

## **Sorção do mesotrione em relação às propriedades físico-químicas de sete solos brasileiros cultivados com milho<sup>(1)</sup>**

**Kassio Ferreira Mendes<sup>(2)</sup>; Rodrigo Floriano Pimpinato<sup>(3)</sup>; Roque de Carvalho Dias<sup>(4)</sup>; Valdemar Luiz Tornizielo<sup>(5)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.

<sup>(2)</sup> Estudante de Doutorado em Ciências (Química na Agricultura e no Ambiente); Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP; Piracicaba, SP; kassio\_mendes\_06@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Técnico do Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP; <sup>(4)</sup> Estudante de Agronomia; Universidade Federal de Viçosa - UFV; <sup>(5)</sup> Professor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP.

**RESUMO:** A capacidade de retenção dos solos em relação os herbicidas influencia diretamente no seu destino final no ambiente. Para tal, objetivou-se com este trabalho avaliar a sorção do mesotrione [2-(4-metilsulfonil-2-nitrobenzoi)-1,3- ciclohexadiona] em sete solos brasileiros cultivados com milho, compostos por diferentes propriedades físico-químicas, para entender os principais parâmetros responsáveis pelo comportamento deste herbicida em áreas agrícolas do país. O experimento foi realizado em solos abrangendo uma ampla gama de textura granulométrica, com a capacidade de troca catiônica (CTC) variando de 44 a 154 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; potencial hidrogeniônico (pH) de 6,0 a 7,7; carbono orgânico (OC) de 0,58 a 27,32 g kg<sup>-1</sup>; e teor de argila mineral (AM) de 50 a 605 g kg<sup>-1</sup>. A sorção do mesotrione, apresentou valores de K<sub>d</sub> (coeficiente de sorção) variando entre 0,09 a 5,05 L kg<sup>-1</sup>, sendo influenciada principalmente pelo teor de AM e pH nos solos estudados. Conclui-se que os valores de K<sub>d</sub> do mesotrione podem estimar com maior precisão o comportamento deste herbicida em solos brasileiros com propriedades semelhantes aos estudados, e oferece melhor acurácia quando se utiliza modelos matemáticos.

**Termos de indexação:** ácido fraco, retenção no solo, textura granulométrica.

### **INTRODUÇÃO**

A sorção de herbicidas neutros tem sido extensivamente estudada e o teor de matéria orgânica do solo e sua natureza molecular tem papel fundamental neste processo (Arias-Estevéz et al., 2008), mas o comportamento no solo dos herbicidas ionizáveis é mais complexo, sendo dependente pH do solo, mas também sobre o conteúdo e propriedades de outros constituintes além da matéria orgânica, incluindo argilas e hidróxido e óxido de Fe/Al (Kah & Brown, 2006). Trabalhos desenvolvidos por Alekseeva et al.

(2014), relataram que os processos de sorção do mesotrione no solo são complexos, envolvendo os constituintes minerais e orgânicos (ácidos fúlvico), porém as interações entre o herbicida e os componentes do solo são fracas, resultando na completa reversibilidade da sorção do mesotrione.

O mesotrione é um herbicida seletivo, pertencente à família tricetona, desenvolvido para utilização em cultura de milho (Mitchell et al., 2001). Herbicidas da tricetona são quimicamente derivados a partir de aleloquímicos naturais (leptospermone), produzido pela planta *Callistemon citrinus*. Do composto natural leptospermone foram produzidos análogos, dos quais resultou a molécula de mesotrione, com atividade 100 vezes maior, atuando na biossíntese de carotenóide através da interferência na atividade da enzima HPPD (4-hidroxifenilpiruvato-dioxigenase) nos cloroplastos, causando o branqueamento das plantas daninhas sensíveis com posterior necrose e morte dos tecidos vegetais em cerca de 1 a 2 semanas (Mitchell et al., 2001; Beaudegnies et al., 2009). Aplicação agrícola destes herbicidas é cada vez maior, em particular, o mesotrione, proporciona controle em pré e em pós-emergência das plantas daninhas de folhas largas, juntamente com algumas gramíneas anuais.

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho avaliar a sorção do mesotrione em sete solos brasileiros cultivados com milho, compostos por diferentes propriedades físico-químicas, para entender os principais parâmetros responsáveis pelo comportamento deste herbicida em áreas agrícolas do país.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento de sorção com o herbicida <sup>14</sup>C-mesotrione foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA, da Universidade de São Paulo – USP, Piracicaba, SP. A metodologia empregada foi estabelecida conforme as diretrizes da OECD - 106



"Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method" (OECD, 2000).

As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0 a 10 cm de profundidade), com prévia limpeza da camada vegetal, em sete locais diferentes de áreas cultivadas com milho no Brasil. No laboratório, os solos foram dispostos em bandejas individuais, onde permaneceram a temperatura ambiente para secagem. Após a secagem foram peneirados em peneiras de 2,0 mm, armazenados a temperatura ambiente em embalagens plásticas, devidamente identificadas, e as propriedades físico-químicas das amostras, seguidas da classificação de solos brasileiros, conforme a EMBRAPA (2013), se encontram na **tabela 1**.

