**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade
microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de
solos**

Ana Carolina Ribeiro Dias

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba
2012**

Ana Carolina Ribeiro Dias
Engenheiro Agrônomo

**Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de
herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI**

Co-orientador:
Prof. Dr. **VALDEMAR LUIZ TORNISIELO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba
2012**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Dias, Ana Carolina Ribeiro

Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos / Ana Carolina Ribeiro Dias. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2012.

121 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2012.

1. Contaminação 2. Degradação do solo 3. Espectrometria 4. Herbicidas - Efeitos
5. Lixiviação do solo 6. Microbiologia do solo 7. Mineralogia do solo 8. Solos -
Propriedades físico-química I. Título

CDD 632.954
D541L

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Dedico,

Primeiramente, a minha querida mãe, Adenisi Marina Puccinelli, pela força, perseverança, amor e carinho, que me levaram a escolher sempre os melhores caminhos, às vezes com alguma pressão psicológica e varrinhas deixadas no caminho da pré-escola, mas que funcionou muito bem. Sempre me incentivando a realizar meus sonhos, mesmos os mais difíceis, como a imensa vontade de me formar em uma universidade conceituada, mesmo não tendo todos os recursos necessários para isso. E hoje dedico este título de doutorado a ela, por ser muito mais do que sonhei um dia.

Dedico também a minha irmã, Ana Claudia Ribeiro Dias, pelo amor e companheirismo e ao meu irmão Diego Lucas Ribeiro Dias (*in memoriam*), que tenho certeza que está sempre comigo.

Ao amor da minha vida, Murilo Saraiva Guimarães, por todos estes anos juntos de muito amor, carinho, compreensão e total companheirismo nos bons e maus momentos. E por me ajudar sempre a me desafiar, superando meus medos, me tornando uma mulher mais forte e confiante a cada dia.

Aos meus amigos, em especial ao Maxwell Antenor, pelo amor incondicional e pela grande alegria que trouxe a minha vida.

MINHA ETERNA GRATIDÃO!

AGRADECIMENTOS

- A Deus por me provar sempre que as conquistas são possíveis e recompensatórias diante as inúmeras dificuldades e esforços;
- À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, pelos melhores anos da minha vida e por toda a ajuda necessária para que eu conseguisse completar a minha graduação, mestrado e doutorado;
- À Casa do Estudante Universitário (CEU) por todo apoio e suporte durante todos os anos da minha graduação e pelos grandes amigos que fiz e que levo comigo para minha vida;
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo e em especial ao Laboratório de Ecotoxicologia;
- Ao Professor Dr. Pedro Jacob Christoffoleti pela orientação, confiança, amizade e pelas suas contribuições à minha formação acadêmica;
- Ao Professor Dr. Valdemar Luiz Tornisielo pela orientação, carinho, amizade, confiança no meu trabalho, as conversas sérias e as muitas divertidas e descontraídas. E aos conselhos que engrandeceram minha carreira profissional e principalmente minha vida pessoal;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa concedida, em nível de doutorado;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro à pesquisa;
- Ao Gerente de Aplicação de Defensivos Agrícolas da Usina Iracema, MSc. Luiz Henrique Franco de Campos pela autorização da coleta dos solos utilizados nos estudos;

- À minha amiga Vanessa C. do Brasil Cardinali por ter me introduzido nesta nova área de pesquisa;
- Aos grandes amigos Dorelli, Rodrigo e Thaís, pela ajuda incondicional, ensinamentos, paciência, carinho e amizade prestada a mim em todos os momentos desde que cheguei ao CENA;
- Aos amigos e companheiros de trabalho: Aderbal, Bruno, Carina, Cidinha, Eloana, Franz, Graziela, Larissa, Leila, Lucineide, Marcela, Marília, Nádia, Paulo, Rafael Grossi, Rafael Leal e Sérgio.
- Ao Eng. Agr. Dr. Marcelo Correa pela ajuda com as análises estatísticas e redação dos capítulos desta tese;
- À Luciane, secretária do PPG Fitotecnia da ESALQ-USP, pela ajuda e amizade;
- A todos os Professores da ESALQ/USP e do CENA/USP que engrandeceram a minha formação acadêmica e profissional desde a graduação.
- À Eliana Maria Garcia, bibliotecária da ESALQ/USP, pela grande ajuda no depósito desta tese;
- A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

A todos vocês muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
Referências	16
2 MOBILIDADE DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS	21
Resumo	21
Abstract	21
2.1 Introdução	22
2.2 Material e métodos	23
2.3 Resultados e discussão.....	28
3.4 Conclusão	33
Referências	33
3 LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS	37
Resumo	37
Abstract	37
3.1 Introdução	38
3.2 Material e métodos	40
3.3 Resultados e discussão.....	46
3.4 Conclusão	52
Referências	53
4 DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS.....	57
Resumo	57
Abstract	57
4.1 Introdução	58
4.2 Material e Métodos	59
4.2.1 Determinação da Umidade nas amostras de terra (U)	61
4.2.2 Capacidade de campo nas amostras de terra (CC)	62
4.2.3 Determinação da quantidade de terra a ser pesada	62
4.2.4 Determinação do volume de água a ser adicionado aos frascos	63

4.2.5 Montagem dos estudos.....	64
4.3 Resultados e discussão	69
4.4 Conclusão.....	83
Referências.....	83
5 MINERALIZAÇÃO DA ¹⁴ C-GLICOSE NA PRESENÇA DE HERBICIDAS E EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS	86
Resumo	86
Abstract.....	87
5.1 Introdução.....	87
5.2 Material e métodos	89
5.2.1 Determinação da Umidade nas amostras de terra (U).....	90
5.2.2 Capacidade de campo nas amostras de terra (CC).....	91
5.2.3 Determinação da quantidade de terra a ser pesada.....	91
5.2.4 Determinação do volume de água a ser adicionado aos frascos.....	92
5.2.5 Montagem dos estudos.....	93
5.3 Resultados e Discussão	97
5.4 Conclusão.....	107
Referências.....	107
ANEXOS.....	113

RESUMO

Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos

O presente estudo teve como objetivo avaliar a mobilidade, lixiviação, degradação, mineralização e mineralização da ^{14}C -glicose para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solo. Objetivou-se também avaliar a existência de associação da lixiviação, mobilidade, mineralização e mineralização da ^{14}C -glicose entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Todos os estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP utilizando as normas da "Organisation For Economic Co-operation and Development" (OECD) para os estudos de lixiviação, degradação, mineralização e mineralização da ^{14}C -glicose e as normas da "Environmental Protection Agency" (EPA) para o estudo de mobilidade. Os solos foram coletados na camada de 0 a 0,10 m de profundidade e classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo). Para os estudos de mobilidade, os herbicidas apresentaram a seguinte ordem quanto a mobilidade: hexazinona > metribuzin > diuron + hexazinona > diuron. A mobilidade dos herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona apresentaram associação inversa com a CTC e com o teor de argila. O metribuzin apresenta associação inversa com MO e argila dos solos. A mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram diferentes para cada tipo de solo estudado, sendo maior nos solos com maiores teores de argila. Os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para lixiviação: LVe: hexazinona > diuron + hexazinona $\geq$ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinona > metribuzin > diuron > hexazinona; NXe: diuron + hexazinona > diuron > metribuzin > hexazinona; PVAe e RQo: hexazinona > diuron + hexazinona > diuron > metribuzin, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com o tipo de solo. A lixiviação do herbicida diuron apresentou associação inversa com o teor de argila; o hexazinona com a CTC; o diuron + hexazinona com a CTC e com o teor de argila; o metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, matéria orgânica, CTC e carbono orgânico, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação deste herbicida. A mineralização do diuron apresentou associação com a CTC, CO, MO e teor de argila. Já a mineralização do hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin apresentaram associação inversa com o teor de argila. Não foi observado que a presença dos herbicidas diuron, hexazinone, diuron + hexazinone e metribuzin nos solos estudados tiveram efeito na atividade microbiana não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose. A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do diuron não apresentou associação com nenhum atributo físico-químico estudado. Já o diuron + hexazinona apresentou associação inversa com a MO. O metribuzin apresentou associação direta com o CO e CTC. E a hexazinona apresentou associação inversa com a MO, teor de argila, CTC e ao CO dos solos.

