáveis não geraram um modelo representativo capaz de estimar com precisão tanto  $Kf_s$  quanto  $Kf_d$ . Um estudo propôs um modelo linear múltiplo para estimar o coeficiente de sorção do glifosato em diferentes solos da Argentina, selecionando os atributos do solo para compor o modelo através da análise de componentes principais. O modelo de 7 variáveis gerado apresentou alto ajuste e capacidade de estimar o valor de  $Kf_s$  para o glifosato (GERÓNIMO et al., 2018).

**Tabela 6.** Valor de  $\beta$  para os parâmetros da equação obtida após a análise de regressão múltipla passo a passo para os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$

| Modelo 1 | Interseção | MO   | v       | CTC  | pH    | H+Al | RMSE | R <sup>2</sup> |
|----------|------------|------|---------|------|-------|------|------|----------------|
| $Kf_s$   | 0,13       | 0,14 | -0,0026 | 0,01 | -     | -    | 0,10 | 0,55           |
| $Kf_d$   | 1,23       | 0,23 | -       | -    | -0,23 | -    | 0,31 | 0,41           |

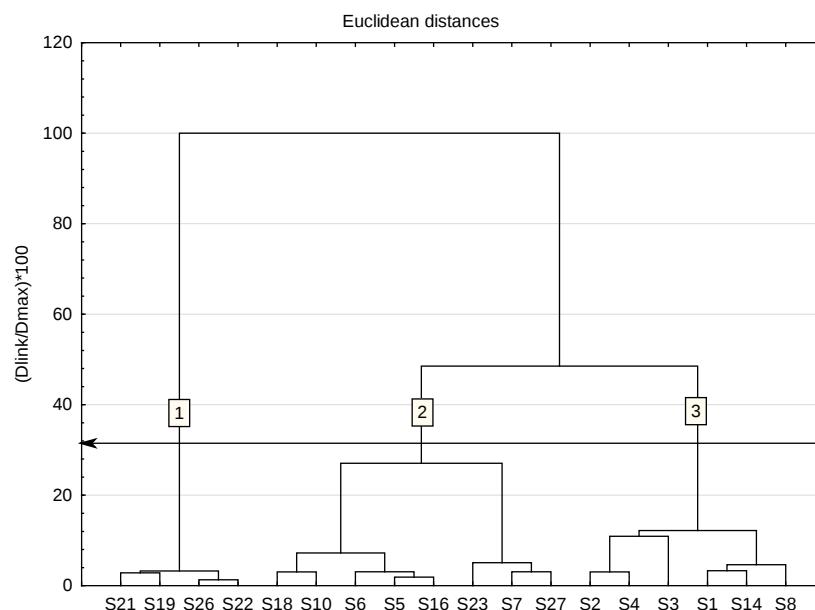
MO= matéria orgânica. v= saturação por bases. CTC= capacidade de troca catiônica.

A diferença entre os resultados do presente trabalho com o proposto por Gerónimo et al. (2018) pode estar relacionado ao grau de correlação dos atributos do solo com o  $Kf_s$ . O atributo teor de argila apresentou alta correlação com a sorção com glifosato (0,88), e um modelo formado apenas com essa variável atingiu ajustes de 0,73. De forma contrária, os atributos dos solos estudados nesse trabalho demonstraram uma menor correlação para os valores de  $Kf_s$  e  $Kf_d$ , apenas 0,72 e 0,74 para CTC, e esse fato pode ter prejudicado a criação de um modelo representativo e preciso.

Ebrahimi et al. (2017) utilizaram os atributos do solo para criar dois modelos capazes de estimar a população de Azotobacteria no solo. Após a análise de regressão linear múltipla, passo a passo, os atributos dos solos não se ajustaram ao modelo, demonstrando baixo poder para estimar a população de Azotobacteria. Esses autores também realizaram uma análise de correlação entre os atributos do solo e a população de Azotobacteria, e as variáveis, assim como nesse trabalho, não apresentaram uma alta correlação com a variável dependente a ser estimada.