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas dos solos (0-10 cm de profundidade) estudados neste experimento.

Solo	Origem	pH	CTC	CO	AM
BR1 LVdf	Rio Paranaíba, MG	6,4	154	27,32	509
BR2 RQo	Barra do Bugres, MT	7,7	44	0,58	50
BR3 RQo	Barra do Bugres, MT	7,3	84	4,07	124
BR4 LVd	Tangará da Serra, MT	6,0	107	22,09	605
BR5 LVd	Tangará da Serra, MT	6,7	116	12,21	324
BR6 NVef	Piracicaba, SP	6,4	129	18,02	376
BR7 PVAd	Piracicaba, SP	6,9	55	5,23	151

LVdf = Latossolo Vermelho distroférrico; NQo = Neossolo Quartzarênico órtico; LVd = Latossolo Vermelho distroférrico; NVef = Nitossolo Vermelho eutroférrico; PVAd = Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico; pH = potencial hidrogeniônico (H<sub>2</sub>O); CTC = capacidade de troca catiônica (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>); CO = carbono orgânico (g kg<sup>-1</sup>); AM = argila mineral (g kg<sup>-1</sup>). **Fonte:** Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.

O delineamento experimental foi conduzido inteiramente ao acaso, em um arranjo fatorial 7 x 5, com sete tipos de solo e cinco concentrações avaliadas. O experimento foi realizado em frascos de teflon com capacidade de 50 mL cada e tampa rosqueada. Alíquotas de 10 g de cada solo foram pesadas em triplicata nos frascos de teflon e o volume de solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) 0,01 mol L<sup>-1</sup> utilizado foi de 10 mL, resultando na relação solo-solução 1:1 (m/v).

As soluções foram preparadas utilizando-se as seguintes concentrações do padrão analítico de

mesotrione não-radioativo, com 99,9% de pureza. A cada frasco contendo as soluções foi adicionada quantidade de padrão analítico radioativo, de modo que fossem obtidas as soluções de radioatividades iniciais.

A sorção foi avaliada em cinco concentrações relativas à dose máxima recomendada (DMR) para a cultura do milho, correspondente a 150,0 g i.a. ha<sup>-1</sup>, proporcionalmente 1, 2, 4, 6 e 8 vezes a DMR. As soluções radiomarcadas foram diluídas em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As soluções foram preparadas utilizando o <sup>14</sup>C-mesotrione de 98,4% de pureza radioquímica e atividade específica 3,45 MBq mg<sup>-1</sup>.

Em duplicata, as soluções de todas as concentrações radiomarcadas foram adicionadas aos frascos com auxílio de pipeta volumétrica de 10 mL calibrada. Na sequência, os frascos foram levados para mesa agitadora horizontal, em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2 °C, e permaneceram sob agitação durante 24 horas a 200 rpm, para atingirem a concentração de equilíbrio.

Ao final do período de equilíbrio, os frascos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos, e então alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada frasco foram pipetadas em duplicata para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus e analisados em espectrômetro de cintilação líquida, para determinar a concentração do <sup>14</sup>C-mesotrione na solução, por contagem da atividade radioativa. A quantidade sorvida do herbicida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração no sobrenadante após o equilíbrio. O restante do volume foi devidamente descartado.

O coeficiente linear de sorção (K<sub>d</sub>) foi calculado pela relação entre as concentrações remanescentes nos solos e as de equilíbrio (**Equação 1**).

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (1)$$

Onde: K<sub>d</sub> = coeficiente de sorção linear (L kg<sup>-1</sup>); C<sub>s</sub> = concentração do herbicida remanescente no solo (μmol kg<sup>-1</sup>); C<sub>e</sub> = concentração do herbicida na solução de equilíbrio (μmol L<sup>-1</sup>).

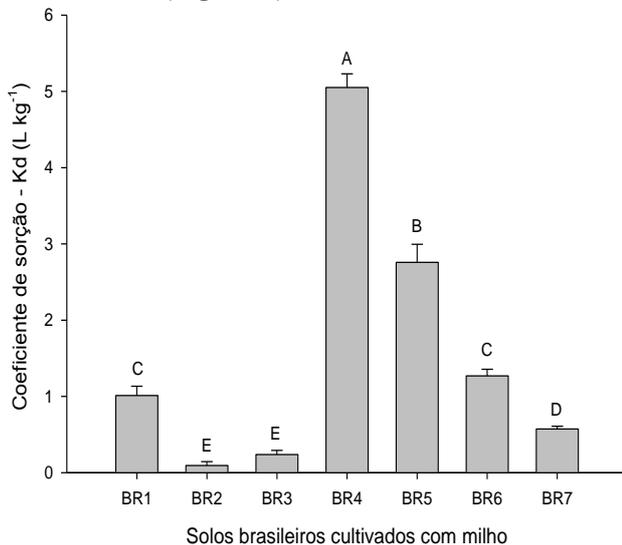
Os valores de K<sub>d</sub> foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (p<0,05), para determinar se havia diferenças significativas entre solos avaliados. Foram estimados os coeficientes de correlação de Pearson entre os valores de K<sub>d</sub> e as propriedades físico-químicas dos solos.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não houve interação significativa entre os solos avaliados e as concentrações de mesotrione aplicadas nos solos.