Palavras-chave: Contaminação; Pré-emergentes; Propriedades físico-químicas; Espectrometria de cintilação líquida

ABSTRACT

Leaching, mobility degradation, mineralization and microbial activity of herbicides on the basis of five attributes of soil types

The present study aimed to evaluate the mobility, leaching, degradation, mineralization and mineralization of ^{14}C -glucose to the herbicides diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin on five soil types. We will also evaluate the possible association of leaching, mobility, mineralization and mineralization of ^{14}C -glucose between the clay content, cation exchange capacity (CEC), organic matter (OM) and organic carbon (OC). All studies were performed at the Laboratory of Ecotoxicology of CENA / USP standards using the "Organisation For Economic Co-operation and Development" (OECD) for studies of leaching, degradation, mineralization and mineralization of ^{14}C -glucose and standards "Environmental Protection Agency" (EPA) for the study of mobility. Soil samples were collected in the 0 to 0.10 m depth were classified according the Brazilian System of soil classification as "Latossolo Vermelho eutrófico" (LVe), "Latossolo Vermelho Amarelo distrófico" (LVAd), "Nitossolo Háplico eutrófico" (NXe), "Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico" (PVAe) and "Neossolo Quartzarenico órtico" (RQo), respectively. For mobility studies, herbicides followed the order and mobility: hexazinone > metribuzin > diuron + hexazinone > diuron. The mobility of diuron, hexazinone and diuron + hexazinone inversely associated with the CEC and clay content. The metribuzin has an inverse association with organic matter and clay soils. Herbicides were the following descending order to leaching: LVe: hexazinone > diuron + hexazinone $\geq$ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinone > metribuzin > diuron > hexazinone; NXE: diuron + hexazinone > diuron > metribuzin > hexazinone; PVAe and RQo: hexazinone > diuron + hexazinone > diuron > metribuzin, showing that the herbicides are more or less leaching according to the type of soil. The leaching of the herbicide diuron were inversely related to clay content, the hexazinone with CTC, diuron + hexazinone with the CEC and clay content, the metribuzin showed no significant association between the clay content, organic matter, CEC and organic carbon, ie, in this study these variables did not explain the leaching of this herbicide. The mineralization of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin were different for each soil type studied, being higher in soils with higher clay content. Mineralization of diuron was associated with the CTC, OC, OM and clay content. Since the mineralization of hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin showed an inverse association with clay content. It was observed that the presence of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin in soils effect on microbial activity had no effect on mineralization of ^{14}C -glucose. The mineralization of ^{14}C -glucose in the presence of diuron was not associated with any attribute physico-chemical study. Since diuron + hexazinone was inversely associated with the MO. The metribuzin had a direct association with the CO and CTC. And hexazinone was inversely associated with OM, clay content, CEC and soil CO.

Keywords: Contamination; Pre-emergent; physico-chemical, liquid scintillation spectrometry

1 INTRODUÇÃO

Segundos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2012) e Brasil (2012), a cana-de-açúcar representa uma das principais culturas agrícolas do Brasil, ocupando, aproximadamente, 8,9 milhões de hectares, com produção de 634.846.136 toneladas de cana resultando em 22,1 bilhões de litros de etanol e 34,6 milhões de toneladas de açúcar na safra 2011/2012. Esses números colocam o país como principal produtor e exportador mundial de açúcar e segundo maior produtor de etanol (FAO, 2010).

Dentre os problemas existentes no setor canavieiro que oneram a produção, destaca-se o controle das plantas daninhas, responsáveis por até 80% das perdas da produção com a livre interferência (AZANIA, 2004). As plantas daninhas competem com a cultura por luz, água e nutrientes, podendo também liberar substâncias com efeitos aleloquímicos, afetando direta ou indiretamente a germinação, crescimento e desenvolvimento das plantas cultivadas, além de atuar como hospedeira de pragas e doenças (PITELLI, 1985; KUVA et al., 2003; NEGRISOLI et al., 2004).

Tais efeitos negativos proporcionados pela presença das plantas daninhas podem ser minimizados por práticas de controle, como métodos mecânicos, culturais e químicos. Na condição de produção atual no Brasil, o método químico, que consiste na aplicação de herbicidas, é o mais utilizado (PROCÓPIO et al, 2003; FREITAS et al., 2004), em razão da extensão das áreas cultivadas, escassez de mão-de-obra, facilidade de aplicação, custo e eficácia do tratamento.

Segundo Lavorenti, Prata e Reginato (2003), depois da aplicação de um herbicida, o solo é seu destino final, sejam eles aplicados diretamente no solo (pré-emergência, pré-plantio incorporado) ou na parte aérea das plantas (pós-emergência, pós-emergência em jato dirigido). Ao entrarem em contato com o solo, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento.

O destino de herbicidas no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica), de transformação (degradação e mineralização) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial). Esses processos podem ocorrer de forma isolada ou combinada com diferentes combinações de intensidade. As diferenças nas

estruturas e propriedades físico-químicas dos solos e das moléculas podem afetar os processos envolvidos na determinação do destino ambiental de herbicidas (BAILEY; WHITE, 1970; SPADOTTO, 2002; INOUE et al. 2003; CHRISTOFFOLETI et al., 2008; QUEIROZ et al., 2009).

Nos últimos anos, tem havido forte expansão de canaviais em regiões de solos mais arenosos do oeste do Estado de São Paulo, em grande parte sobre áreas que vinham sendo ocupadas por pastagens degradadas (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA - IEA, 2011), onde predominam Latossolos e Argissolos de elevado grau de intemperização (EMBRAPA, 1999). Os Latossolos e Argissolos do Brasil por influência de sua formação e mineralogia, em geral são ricos em argilas de baixa reatividade, apresentam baixos teores de matéria orgânica, granulometria comumente mais grosseira na camada de 0-20 cm de profundidade e há drenagem relativamente rápida nas camadas superficiais (FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001), o que pode favorecer a lixiviação de pesticidas.

A lixiviação de herbicidas tem ocasionado um sério problema ambiental, devido à contaminação de águas superficiais e subterrâneas. De acordo com Monquero et al. (2008) nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar registra-se maior ocorrência de resíduos de herbicidas constatado por vários estudos em áreas próximas a grandes cultivos de cana-de-açúcar (CARTER, 2000; TANABE et al.; 2001; FIZIOLA et al., 2002; QUEIROZ et al., 2009; DANTES et al., 2011).

