

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade



Dissertação

Volatilização dos herbicidas 2,4-D e dicamba

Bruna Christofari Ceolin

Pelotas, 2019

Bruna Christofari Ceolin

Volatilização dos herbicidas 2,4-D e dicamba

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Fitossanidade (área de conhecimento: Herbologia).

Orientador: Luis Antonio de Avila, Ph.D.

Co-Orientador (es): Edinaldo Rabaioli Camargo, Ph.D.

Dr. Dirceu Agostinetto

Dr. Fábio Schreiber

Ananda Scherner Ph.D.

Pelotas, 2019

Bruna Christofari Ceolin

Volatilização dos herbicidas 2,4-D e dicamba

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Fitossanidade (área de conhecimento: Herbologia), Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 29 de julho de 2019.

Banca examinadora:

Prof. Luis Antonio de Avila, Ph.D. (Orientador)
Doutor em Agronomia pela Texas A&M University System.

Dr. João Paulo Refatti
Doutor em Fitossanidade pela Universidade Federal de Pelotas

Dra. Magali Kemmerich
Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Santa Maria.

Prof. Edinaldo Rabaioli Camargo, Ph.D.
Doutor em Agronomia pela Texas A&M University System.

Dedico este trabalho aos meus pais Marili e Dilmair, ao meu irmão William e ao meu namorado Gustavo.

Agradecimentos

A Deus, por guiar meus passos, dando força para seguir adiante, mostrando-me que este caminho era possível.

Aos meus Pais, Dilmair Antonio Ceolin e Marili Christofari Ceolin, que sempre me apoiaram na conquista dos meus sonhos, mesmo que isso implicasse na abdicação dos seus. Pelo incentivo, amor, confiança e carinho, não medindo esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida, meu eterno obrigado.

Ao meu irmão, William, sou grata por tudo que passamos juntos, por todas as experiências vividas. Tenho muito orgulho de chamá-lo de colega.

Ao meu namorado, Gustavo Dias Grill, pelo amor, apoio e incentivo. Obrigada por toda a ajuda, por ser meu porto seguro. Juntos somos mais fortes.

A todos os meus familiares e amigos, que mesmo à distância, me incentivaram e sempre desejaram sorte em minha vida.

Ao professor e pesquisador Ph.D Luis Antonio de Avila pela orientação, aprendizado, auxílio e contribuições prestadas neste caminho.

Ao professor e pesquisador Ph.D. Edinalvo Rabaioli Camargo pela coorientação e ensinamentos ao longo da minha jornada.

À Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-graduação em Fitossanidade pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas de pós-graduação pelo convívio, amizade, companheirismo e auxílio na execução dos trabalhos.

A pós-doutoranda Magali Kemmerich por todo o auxílio ao longo do desenvolvimento do trabalho, pela paciência e amizade.

A Caroline Nemitz pela amizade e por todo o apoio ao longo do curso.

As minhas amigas Kemili Melo, Loren Eymael e Geise Poêckel, obrigado pelo ombro amigo e incentivo sempre.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para o êxito do trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

*Coragem a estes homens, plantadores de esperança
Que, pisando suor na verga, fazem seu tempo e família
E pr'aqueles que florescem em cada sol que desponta
Entregando tropa pronta com a graxa destas coxilhas.
Pra quem vem tocando a vida, buscando pasto pro gado
Tem os olhos inundados de sonhos que são plantios
Tanto no braço do arado, como na rédea do pingo
Vê uma colheita surgindo, num mundo ao seu feitio.*

Márcio Nunes Corrêa

Resumo

CEOLIN, Bruna Christofari. **Volatilização dos herbicidas 2,4-D e dicamba.**

Orientador: Luis Antonio de Avila. 2019. 73 f. Dissertação (Mestrado em Fitossanidade) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Os herbicidas auxínicos são propensos a volatilizar e atingir culturas não-alvo adjacentes às áreas tratadas. Esta propriedade é afetada conforme a formulação do ingrediente ativo. O estudo do comportamento e dinâmica das moléculas e suas interações exige métodos de extração e amostragem eficientes. Assim, este trabalho teve como objetivo: desenvolver e validar métodos de análise e extração dos herbicidas 2,4-D e dicamba em amostras de ar por HPLC-MS/MS (Capítulo I); avaliar o potencial de volatilização de herbicidas auxínicos afetado pela presença de palha e em mistura com glifosato (Capítulo II); e, validar um protótipo de coletor passivo desenvolvido para o monitoramento de herbicidas auxínicos no ar (Capítulo III). Com os resultados obtidos, foi possível selecionar um método de extração eficiente, utilizando metanol acidificado a pH 2 com ácido fórmico, para eluição dos herbicidas 2,4-D e dicamba. No entanto, diferentes condições de eluição da coluna cromatográfica e temperatura de ionização da fonte foram necessárias, portanto, dois métodos de análises em HPLC-MS/MS foram utilizados. A quantidade de herbicida 2,4-D Colex-D™ volatilizada foi menor, em comparação as formulações 2,4-D DMA e dicamba DGA, entretanto, quando aplicado em mistura com glifosato, foi verificado um aumento no potencial de volatilização da formulação 2,4-D sal de colina, relacionados a mudanças no pH e solubilidade da calda. O coletor passivo foi validado, mostrando-se adequado para o uso no monitoramento dos herbicidas 2,4-D e dicamba no campo. Além disso, o sorvente Strata-X® foi eficiente na sorção dos analitos, sendo indicado para uso na amostragem de ar, como alternativa ao XAD-2.

Palavras-chave: Dissipação. Método analítico. Sorvente alternativo. Amostrador passivo.

Abstract

CEOLIN, Bruna Christofari. **Volatilization of the 2,4-D and dicamba herbicides.**

Advisor: Luis Antonio de Avila. 2019. 73 f. Dissertation (Masters of Crop Protection) - Faculty of Agronomy Eliseu Maciel, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2019.

Auxinic herbicides are likely to volatilize and reach non-target crops adjacent to treated areas. This property is affected by the active ingredient formulation. Studying the behavior and dynamics of molecules and their interactions requires efficient extraction and sampling methods. Thus, the objective of this work was to develop and validate methods of analysis and extraction of 2,4-D and dicamba herbicides in air samples by HPLC-MS / MS (Chapter I); to evaluate the volatilization potential of auxinic herbicides affected by the presence of straw and in mixture with glyphosate (Chapter II); and validate a passive collector prototype developed for the monitoring of auxinic herbicides in the air (Chapter III). According to the results, it was possible to select the most efficient extraction method, using methanol acidified to pH 2 with formic acid, to elute the herbicides 2,4-D and dicamba. However, different chromatographic column elution conditions and source ionization temperature were required, so two HPLC-MS / MS analysis methods were used. The amount of volatilized 2,4-D Colex-D™ herbicide was lower compared to the 2,4-D DMA and dicamba DGA formulations when applied on the straw. When the volatilization of the choline salt formulation in a tank mix with glyphosate was tested, it showed an increase in the volatilization potential, related to changes in pH and solution solubility. The passive collector was validated and proved suitable for use in the monitoring of 2,4-D and dicamba herbicides in the field. In addition, Strata-X® sorbent was efficient in analyte sorption and indicated for use in air sampling as an alternative to XAD-2.

Keywords: Dissipation. Analytical method. Alternative sorbet. Passive sampler.