Os valores de  $K_d$  do mesotrione variaram entre 0,09 a 5,05  $L\ kg^{-1}$ , para o NQo (BR2) e o LVd (BR4), respectivamente (**Figura 1**). É importante salientar que o NQo (BR2) apresentou o menor teor de AM ( $50\ g\ kg^{-1}$ ) e o maior pH (7,7), enquanto que o LVd (BR4) apresentou o maior teor de AM ( $605\ g\ kg^{-1}$ ) e o menor pH (6,0), conforme apresentado na **tabela 1**. O NQo (BR3) não diferiu estatisticamente do NQo (BR2), possuindo características físico-químicas semelhantes (**Figura 1**).



**Figura 1** - Coeficiente de sorção –  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) do mesotrione de solos brasileiros cultivados com milho, representados por BR1 (LVdf), BR2 (NQo), BR3 (NQo), BR4 (LVd), BR5 (LVd), BR6 (NVef) e BR7 (PVAd). A barra vertical associada com cada coluna representa o desvio padrão ( $\pm DP$ ) de cada valor de média ( $n = 6$ ). Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). DMS = 0,26015 e CV (%) = 8,30.

Em 15 solos, representativos do potencial uso de mesotrione em áreas agrícolas da Europa e dos EUA, Dyson et al. (2002), encontraram que os valores de  $K_d$  do mesotrione variaram entre 0,13 a 5,00  $L\ kg^{-1}$  corroborando com os dados apresentados neste trabalho.

Correlação de Pearson entre os valores de  $K_d$  do mesotrione e as propriedades físico-químicas de solos cultivados com milho no Brasil apresentou coeficiente significativamente negativo (-0,7510) para o pH e positivo (0,7707) para o teor de AM no solo, ou seja, se aumentar o pH a sorção do mesotrione diminui no solo e se aumentar o teor de

AM a sorção deste herbicida também aumenta.

Dyson et al. (2002) também relataram que a sorção do mesotrione apresentou correlação negativa com o pH e positiva com o teor de CO do solo.

Segundo Brighenti & Oliveira (2011), os herbicidas ácidos, como o mesotrione, são aqueles cujas formas moleculares (neutras) são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente. Quanto maior for o valor do  $pK_a$  (constante de dissociação) do herbicida, mais fraca é a sua força ácida; logo, menor a chance de o herbicida ficar aniônico. Se o pH da solução solo for maior que o  $pK_a$  do herbicida, a concentração da forma não-dissociada (molecular) será menor que a da forma aniônica. Isso ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH acima do valor do  $pK_a$  do herbicida ácido. O herbicida, ficando na forma aniônica, terá mais chances de ser transportado livremente através da solução do solo, a não ser que ele forme reações de complexação.

O mesotrione apresenta  $pK_a$  de 3,12 a 25°C, então a concentração da forma molecular foi menor que a forma aniônica neste trabalho, resultando em menor sorção nos solos avaliados.

## CONCLUSÕES

A sorção do mesotrione, apresentou valores de  $K_d$  variando entre 0,09 a 5,05  $L\ kg^{-1}$ , sendo influenciada principalmente pelo teor de AM e pH nos solos estudados.

Os valores de  $K_d$  do mesotrione podem estimar com maior precisão o comportamento deste herbicida em solos brasileiros com propriedades semelhantes aos estudados, e oferece melhor acurácia quando se utiliza modelos matemáticos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALEKSEEVA, T.; KOLYAGIN, Y.; SANCELME, M.; BESSE-HOGGAN, P. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France). *Chemosphere*, 111: 177-183, 2014.

ARIAS-ESTEVEZ, M.; LOPEZ-PERIAGO, E.; MARTINEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GANDARA, J.; MEJUTO, J.C.; GARCIA-RIO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123: 247-260, 2008.



BEAUDEGNIES, R.; EDMUNDS, A.J.F.; FRASER, T.E.M.; HALL, R.G.; HAWKES, T.R.; MITCHELL, G.; SCHAEZTER, J.; WENDEBORN, S.; WIBLEY, J. Herbicidal 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors – a review of the triketone chemistry story from a syngenta perspective. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17: 4134–4152, 2009.

BRIGHENTI, A.M.; OLIVEIRA, M.F. Biologia de plantas daninhas. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Eds.). *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba: Omnipax, 2011. p.1-36.

DYSON, J.S.; BEULKE, S.; BROWN, C.D.; LANE, M.C.G. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. *Journal of Environmental Quality*, 31: 613-618, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 3.ed., Brasília: Embrapa Solos, 2013. 353p.

KAH, M.; BROWN, C.D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 188: 149-217, 2006.

MITCHELL, G.; BARTLETT, D.W.; FRASER, T.E.M.; HAWKES, T.R.; HOLT, D.C.; TOWNSON, J.K.; WICHERT, R.A. Mesotrione: a new selective herbicide for use in maize. *Pest Management Science*, 57: 120-128, 2001.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals 106, Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. Paris: OECD, 2000. 44p.