Dentre os constituintes do solo que interferem no destino de herbicidas no ambiente está a argila. A argila devido à alta superfície específica e cargas elétricas é a fração mineral que mais contribui para a capacidade sortiva do solo. Por este motivo, o conteúdo de argila tem sido associado à capacidade do solo de reter nutrientes, moléculas orgânicas e água. Além da quantidade, sua constituição é determinante nos processos de sorção. Em regiões tropicais úmidas, os minerais de argila mais frequentes são os óxidos de ferro (hematita e a goethita) e alumínio (gibbsita) e os minerais silicatados do tipo 1:1, como a caulinita e a haloisita (OLIVEIRA et al., 2001). Estes minerais apresentam menor expansividade, menor capacidade de troca catiônica e menor área superficial específica, originando forças de atração de pequena intensidade, não contribuindo muito para o aumento da capacidade de sorção (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Nestes solos devido à baixa capacidade sortiva dos minerais de argila, a matéria orgânica é responsável em média por 30 a 40% da CTC dos solos argilosos

e 50 a 60% dos solos arenosos. No entanto, em solos argilosos altamente intemperizados do cerrado, a matéria orgânica pode representar até 90% da superfície reativa para retenção de cátions (SANTOS; CAMARGO, 1999, CHRISTOFFOLETI et al., 2008), devido a estes fatores a matéria orgânica do solo tem sido o primeiro fator a ser considerado em estudos de sorção de pesticidas (BAILEY; WHITE, 1970; STEVENSON, 1982; VELINI, 1992; DON WAUCHOPE et al., 2002) em decorrência de sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e grande superfície específica, principalmente para os herbicidas não-iônicos, que apresentam elevada capacidade de sorção (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Os sítios de sorção apresentados pela matéria orgânica podem se encontrar em associação íntima com os componentes inorgânicos do solo, como areia, silte, argila e óxidos. Essa fixação de substâncias húmicas, na forma de complexos organo - minerais, é muito importante na preservação da matéria orgânica do solo (STEVENSON, 1986) e, conseqüentemente, na sorção de agrotóxicos.

Na literatura há poucos estudos que relacionem os processos de lixiviação, mobilidade, degradação e atividade microbiana a atributos físicos e químicos dos solos como teor de argila, matéria orgânica, capacidade de troca de cátion (CTC) e carbono orgânico. Geralmente são encontrados trabalhos que correlacionem a sorção a atributos físico-químicos dos solos como os estudos realizados por Werkheiser e Anderson (1996), Oliveira Jr. et al. (1999), Regitano, Alleoni e Tornisielo (2001), Martin-Neto et al. (2001), Oliveira et al. (2004), Ferreira et al. (2002), Hyun, Lee e Rao (2003), Hyun e Lee (2004), Inoue et al. (2006), Vivian et al. (2007) e outros.

Em razão da grande variabilidade nas características física, química e biológica dos solos, é esperado que a natureza e a intensidade dos processos de mobilidade, lixiviação, degradação, mineralização e atividade microbiana também sejam distintas. Assim, é de fundamental importância o conhecimento das características físico-químicas do solo para que se possa estimar o comportamento dos herbicidas no ambiente, o que possibilita seu uso, a minimização dos impactos ambientais e a maior eficiência na utilização dos herbicidas (FIRMINO et al., 2008).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a mobilidade, lixiviação, degradação, mineralização e mineralização da ^{14}C -glicose para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solo. Objetivou-se também avaliar a existência de associação da

lixiviação, mobilidade, mineralização e mineralização da ^{14}C -glicose entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).

Referências

AZANIA, C.A.M. **Comparação de métodos para determinar a seletividade de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar**. 2004. 116 p. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2004.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Review, the Triazines Herbicides**, New York, v. 32, n. 1, p. 29-92, 1970.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico da agroenergia**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/agroenergia/estatistica>>. Acesso em: 20 fev. 2012.

CARTER. A.D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 113-122, 2000.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO, S.J.P. de; NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ESALQ, 2008. 85 p.

DANTAS, A.B.; PASCHOALATO, C.F.R.; MARTINEZ, M.S.; BALLEJO, R.R.; BERNARDO, L. di. Removal of diuron and hexazinona from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 415 - 424, 2011

DON WAUCHOPE, D.; YEH, S.; LINDERS, J.B.H.J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KORDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWOTH, J.B. Review: pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Managment Science**, Sussex, v. 58, n. 5, p. 419-445, 2002.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

FERREIRA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; VAZ, C.M.P.; REGITANO, J.B., Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian oxisol. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 5, p. 1665-1670, 2002.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FIRMINO, L.E.; TUFFI SANTOS, L.D.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R. TIBURCIO, R.A.S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 28 jan. 2012.

FREITAS, S.P.; OLIVEIRA, A.R.; FREITAS, S.J.; SOARES, L.M.S. Controle químico de *Rottboellia exaltata* em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 461-466, 2004.

HYUN, S.; LEE, L.S. Factors controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 4, p. 1354-1361, 2004.

HYUN, S.; LEE, L.S.; RAO, P.S.C., Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 32, n. 3, p. 966-976, 2003.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENTA, C.A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V.L. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 41, n. 5, p. 605-621, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Confronto das safras de 2009 e 2010 – Brasil**: novembro 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa201011_5.shtm>. Acesso em: 20 fev. 2012.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Anuário IEA 2010. **Série Informações Estatísticas da Agricultura**, São Paulo, v. 22, p. 1-127, 2011.

KUVA, M.A.; GRAVENA, R.; PITELLI, R.A.; CHRISTOFFOLETI, P.J.; ALVES, P.L.C.A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 37-44, 2003.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, G.L.R.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; AVAREZ V., V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazin with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, 2001.

MONQUERO, P.A.; BINHA, D.P.; AMARAL, L.R.; SILVA, P.V.; SILVA, A.C.; INACIO, E.M. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinona e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008

NEGRISOLI, E.; VELINI, E.D.; TOFOLI, G.R.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D.; MORELLI, J.L.; COSTA, A.G.F. Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da cana-de-açúcar tratada com nematicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 567-575, 2004.

OLIVEIRA JR., R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J.; ROBERT, P.C. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 47, n. 2, p. 243-248, 1999.

_____. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OLIVEIRA, M.F.; COLONNA, I.; PRATES, H.T.; MANTOVANI, E.C.; GOMIDE, R.L.; OLIVEIRA JR., R.S. Sorção do herbicida imazaquin em latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 8, p. 787-793, 2004.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Editora Agropecuária, 2001. cap. 10, p. 263-304.

PITELLI, R.A. Interferência de plantas daninhas em culturas agrícolas. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 11, n. 129, p. 16-27, 1985.

PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar**. 2. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. 150 p.

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; ROSA, M.A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 378-381, 2009.

REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; TORNISIELO, V.L. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.

SPADOTTO, C.A. **Comportamento e destino ambiental de herbicidas**. Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, Comitê de Meio Ambiente, 2002, Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas>>. Acesso em: 08 fev. 2012.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. New York: Interscience, 1982. 418 p.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Seasonal and special studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 8, p. 3847-3852, 2001.

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: 1992. p. 44-64.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; REIS, M.R.; SANTOS, J.B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta daninha**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007.

WERKHEISER, W.O.; ANDERSON, S.J. Effect of soil properties and surfactant on primisulfuron sorption. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 4, p. 809-814, 1996.