### 3.3 Análise cluster, regressão linear múltipla, e análise de discriminante

A fim de aumentar a correlação entre os atributos do solo e os coeficientes de  $Kf_s$  e  $Kf_d$ , uma análise cluster foi realizada utilizando as variáveis com maior importância e que melhor se correlacionaram com os coeficientes de  $Kf_s$  e  $Kf_d$  segundo a ACP. Após a análise cluster, os 18 solos estudados foram separados subjetivamente em 3 grupos (Figura 5).



**Figura 6.** Dendrograma e altura de corte para separação dos 18 solos brasileiros em grupos de maior similaridade.

A análise de Person dentro de cada grupo formado demonstrou que o agrupamento aumentou a correlação existente entre os atributos do solo com  $Kf_s$  e  $Kf_d$  (Tabela 7). O agrupamento dos solos em classes de maior similaridade permitiu separar solos cujas as variáveis pH, MO, (H+Al), CTC e v afetaram de foram similar os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$ .

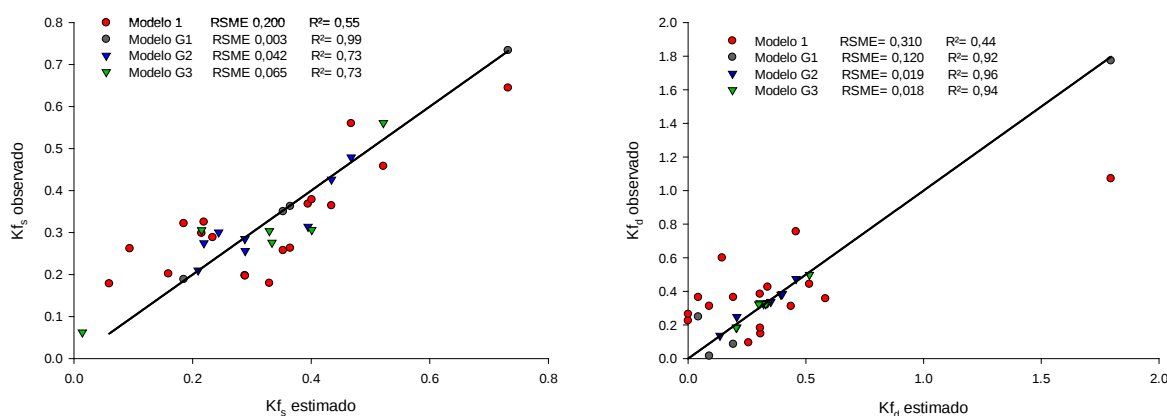
**Tabela 7.** Coeficientes de correlação linear simples ( $r$ ) entre atributos dos solos e os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$  dentro de cada grupo formado pela análise cluster

|        | Grupo  |       |      |       |       |      |       |       |       |      |       |       |      |      |      |
|--------|--------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|
|        | 1      |       |      |       |       | 2    |       |       |       |      | 3     |       |      |      |      |
|        | pH     | MO    | H+Al | CTC   | v     | pH   | MO    | H+Al  | CTC   | v    | pH    | MO    | H+Al | CTC  | v    |
| $Kf_s$ | -0,92* | 0,74* | 0,47 | 1     | -0,34 | 0,61 | 0,85* | 0,08  | 0,82* | 0,36 | -0,56 | 0,76* | 0,53 | 0,64 | 0,07 |
| $Kf_d$ | -0,82* | 0,88* | 0,75 | 0,95* | -0,43 | 0,58 | 0,93* | -0,15 | 0,86* | 0,55 | -0,58 | 0,96* | 0,41 | 0,86 | 0,22 |

\*Significativo ao p-valor  $\geq 0,05$ .