2 MOBILIDADE DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS

Resumo

Devido ao uso de herbicidas em áreas de produção de cana-de-açúcar, os mesmos podem ser detectados em estudos de qualidade de águas superficiais e subterrâneas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a mobilidade dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em placas de solo, pelo método da cromatografia em camada delgada de solo em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar e a associação da mobilidade com o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Foram realizados quatro estudos independentes cada um deles com um dos seguintes herbicidas: diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, em cada um deles o comportamento de um dos herbicidas foi avaliado com solos que foram coletados de uma camada de 0 a 0,10 m de profundidade, classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háptico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo), respectivamente. As soluções de trabalho para cada herbicida continham 70,18; 54,07; 62,19 e 65,50 Bq·μL⁻¹ de ¹⁴C-diuron, ¹⁴C-hexazinona, ¹⁴C-diuron + hexazinona e ¹⁴C-metribuzin, sendo aplicado 10 μL de solução em cada placa de solo, em dois pontos por placa, com o uso de uma microseringa de 10 μL a 2 cm da base, em três repetições para cada tipo de solo. Os resultados obtidos foram os coeficientes de mobilidade (R_{fs}) médios para os solos. A análise estatística dos dados foi realizada por meio da aplicação da análise da variância e regressões. Os solos para cada herbicida foram comparados pelo teste de Tukey com 5% de probabilidade e análise de regressão usando modelos lineares foi usada para estudar a associação entre a mobilidade, teor de argila, CTC, MO e CO. A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que os herbicidas estudados de acordo com os valores de R_f obtidos apresentam a seguinte ordem de mobilidade: hexazinona > metribuzin > diuron + hexazinona > diuron. A mobilidade dos herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona apresentaram associação inversa com a CTC e com o teor de argila. O metribuzin apresenta associação inversa com MO e argila dos solos.

Palavras-chave: Contaminação; Pré-emergentes; Lixiviação; Cromatografia

Abstract

Due to the use of herbicides in areas of production of cane sugar, they can be detected in studies of quality of surface and groundwater. Therefore, the objective of this study was to evaluate the mobility of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin in soil plates by the method of thin layer chromatography of soil in five types of soils cultivated with sugar cane and the association of mobility with the clay content, cation exchange capacity (CEC), organic matter (OM) and organic carbon (OC). Four independent studies were conducted each with one of the following herbicides: diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin. Assays were performed at the Laboratory of Ecotoxicology of CENA / USP, in each of the behavior of herbicides was evaluated with soils that were collected from a layer 0-10 cm depth

were classified according the Brazilian System of soil classification as “Latossolo Vermelho eutrófico” (LVe), “Latossolo Vermelho Amarelo distrófico” (LVAd), “Nitossolo Háplico eutrófico” (NXe), “Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico” (PVAe) and “Neossolo Quartzarenico órtico” (RQo), respectively. The working solutions for each herbicide contained 70.18, 54.07, 62.19 and 65.50 μL^{-1} of ^{14}C -diuron, ^{14}C -hexazinone, and ^{14}C -diuron + hexazinone, ^{14}C -metribuzin, applied 10 μL of solution in each plate soil at two points per plate using a microsyringe μL of 10 cm from the base 2, with three replicates for each soil type. The results were the coefficients of mobility (Rfs) for average soils. The statistical analysis was performed by applying analysis of variance and regression. Soils for each herbicide were compared by Tukey test at 5% probability and regression analysis using linear models were used to study the association between mobility, clay content, CEC, OM and CO. From the data obtained, it can be concluded that the herbicides according to the Rf values obtained are summarized in the following order mobility: hexazinone > metribuzin > diuron + hexazinone > diuron. The mobility of diuron, hexazinone and diuron + hexazinone inversely associated with the CEC and clay content. The metribuzin has an inverse association with organic matter and clay soils.

Keywords: Contamination; Pre-emerging; Leaching; Chromatography

2.1 Introdução

A lixiviação de herbicidas é um problema ambiental, devido a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. De acordo com Monquero et al (2008) nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar registra-se maior ocorrência de resíduos de herbicidas. Este fato é constatado por vários estudos de resíduos de herbicidas em áreas próximas a cultivos de cana-de-açúcar, como Carter (2000); Tanabe et al. (2001); Fiziola et al. (2002); Queiroz et al. (2009); Dantes et al. (2011).

A disponibilidade e o transporte dos pesticidas no solo são controlados por vários processos como a sorção, transformação e absorção radicular das moléculas aliados às condições ambientais. Desta forma, as propriedades físico-químicas das moléculas como a hidrofobicidade (K_{ow}), constante de ionização (pK_a), solubilidade em água (S_w) e os atributos físicos, químicos e biológicos do solo, destacando-se a textura, teor de matéria orgânica, CTC, teor e tipo de argila e atividade microbiana, interferem diretamente na movimentação das moléculas no perfil do solo (BOUCHARD; ENFIELD; PIWONI, 1989).

Para os herbicidas de elevada capacidade adsortiva, quanto mais alto o teor de matéria orgânica, menor é a lixiviação. Para esses herbicidas, o efeito da matéria orgânica é, em geral, o mais importante (SPRANKLE; MEGGITT; PENNER, 1975;

MADHUN et al., 1986; SENESI et al., 1994, OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A textura e a porosidade também são determinantes na capacidade do solo em reter ou não a solução do solo (KHAN, 1980). De acordo com Nicholls (1988) a mobilidade será ainda maior em solos de textura arenosa que em solos siltosos ou argilosos.

Helling e Turner (1968) relataram a utilização da cromatografia em camada fina de solo (TLC) como um método rápido, reproduzível e barato para estudar a mobilidade de pesticidas em solo. Este método é realizado de modo análogo às análises cromatográficas em camada delgada, com a fase estacionária formada pelo solo (substituindo a sílica, a alumina ou outros adsorventes) e empregando-se a água como fase móvel. A mobilidade é, então, expressa pelo coeficiente de mobilidade (R_f).

Em decorrência da grande variabilidade das características físicas, químicas e biológicas dos solos, espera-se que a natureza e a intensidade dos processos de mobilidade desses produtos sejam também diferentes. A escolha dos herbicidas e das doses deve levar em consideração o potencial de mobilidade, que pode ser variável em função das características do solo.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi determinar em laboratório, por meio de técnicas radiométricas, a mobilidade dos herbicidas diuron, diuron + hexazinona, hexazinona e metribuzin em placas de cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar. Objetivou-se, também, avaliar a existência de associação da mobilidade entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).

2.2 Material e métodos

Os quatro estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo), localizado em Piracicaba-SP – Brasil utilizando os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin de acordo com o método descrito na norma OPPTS 835.1210 do EPA: “Soil Thin Layer Chromatography” (1998). O método baseia-se na capacidade de arraste de uma substância radiomarcada com ^{14}C em camada delgada de solo, eluído em água, seguindo os princípios da técnica de cromatografia em camada delgada, sendo o solo a fase estacionária do sistema.