As propriedades do solo que mais se correlacionaram com a sorção e dessorção do hexazinone para o G1 foram o pH, MO, e CTC, enquanto que para os solos do G2, o pH não demonstrou alta correlação com  $Kf_s$  e  $Kf_d$  (0,61 e 0,58). Assim, uma análise de regressão múltipla que considere a variável pH para os solos de G2 pode reduzir a capacidade de predição do modelo. Da mesma maneira, os solos de G3 apresentaram maior correlação apenas com a variável MO, porém no modelo 1 criado a partir de todos 18 solos, as variáveis pH, CTC, e v foram consideradas na composição da equação. Esse fato pode explicar a falta de ajuste do modelo 1, tornando inviável o uso da regressão linear.

Os valores de RMSE e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram respectivamente menores e maiores para os modelos formados em cada grupo de solo (modelo G1, G2 e G3) comparado ao modelo 1 (Figura 7). O aumento da correlação entre alguns atributos do solo com os coeficientes de  $Kf_s$  e  $Kf_d$  após o agrupamento resultou em melhores modelos de regressão com maior poder de predição, indicando que a separação de solos em grupos de similaridade pode auxiliar na decisão de quais variáveis irão compor o modelo de regressão linear múltipla.



**Figura 7.** Valores de  $Kf_s$  (a) e  $Kf_d$  (b) observado e estimado, RMSE e  $R^2$  para os modelos de regressão linear múltiplo 1, G1, G2 e G3.

Houve diferença quanto aos atributos do solo e os pesos de cada atributo que formaram cada modelo (Tabela 8). A MO foi a variável observada em todos os modelos (Tabela 8). Os valores de  $\beta$  para MO nos modelos de G1, G2 e G3 foram maiores comparado ao modelo de regressão geral (Tabela 8).

**Tabela 8.** Valor de  $\beta$  para os parâmetros da equação obtida após a análise de regressão múltipla passo a passo para os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$  dos modelos 1, G1, G2 e G3.

| Modelo | Coeficiente de sorção e dessorção | Interseção | pH    | $\beta$ |      |        |   |
|--------|-----------------------------------|------------|-------|---------|------|--------|---|
|        |                                   |            |       | MO      | H+Al | CTC    | v |
| 1      | $Kf_s$                            | 0,13       | 0,14  | 0,0026  | 0,01 | -      | - |
|        | $Kf_d$                            | 1,23       | 0,23  | -       | -    | -0,23  | - |
| G1     | $Kf_s$                            | 0,02       | -     | 0,05    | -    | 0,0012 | - |
|        | $Kf_d$                            | -0,94      | -     | 0,34    | -    | 0,11   | - |
| G2     | $Kf_s$                            | 0,63       | -0,08 | 0,08    | -    | -      | - |
|        | $Kf_d$                            | -0,09      | -     | 0,22    | -    | -      | - |
| G3     | $Kf_s$                            | -0,08      | -     | 0,12    | -    | 0,02   | - |
|        | $Kf_d$                            | 0,10       | -     | 0,08    | -    | 0,01   | - |

O maior peso para a variável MO indica que esse atributo foi o principal responsável pela sorção do hexazinone nos solos. Independente do grupo de solo considerado, quanto maior a quantidade de MO nos solos, maior será a sorção do hexazinone. De maneira geral, a MO é o principal componente para sorção de pesticidas orgânicos no solo, e frequentemente é usado para descontaminação ambiental (DECHENE et al., 2014; KOHAY et al., 2015; MARÍN-BENITO et al., 2018; WU et al., 2018).

Nos modelos gerados para  $K_{fd}$ , nos grupos 1, 2, e 3 a MO também apresentou maior valor positivo para  $\beta$  comparado as outras variáveis (Tabela 8). No modelo 1, a MO não foi considerada como variável da equação, participando apenas os atributos pH e CTC (Tabela 8).

A dessorção é um processo inverso a sorção, ou seja, mede a capacidade do herbicida, uma vez adsorvido ao solo, em voltar para solução (MARTINS et al., 2018). Solos com alto valor de  $K_{fd}$  possuem menor dessorção, portanto, a MO contribuiu, segundo os modelos gerados, para reduzir a dessorção do hexazinone. A MO é um componente altamente complexo, com diferentes sítios de ligação. A molécula do hexazinone pode ser adsorvida a esse componente por ligações eletrostáticas, do tipo Van der Waals, e ligações de hidrogênio, e esse fato reduz a dessorção do hexazinone nos solos.

O valor de  $\beta$  para MO foi baixo (0,0026) para  $K_{fs}$  e inexistente para  $K_{fd}$  nos modelos gerais (Tabela 8). A baixa importância dessa variável pode explicar o baixo ajuste dos modelos. Estudos já avaliaram a sorção e dessorção do hexazinone em diferentes solos, e aqueles com maiores teores de MO foram os que apresentaram maior sorção, e baixa dessorção do herbicida, evidenciando a alta correlação da MO com a sorção e dessorção do hexazinone (DOS REIS et al., 2017; TONIÊTO et al., 2016). O modelo 1 ao desconsiderar a importância desse componente no processo de sorção e dessorção foi incapaz de prever os coeficientes  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ .

A MO e a CTC foram as variáveis consideradas no modelo de regressão linear múltipla criado a partir dos solos do G1 e G3 (Tabela 8). Os valores de  $\beta$  dessas variáveis foram positivos para  $K_{fs}$  e  $K_{fd}$ , indicando que o aumento na MO e CTC dos solos elevam a capacidade de sorção, bem como reduz a dessorção do hexazinone. Estudos demonstraram que a adição de MO nos solos pode elevar a capacidade de sorção do hexazinone. Atualmente, o biochar, resíduo resultante da carbonização de material vegetal, quando adicionado aos solos pode aumentar a sorção de diversos poluentes orgânicos (DAWOOD et al., 2017; REN et al., 2018).

O papel da CTC do solo na adsorção do hexazinone está relacionada a capacidade desse herbicida em forma regiões de maior eletropositividade. Solos com maior CTC

possuem maior carga líquida negativa, e esse fato pode elevar a afinidade com o hexazinone. Esse herbicida possui grupamentos funcionais do tipo amida que podem apresentar carga residual positiva. Essa região de maior eletropositividade é atraída pelas cargas negativas dos coloides orgânicos e minerais do solo, ocorrendo a adsorção. Além disso, a maior atração entre o hexazinone e as cargas negativas do solo pode aumentar a energia necessária para que aconteça a dessorção.

Nos modelos gerados a partir dos solos agrupados em G3, a MO foi o atributo com maior valor de  $\beta$  (Tabela 8). No modelo de Kfs, outro atributo considerado foi o pH, com valores negativos para  $\beta$  (Tabela 8). Segundo o modelo para Kfs em G3, solos com maior pH possuem menor capacidade de sorção, e maior dessorção do hexazinone. O hexazinone é classificado como uma base fraca, e o aumento do pH reduz o número de moléculas protonadas no solo. Uma vez em estado neutro, a atração eletrostática entre herbicida e as cargas negativas do solo é menor, reduzindo assim a sorção do hexazinone.

A porcentagem de acerto para análise de discriminante foi em média de 88,89% (Tabela 9).

**Tabela 9.** Porcentagem acumulada para análise discriminante

| Grupo | Porcentagem | G 1:1 | G 2:2 | G 3:3 |
|-------|-------------|-------|-------|-------|
| G 1:1 | 100,00      | 4     | 0     | 0     |
| G 2:2 | 87,50       | 0     | 7     | 1     |
| G 3:3 | 83,33       | 0     | 1     | 5     |
| Total | 88,89       | 4     | 8     | 6     |

A análise de discriminante permite classificar diferentes solos dentro dos grupos formados através da função discriminante obtida após o procedimento. Essa função considera as variáveis usadas na análise de agrupamento. A porcentagem de acerto na classificação dos solos pode aumentar quando um maior número de amostras é utilizado, porém, a margem obtida foi considerada boa, aproximando de outros estudos que também utilizaram os atributos do solo na análise discriminante (LITAOR et al., 2017; RATE, 2018).