As cinco classes de solos utilizados nos experimentos foram coletados em canaviais na região de Piracicaba – SP, nas áreas das fazendas da Usina Iracema, sendo coletados em uma camada de 0 a 0,10 m de profundidade, com prévia limpeza da camada vegetal que cobre o solo. As amostras de terra foram secas ao ar e peneirados em peneiras de 1,7 mm sendo armazenado em temperatura ambiente em sacos plásticos devidamente identificados. As amostras de terra foram analisadas pelo Departamento de Solos da ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”), USP (Universidade de São Paulo) quanto as características físicas e químicas de acordo com Camargo et al. (1986) e Raij e Quaggio (1983), respectivamente. Os solos foram classificados pela Usina Iracema como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo) (Tabela 2.1).

Os pontos de coleta das amostras de terra foram geo-referenciados utilizando-se GPS Garmin Etrex Venture com WAAS (Sistema de aumento de precisão), em condições mínimas de 8 metros de precisão. Os locais de coleta, variedade de cana-de-açúcar, coordenadas geográficas, latitude e precisão do GPS estão apresentados no Anexo A. O histórico de aplicação de herbicidas nas áreas onde foram coletadas as amostras de terra estão apresentadas no Anexo B.

Tabela 2.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados nos experimentos de mobilidade dos herbicidas. Piracicaba - SP, 2012

Parâmetros	LVe ¹	LVAd ²	Solos NXe ³	PVAe ⁴	RQo ⁵
Textura	Muito argilosa	Muito argilosa	Média	Média	Arenosa
Areia (g·kg⁻¹)	182	122	582	561	886
Argila (g·kg⁻¹)	729	754	302	327	101
Silte (g·kg⁻¹)	89	124	116	112	13
pH CaCl₂	5,09	4,45	5,93	5,11	4,96
M.O. (g·dm⁻³)	43	28	17	19	19
P (mg·dm⁻³)	60	24	19	6	20
S (mg·dm⁻³)	19	79	7	11	4
K (mmol_c·dm⁻³)	6,4	3,1	1,4	2,2	0,4
Ca (mmol_c·dm⁻³)	32	28	78	23	16
Mg (mmol_c·dm⁻³)	28	26	60	14	6
Al (mmol_c·dm⁻³)	0,01	1	0,01	0,01	1
H+Al (mmol_c·dm⁻³)	38	71	9	23	22
SB (mmol_c·dm⁻³)	66,4	57,1	139,4	39,2	22,4
CTC (mmol_c·dm⁻³)	104,4	127,8	148,3	62,6	44,4
V (%)	64	45	94	63	50
M (%)	0	2	0	0	4
B (mg·dm⁻³)	0,14	0,09	0,04	0,05	0,03
Cu (mg·dm⁻³)	1,2	1,0	0,3	0,6	0,3
Fe (mg·dm⁻³)	37	34	20	60	51
Mn (mg·dm⁻³)	13,2	7,0	6,7	41,7	1,6
Zn (mg·dm⁻³)	1,2	0,2	0,2	0,2	0,5
M.O. (g·kg⁻¹)	32	18	21	27	34
C.O. (g·kg⁻¹)	18	10	12	16	20

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP. ¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Para o preparo das placas de solo, uma pasta semifluída de cada um das cinco classes de amostra de terra estudadas, foi preparada adicionando-se cerca de 100 g de terra em um becker de 0,2 L acrescido de água deionizada, que foi espalhada em uma camada homogênea de $5,10^{-4}$ a $7,5 \cdot 10^{-4}$ m sobre placas de vidro medindo $0,15 \times 0,9 \times 1,5 \cdot 10^{-3}$ m. As placas de amostra de terra foram preparadas com um suporte de acrílico ($0,3 \times 0,12 \times 0,28$ m) próprio para o preparo de placas. Após secas ao ar, uma linha reta foi traçada a 0,12 m da base, de maneira a separar a camada superior de solo, evitando-se assim a continuidade de eluição por capilaridade após a água atingir a altura de 0,12 m.

Foi aplicada 10 µL de solução com auxílio de uma microseringa à 0,02 m da base da cromatoplaça em ponto único, com dois pontos aplicados para cada placa; utilizando-se três repetições (três placas) para cada tipo de amostra de terra (Figura 2.1A). A atividade específica (MBq·mg), pureza (%), quantidade ^{14}C aplicada (Bq·µL) dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin utilizados nos experimentos, encontram-se na Tabela 2.2. A fórmula estrutural das moléculas dos herbicidas utilizados, marcação do ^{14}C , cromatogramas e pureza radioquímica estão apresentadas no Anexo C.

Tabela 2.2 – Atividade específica, pureza, quantidade de radiação aplicada por placa dos herbicidas utilizados nos estudos de mobilidade. Piracicaba - SP, 2012

Herbicidas	Atividade específica (MBq·mg)	Pureza (%)	Quantidade ^{14}C aplicada Bq·µL
^{14}C - Diuron	2,43	98,70	70,18
^{14}C - Hexazinona	3,14	99,80	54,07
^{14}C - Metribuzin	2,30	97,01	62,19
^{14}C - Diuron + hexazinona	2,43	98,70	65,50

Figura 2.1 - Aplicação da solução de trabalho com auxílio de uma microseringa à 0,02 m da base da cromatoplaça (A), cromatoplaças colocadas na posição vertical dentro de um tanque cromatográfico (B), Leitura em Cyclone® Plus (C e D). Piracicaba - SP, 2012

Para aplicação dos herbicidas radiomarcados utilizou-se um suporte de acrílico (0,013 x 0,11 x 0,22 m), posicionando uma lâmina de plástico devidamente cortada na posição de aplicação (0,2 m da base) acima do suporte, a fim de se aplicar a solução na posição correta (Figura 2.1A).

Em seguida, as cromatoplaças foram colocadas na posição vertical dentro de um tanque cromatográfico contendo 0,1 L de água deionizada, retirando as placas quando a água alcançou a linha limite de eluição (0,1 m acima do ponto de aplicação) (Figura 2.1B).

Após secas ao ar (23 ± 5 °C), as cromatoplaças das cinco classes de amostra de terra foram lidas no aparelho Cyclone ® Plus ("Storage Phospor System") (Figura 2.1C e D), que fornece o coeficiente de mobilidade (R_f) que é a relação entre a distância percorrida pelo produto na cromatoplaça de solo e a frente de deslocamento do solvente (H_2O). Os coeficientes de mobilidade (R_f) são calculados pelo equipamento através dos radiogramas apresentados pelas placas usando-se a seguinte equação, (eq. 1);

$$R_f = \frac{D_p}{D_a} \quad (1)$$

Em que: D_p significa distância percorrida pelo herbicida e D_a distância percorrida pela água.

Com relação à análise estatística dos dados, preliminarmente à análise de variância foi avaliada a pressuposição de normalidade dos erros. A supressão de valores discrepantes e a adoção de distribuições diferentes da Gaussiana foram considerados e adotadas quando houve significativa melhora da verossimilhança avaliada através do “Akaike Information Criterion” e/ou melhor aderência dos erros à distribuição normal.

No caso de efeitos significativos, tendo sido arbitrado o nível de significância de 5%, foi aplicado o teste t ajustado para Tukey para comparações múltiplas de médias dos efeitos significativos. Modelos de regressão linear múltipla foram desenvolvidos com base no método “stepwise” de seleção de variáveis para avaliar a associação da mobilidade com as características dos solos (teor de argila, CTC, MO e CO). Os cálculos foram efetuados através dos procedimentos GLIMMIX e REG. As regressões foram feitas pelo proc REG enquanto que as análises de variância e testes para comparação de médias foram feitos pelo REG do sistema SAS (2008).