O uso de regressão linear múltipla é uma ferramenta simples que pode ser usada na formação de modelos simples de predição, principalmente quando existe uma alta correlação entre as variáveis dependentes e independentes. Em situações onde não existe essa alta correlação, o agrupamento das amostras em classes de maior similaridade pode permitir a geração de modelos com maior poder de predição. A função discriminante pode ser usada para enquadrar solos nos grupos obtidos pela análise cluster. Posteriormente, os coeficientes

de  $Kf_s$  e  $Kf_d$  podem ser estimados através de seus atributos químicos e físicos utilizando o modelo representativo de cada grupo. Esses procedimentos podem evitar o uso de regressões não-lineares complexas para estudos que visam estimar os coeficientes de  $Kf_s$  e  $Kf_d$  para diferentes herbicidas.

#### **4 CONCLUSÕES**

A análise de correlação e componentes principais não permitiu a geração de regressões lineares múltiplas capazes de estimar os coeficientes  $Kf_s$  e  $Kf_d$ .

A técnica de regressão linear múltipla gerou modelos com maior capacidade de predição quando associadas as análises de correlação e componentes principais com a análise de agrupamento.

Modelos de regressão formados a partir de grupos de solos com maior similaridade apresentaram alto ajuste e poder de predição de  $Kf_s$  e  $Kf_d$ .

A matéria orgânica seguida da capacidade de troca catiônica foram os atributos com maior importância na capacidade de sorção e dessorção do hexazinone em diferentes solos.

## REFERÊNCIAS

CHAMIER, Jessica et al. Aluminium (Al) fractionation and speciation; getting closer to describing the factors influencing  $Al^{3+}$  in water impacted by acid mine drainage.

**Chemosphere**, v. 130, p. 17-23, 2015.

DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 76-81, 2017.

GERONIMO, E.; APARICIO, V.; COSTA, J. L. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. **Geoderma**, v. 322, p. 140-148, 2018.

DECHENE, A. et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.

DENG, H. et al. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381-390, 2017.

DOS REIS, F. C. et al. Leaching of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

EBRAHIMI, M. et al. Comparison of artificial neural network and multivariate regression models for prediction of Azotobacteria population in soil under different land uses. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 140, p. 409-421, 2017.

EIMIL-FRAGA, C. et al. Influence of parent material on the aluminium fractions in acidic soils under Pinus pinaster in Galicia (NW Spain). **Geoderma**, v. 255, p. 50-57, 2015.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013.

FARIA, A. T. et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 5, p. 214, 2018.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 41-48, 2015.

JAGADAMMA, S. et al. Nitrogen fertilization and cropping system impacts on soil properties and their relationship to crop yield in the central Corn Belt, USA. **Soil and Tillage Research**, v. 98, n. 2, p. 120-129, 2008.

Ji, W. et al. Prediction of soil attributes using the Chinese soil spectral library and standardized spectra recorded at field conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 492-500, 2016.

KAUR, P. et al. Adsorption and Desorption Characteristics of Pretilachlor in Three Soils of Punjab. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 10, p. 376, 2016.

KHALEDIAN, Y. et al. Assessment and monitoring of soil degradation during land use change using multivariate analysis. **Land Degradation & Development**, v. 28, n. 1, p. 128-141, 2017.

KHORRAM, M. S. et al. Effects of aging process on adsorption–desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 180-191, 2017.

KOHAY, H.; IZBITSKI, A.; MISHAEL, Y. G. Developing polycation-clay sorbents for efficient filtration of diclofenac: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 15, p. 9280-9288, 2015.

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, n. 6, p. 174, 2016.

LAWRENCE, G. B. et al. Soil Base Saturation Combines with Beech Bark Disease to Influence Composition and Structure of Sugar Maple-Beech Forests in an Acid Rain-Impacted Region. **Ecosystems**, p. 1-16, 2017.

LI, W.; JOHNSON, C. E. Relationships among pH, aluminum solubility and aluminum complexation with organic matter in acid forest soils of the Northeastern United States. **Geoderma**, v. 271, p. 234-242, 2016.

LITAOR, M. I.; KHADYA, N. The impact of olive mill wastewater spreading on soils using integrated approach of proximal soil survey, spatial, and multivariate analyses. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-10, 2017.

MACHADO, C. S. et al. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230-237, 2016.

MARÍN-BENITO, J. M. et al. Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. **Geoderma**, v. 313, p. 205-216, 2018.

MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.

OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development. OECD guidelines for the testing of chemicals-Adsorption–Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Test Guideline, vol. 106, OECD Publications, Paris, 2000.

OZTURK, Murat; SALMAN, Ozlem; KOC, Murat. Artificial neural network model for estimating the soil temperature. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 91, n. 4, p. 551-562, 2011.

PPDB - Pesticide Properties Database. Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>> Acesso em: 20 Mar. 2018.

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.

RATE, A. W. Multielement geochemistry identifies the spatial pattern of soil and sediment contamination in an urban parkland, Western Australia. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1106-1120, 2018.

REN, X. et al. Effect of exogenous carbonaceous materials on the bioavailability of organic pollutants and their ecological risks. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 116, p. 70-81, 2018.

SEBASTIAN, D. J. et al. Influence of soil properties and soil moisture on the efficacy of indaziflam and flumioxazin on *Kochia scoparia* L. **Pest Management Science**, v. 73, n. 2, p. 444-451, 2017.

SHARMA, L. K.; SINGH, T. N. Regression-based models for the prediction of unconfined compressive strength of artificially structured soil. **Engineering with Computers**, v. 34, n. 1, p. 175-186, 2018.

SHE, D. et al. Multivariate empirical mode decomposition derived multi-scale spatial relationships between saturated hydraulic conductivity and basic soil properties. **Soil, Air, Water**, v. 43, n. 6, p. 910-918, 2015.

TONIÊTO, T. A. P. et al. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3960-3966, 2016.

WERE, K. et al. A comparative assessment of support vector regression, artificial neural networks, and random forests for predicting and mapping soil organic carbon stocks across an Afrotropical landscape. **Ecological Indicators**, v. 52, p. 394-403, 2015.

WU, D. et al. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol. **Science of The Total Environment**, v. 616, p. 1449-1456, 2018.

XU, X. et al. Soil properties control decomposition of soil organic carbon: Results from data-assimilation analysis. **Geoderma**, v. 262, p. 235-242, 2016.

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

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os herbicidas são substâncias que desempenham função essencial nos sistemas agrícolas, no controle das plantas daninhas, estas competem com as culturas pelos recursos naturais limitantes do crescimento. Por serem substâncias exógenas ao meio ambiente, é necessário se compreender seu comportamento nos ecossistemas naturais, como forma de aumentar a eficiência no controle das plantas daninhas e evitar/reduzir a contaminação ambiental. Os estudos de sorção e dessorção do hexazinone em solos brasileiros são realizados utilizando-se amostras de poucos solos e, frequentemente, desconsideram o uso de ferramentas estatísticas para explicar os fenômenos observados.

A presente pesquisa apresentou importante contribuição no entendimento dos fatores relacionados com o comportamento do hexazinone em solos brasileiros. No estudo ficou demonstrado que a sorção e dessorção do hexazinone dependem diretamente dos atributos do solo. Neste sentido, o aumento do pH do solo, prática utilizada para corrigir a acidez dos solos brasileiros com a aplicação de calcário, contribui para diminuir a sorção e aumentar a dessorção do hexazinone.

A combinação de técnicas multivariadas auxiliar na escolha de atributos que melhoram o ajuste e precisão de modelos de regressão múltipla. As análises de correlação e de componentes principais associadas com a análise de agrupamento permitiu a técnica de regressão linear múltipla gerar modelos que podem prever a capacidade sorptiva e dessorptiva de um solo, estes modelos de regressão formados a partir de grupos de solos com maior similaridade, apresentaram alto ajuste e poder de predição de  $K_f$  e  $K_{fd}$ .