2.3 Resultados e discussão

Os valores de R_f para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron+hexazinona e metribuzin podem ser observados na Tabela 2.3. De acordo com os valores de R_f obtido para os solos LVe, NXe, PVAe e RQo os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para mobilidade: hexazinona > metribuzin > diuron + hexazinona > diuron. Para o solo LVAd a ordem de mobilidade dos herbicidas é: metribuzin > hexazinona > diuron + hexazinona > diuron.

A hexazinona apresenta os maiores valores de R_f , ou seja, maior potencial de mobilidade em relação aos outros herbicidas estudados e o diuron o menor potencial de mobilidade.

Tabela 2.3 – Coeficiente de mobilidade (R_f) para cada herbicida em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Herbicidas ¹			
	Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
LVe	0,21 b (0,025)	0,82 bc (0,019)	0,32 c (0,015)	0,59 b (0,031)
LVAAd	0,20 b (0,025)	0,79 c (0,019)	0,28 c (0,015)	0,81 a (0,031)
NXe	0,21 b (0,025)	0,89 b (0,019)	0,29 c (0,015)	0,83 a (0,031)
PVAe	0,22 b (0,025)	0,99 a (0,019)	0,50 b (0,015)	0,70 ab (0,031)
RQo	0,38 a (0,025)	1,00 a (0,019)	0,73 a (0,015)	0,77 a (0,031)
CV (%)	17,88	3,74	6,074	7,22
DMS	0,12	0,09	0,07	0,144

¹Análise independente em herbicida. *Médias acompanhadas de letras iguais na coluna não diferem segundo teste de 'Tukey' com 5 % de significância. Números entre parênteses são erros padrão das médias.

Helling e Turner (1968) propôs um sistema de classificação em classes de 1 a 5, com base no movimento de 40 pesticidas utilizando a técnica de cromatografia em camada delgada. A classe 1 representa os compostos essencialmente imóveis e classe 5 os compostos muito móveis.

Com base neste sistema de classificação o diuron nos solos LVe, LVAAd, NXe, PVAe se classificam como pouco móvel (R_f de 0,1 a 0,34) e o diuron no solo RQo como mobilidade intermediária (R_f de 0,35 a 0,64) (Tabela 2.4). Os resultados observados para o diuron corroboram com Helling e Turner (1968), Rhodes, Belasco e Pease (1970) e com Majka e Lavy (1977), ambos utilizaram a técnica de cromatografia de camada delgada em placas de solo.

A hexazinona foi classificada como móvel (R_f de 0,65 a 0,89) nos solos LVe, LVAAd, Nxe e muito móvel (R_f de 0,99 a 1,0) solo RQo. Já o diuron + hexazinona nos solos LVe, LVAAd e NXe classificam-se como pouco móveis (R_f de 0,10 a 0,34), no solo PVAe como mobilidade intermediária (R_f de 0,35 a 0,64) e o diuron + hexazinona no solo RQo como móvel (R_f de 0,65 a 0,89).

Para o herbicida metribuzin o solo LVe é classificado como mobilidade intermediária (R_f de 0,35 a 0,64) e os solos LVAd, NXe, PVAe e RQo como móvel (R_f de 0,65 a 0,89) (Tabela 2.4). O fato de o metribuzin apresentar uma alta solubilidade em água (1100 ppm a 20°C), fraca força de sorção (K_{oc} de 60 mL g⁻¹ de solo) e constante de dissociação pKa de 1,0, ou seja, no pH dos solos estudados (pH variando de 4,45 a 5,93 – Tabela 2.1), o metribuzin está predominantemente na forma molecular estando mais disponível na solução do solo, explicando sua mobilidade nos solos estudados.

Tabela 2.4 – Classificação quanto ao potencial de mobilidade no solo de acordo com Helling e Tunner (1968) para os herbicidas nos solos LVe, LVAd, NXe, PVAe e RQo. Piracicaba-SP, 2012

Classes	R_f	Mobilidade	Herbicidas			
			Diuron	Hexazinona	D + H ¹	Metribuzin
1	0,00-0,09	Imóvel	-	-	-	-
2	0,10-0,34	Pouco móvel	LVe LVAd NXe PVAe	-	LVAd NXe LVe	-
3	0,35-0,64	Intermediária	RQo	-	PVAe	LVe
4	0,65-0,89	Móvel	-	LVe LVAd NXe	RQo	LVAd NXe PVAe RQo
5	0,90-1,00	Muito móvel	-	RQo PVAe	-	-

¹Diuron + hexazinona

A mobilidade do diuron apresenta uma associação inversa com a CTC, o modelo de regressão apresenta R^2 igual a 0,40 ($p = 0,0108$), ou seja, 40% da variação da mobilidade se associa a CTC dos solos e mostra que quanto maior a CTC dos solos menor a mobilidade do herbicida diuron. Quando a mobilidade do diuron é relacionada a CTC e ao teor de argila, a equação apresenta um R^2 de 0,51 ($p = 0,0144$), sendo que a 51% da variação da mobilidade se associa a CTC e o teor de argila, sendo que a mobilidade se relaciona inversamente com a CTC e com o

teor de argila, ou seja, quanto maior a CTC e maior o teor de argila de um solo menor será a mobilidade do diuron (Tabela 2.5).

Diversos estudos indicaram que o comportamento do diuron apresenta correlação positiva com os teores de matéria orgânica e CTC do solo (SPURLOCK; BIGGAR, 1994; ROCHA, 2003; TROIANO et al., 2001; DAMIN, 2005), sendo que solos com baixos teores de matéria orgânica apresentam alta mobilidade. Porém no presente trabalho o teor de matéria orgânica e carbono orgânico não apresentaram associação significativa (15% para entrar no modelo de regressão), ou seja, estes parâmetros não explicaram a mobilidade do diuron.

Já a mobilidade da hexazinona, apresenta associação inversa com o teor de argila. A equação de regressão foi significativa a 1% ($p < 0,0001$) e apresenta R^2 igual a 0,76, ou seja, 76% da variação da mobilidade se associa ao teor de argila e mostra que quanto maior o teor de argila dos solos menor a mobilidade deste herbicida. Quando a mobilidade da hexazinona é associada a CTC e ao teor de argila, a equação apresenta um R^2 maior ($R^2 = 0,86$, $p < 0,0001$). A mobilidade apresenta uma associação inversa com a CTC e com o teor de argila, ou seja, quanto maior a CTC e maior o teor de argila de um solo menor será a mobilidade da hexazinona e 86% da variação da mobilidade se associa ao teor de argila e CTC dos solos. Os 14% da variação da mobilidade que sobram são outros fatores que não foram contemplados nesta pesquisa (Tabela 2.5).

A hexazinona é um herbicida fracamente básico com pK_a de 2,2 (CHRISTOFFOLETI et al 2009), com uma alta solubilidade em água de 33.000 mg L⁻¹ a 25°C (KIDD; JAMES, 1991) e fracamente básico com pK_a de 2,2 (CHRISTOFFOLETI et al., 2008), todavia, no presente caso, o pH dos solos está acima do pK_a da molécula em mais de duas unidades (pH variando de 4,45 a 5,93 – Tabela 2.1), isto é, praticamente toda a hexazinona encontra-se na forma molecular, estando mais disponível na solução do solo, passível de lixiviação.

Queiroz et al. (2009) estudando o potencial de lixiviação da hexazinona em área de recarga do aquífero guarani em um Latossolo Vermelho distrófico psamítico (LVdq), que é representativo da área da Região de Ribeirão Preto/SP, demonstram que a hexazinona possui potencial para contaminação de águas subterrâneas, recomendando que a mesma seja priorizada em programas de monitoramento ambiental a fim de garantir a qualidade e segurança das águas consumidas pela população desta região.

A mobilidade do diuron + hexazinona nos solos estudados apresenta associação inversa com a CTC, ou seja, quanto maior a CTC dos solos menor a mobilidade do herbicida diuron + hexazinona. A equação de regressão foi significativa a 1% e apresenta R^2 igual a 0,82 ($p < 0,0001$). Quando a mobilidade do diuron + hexazinona é relacionada a CTC e ao teor de argila, a equação apresenta um R^2 maior ($R^2 = 0,93$, $p < 0,0001$), apresentando também uma associação inversa, ou seja, quanto maior a CTC e maior o teor de argila de um solo menor será a mobilidade do diuron + hexazinona (Tabela 2.5).

Para os herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona, a matéria orgânica e o carbono orgânico não apresentaram associação significativa (15% de significância para entrar no modelo de regressão), ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a mobilidade destes herbicidas.

O metribuzin apresentou mobilidade inversa com a matéria orgânica dos solos estudados. A equação de regressão foi significativa a 5 % ($p = 0,0238$) e apresenta R^2 igual a 0,33 e mostra que quanto maior o teor de matéria orgânica dos solos menor a mobilidade do herbicida metribuzin. Quando a mobilidade do metribuzin é relacionada a matéria orgânica e ao teor de argila, a equação apresenta um R^2 maior ($R^2 = 0,79$, $p = 0,0021$), ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica e maior o teor de argila de um solo menor será a mobilidade do herbicida metribuzin (Tabela 2.5).

Os dados encontrados neste trabalho corroboram com Savage (1976) e Peter e Weber (1985) em que a mobilidade do metribuzin foi influenciada pelos conteúdos de areia, argila e matéria orgânica. Segundo Sharom e Stephenson (1976), o metribuzin é relativamente móvel em solos minerais e praticamente imóvel em solo orgânico e a mobilidade está inversamente correlacionada com o conteúdo de matéria orgânica do solo.

Para o metribuzin, a CTC e o carbono orgânico não apresentaram associação significativa (15% de significância para entrar no modelo de regressão), ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a mobilidade deste herbicida.

Tabela 2.5 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para coeficiente de mobilidade (R_f) dos herbicidas para teor de argila ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), CTC ($\text{mmol}_c\cdot\text{dm}^{-3}$) e M.O. ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Piracicaba-SP, 2012

Herbicidas	a ⁽²⁾	b ⁽³⁾	c ⁽³⁾	R ²	C(p) ⁽⁴⁾
Diuron	0,36860	-0,00126 x CTC	-	0,40*	16,8523
	0,38030	-0,00086766 x CTC	-0,00011395 x argila	0,51*	14,0623
Hexazinona	1,03498	-0,00030858 x argila	-	0,76*	14,9333
	1,08771	-0,00024009 x argila	-0,00085169 x CTC	0,86*	6,4107
D + H¹	0,82007	-0,00406 x CTC	-	0,82*	113,0695
	0,84764	-0,00312 x CTC	-0,00026857 x argila	0,93*	38,1106
Metribuzin	0,97948	-0,00907 x M.O.	-	0,33*	21,4630
	1,17024	-0,01253 x M.O.	-0,00022447 x argila	0,64*	8,4421

¹Diuron + hexazinona. ⁽²⁾ coeficiente linear; ⁽³⁾ coeficiente angular; ⁽⁴⁾ C(p) de Mallory; *Significativo a 5%.

3.4 Conclusão

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que os herbicidas estudados de acordo com os valores de R_f obtidos apresentam a seguinte ordem de mobilidade: hexazinona > metribuzin > diuron + hexazinona > diuron.

A mobilidade dos herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona apresentam associação inversa com a CTC e com o teor de argila. O metribuzin apresenta associação inversa com a matéria orgânica e teor de argila dos solos.

Referências

BOUCHARD, D.C.; ENFIELD, C.G.; PIWONI, M.D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 349-372.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CARTER. A.D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 113-122, 2000.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO, S.J.P. de; NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ESALQ, 2008. 85 p.

DAMIN, V. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida ^{14}C -diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto**. 2005. 83 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DANTAS, A.B.; PASCHOALATO, C.F.R.; MARTINEZ, M.S.; BALLEJO, R.R.; BERNARDO, L. di. Removal of diuron and hexazinone from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil thin layer chromatography**. Washington, 1998. 6 p. (EPA – Fate. transport and transformation test guidelines – OPPTS 835.1210).

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

HELLING, C.S. Pesticide mobility in soils I. Parameters of soil thin-layer chromatography. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 35, n. 5, p. 732-737, 1971.

HELLING, C.S.; TURNER, B.C. Pesticide mobility - determination by soil thin-layer chromatography. **Science**, Washington, v. 162, n. 3853, p. 562-56356, 1968.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G.; SANTANA, D.C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 30, p. 631-638, 2008. Suplemento.

KHAN, S.U.; HAMILTON, H.A. Extractable and bound (non-extractable) residues of prometryn and its metabolites in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.28, n. 1, p.126-132, 1980.

MADHUN, Y.A.; YOUNG, J.L.; FREED, V.H. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 1, p. 64-68, 1986.

MAJKA, J.T.; LAVY, T.L. Adsorption, mobility, and degradation of cyanazine and diuron in soils. **Weed Science**, Champaign, v. 25, n. 5, p. 401-406, 1977.

NICHOLLS, P.H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. **Pesticide Science**, Oxford, v. 22, n. 1, p. 123-137, 1988.

OLIVEIRA, M.F. de; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT

Leaching in soil columns. Outubro. 2002. 15p. (OECD Guidelines for Testing of Chemicals – Revised Proposal for a New Guideline 312.).

PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption, mobility and efficacy of Metribuzin as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 6, p. 868-873, 1985.

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; ROSA, M.A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p.378-381, 2009

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade.** Campinas: IAC, 1983. 31 p. (Boletim Técnico, 81).

RHODES, R.C.; BELASCO, I.J.; PEASE, H.L. Determination of mobility and adsorption of agrichemicals on soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 18, n. 3, p. 524-528, 1970

ROCHA, W.B.D. **Sorção de 2,4-D e diuron nos agregados organominerais de latossolos em função dos conteúdos de matéria orgânica e de água.** 2003. 75 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003

SAS INSTITUTE. **The SAS System, release 9.2 TS Level 2M0.** Cary, 2008.

SAVAGE, K.E. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 24, n. 1, p. 525-528, 1976.

SENESI, N.; BRUNETTI, G.; LA CAVA, P. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and nonamended soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 157, n. 3, p. 176-184, 1994.

SHAROM, M.S.; STENPHENSON, G.R. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. **Weed Science**, Champaign, v. 24, n. 2, p. 153-160, 1976.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Adsorption. mobility. and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, Champaign, v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

SPURLOCK, F.C.; BIGGAR, J. W Thermodynamics of organic chemical partition in soils. II. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 28, n. 4, p. 996-1002, 1994.

STREBE, T.A.; TALBERT, R.E. Sorption and mobility of flumetsulam in several soils. **Weed Science**, Champaign, v. 49, n. 6, p. 806-813, 2001.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Seasonal and special studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 8, p. 3847-3852, 2001.

TROIANO, J.; WEAVER, D.; MARADE, J.; SPURLOCK, F.; PEPPLER, M. NORDMARK, C.; BARTKOWIAK, D. Summary of well water sampling in California to detect pesticide residues resulting from Nonpoint-Source applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 448-459, 2001.

3 LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS

Resumo

O objetivo do trabalho foi estudar a lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar e a associação da lixiviação com teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Foram realizados quatro estudos independentes cada um deles com um dos seguintes herbicidas: diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, em cada um deles o comportamento de um dos herbicidas foi avaliado com solos que foram coletados de uma camada de 0 a 10 cm de profundidade, classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo), respectivamente. Foram utilizadas duas colunas para cada tipo de solo, sendo aplicada uma solução de aproximadamente 200 µL contendo 785; 98,13; (275 + 77,72) e 380 µg i.a. por coluna com radioatividade de 15.811,33, 13.574,72, 22.234,43 e 20.283,48 Bq para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, respectivamente. Após a aplicação foi simulado um fluxo de aproximadamente 8 mL.h⁻¹ por 48 horas, utilizando uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ simulando uma chuva de aproximadamente 200 mm. Os resultados foram expressos em porcentagem da radioatividade encontrada no lixiviado ou em cada segmento da coluna, em relação à radioatividade inicialmente aplicada. De acordo com os valores obtidos para cada solo, os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para lixiviação: LVe: hexazinona > diuron + hexazinona ≥ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinona > metribuzin > diuron > hexazinona; NXe: diuron + hexazinona > diuron > metribuzin > hexazinona; PVAe e RQo: hexazinona > diuron + hexazinona > diuron > metribuzin, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com o tipo de solo. A lixiviação do diuron apresentou associação inversa com o teor de argila; o hexazinona com a CTC; o diuron + hexazinona com a CTC e com o teor de argila; o metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, matéria orgânica, CTC e carbono orgânico, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação deste herbicida.

Palavras-chave: Contaminação; Pré-emergentes; Mobilidade; Propriedades físico-químicas; Espectrometria de cintilação líquida

Abstract

The aim was to study the leaching of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin on five types of soils cultivated with sugar cane and the association of bleaching clay content, cation exchange capacity (CEC), raw organic (MO) and organic carbon (OC). Four independent studies were conducted each with one of the following herbicides: diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin. Assays were performed at the Laboratory of Ecotoxicology of CENA / USP, in each of the behavior of herbicides was evaluated with soils that were

collected from a layer 0-10 cm depth were classified according the Brazilian System of soil classification as “Latossolo Vermelho eutrófico” (LVe), “Latossolo Vermelho Amarelo distrófico” (LVAd), “Nitossolo Háplico eutrófico” (NXe), “Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico” (PVAe) and “Neossolo Quartzarenico órtico” (RQo), respectively. We used two columns for each soil type, and applied a solution containing approximately 200 μL containing 785, 98.13, (275 + 77.72) and 380 μg a.i. per column with a radioactivity 15811.33, 13574.72, 22234.43 and 20283.48 Bq for diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin, respectively. After the application is simulated flow of approximately 8 mL h^{-1} for 48 hours using a solution of CaCl_2 0.01 mol L^{-1} simulating a rain of approximately 200 mm. The results were expressed as percentage of radioactivity found in each segment or leached from the column in relation to the radioactivity initially applied. According to the values obtained for each soil, the herbicides had the following descending order to leaching: LVe: hexazinone > diuron + hexazinone $\geq$ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinone > metribuzin > diuron > hexazinone; NXe: diuron + hexazinone > diuron > metribuzin > hexazinone; PVAe and RQo: hexazinone > diuron + hexazinone > diuron > metribuzin, indicating that the herbicides have greater leaching according to soil type. The leaching of the herbicide diuron were inversely related to clay content, the hexazinone with CTC, diuron + hexazinone with the CEC and clay content, the metribuzin showed no significant association between the clay content, organic matter, CEC and organic carbon, ie, in this study these variables did not explain the leaching of this herbicide.

Keywords: Contamination; Pre-emergent, Mobility, Physical and chemical properties; Liquid scintillation spectrometry

3.1 Introdução

O processo de lixiviação é a principal forma de transporte das moléculas não-voláteis e solúveis em água no solo. Essas moléculas se movimentam no perfil do solo, juntamente com o fluxo de água, pela diferença de potencial da água entre dois pontos (PRATA et al., 2003). Inoue et al. (2003) definem lixiviação como sendo o movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo.

A lixiviação apresenta dois aspectos importantes: é fundamental para incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação, mas, quando excessiva, pode levar o herbicida até próximo às sementes em germinação ou às raízes da cultura, causando injúrias e/ou pode ser carregados para camadas do solo mais profundas, limitando sua ação e podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático (VELINI, 1992). Contrariamente ao movimento descendente no perfil do solo, pode ocorrer movimento ascendente de herbicidas com alta solubilidade em água pelo fluxo capilar, especialmente

quando aplicados em regiões quentes, sob irrigação (MANGELS, 1991; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Os fatores ligados ao solo, ambiente e características da própria molécula que afetam a lixiviação de determinado herbicida são: conteúdo e tipo de matéria orgânica, retenção pelos colóides do solo, composição e distribuição do tamanho das partículas do solo, densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros, pH, teor de água do solo, topografia ou declividade da área, intensidade da chuva ou irrigação após aplicação e o manejo do solo, solubilidade em água, persistência no solo e potencial de remobilização das moléculas dos herbicidas. Quanto maior a retenção do produto pelos colóides do solo, menor a quantidade do produto em solução propensa à lixiviação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Para os herbicidas de elevada capacidade adsortiva, o conteúdo de matéria orgânica no solo é geralmente o fator mais importante, pois, quanto mais alto, menor a lixiviação (SPRANKLE et al., 1975; MADHUN et al., 1986; SENESI et al., 1994; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Grande parte dos agrotóxicos é sorvida pela matéria orgânica, impedindo que estes alcancem o lençol freático via percolação. A textura e a porosidade são determinantes na capacidade do solo em reter ou não os agrotóxicos (KHAN, 1980). De acordo com Nicholls (1988) a lixiviação será ainda maior em solos de textura arenosa que em solos siltosos ou argilosos.

A lixiviação de herbicidas tem ocasionado um sério problema ambiental, devido à contaminação de águas superficiais e subterrâneas. De acordo com Monquero et al. (2008) nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar registra-se maior ocorrência de resíduos de herbicidas constatado por vários estudos em áreas próximas a grandes cultivos de cana-de-açúcar, como Carter (2000); Tanabe et al. (2001), Fiziola et al. (2002), Queiroz et al. (2009), Dantes et al. (2011).

Conhecer o potencial de lixiviação de agrotóxicos em condições de laboratório, de maneira especial os herbicidas que são muito utilizados em área de produção de cana-de-açúcar, os quais normalmente atingem o solo direta ou indiretamente, é uma das informações essenciais para prever seu destino e comportamento no ambiente.

O uso das colunas de solo para estudos de lixiviação de pesticidas propicia uma boa aproximação das condições de campo e apresenta uma boa reprodutibilidade (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD, 2002).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin utilizando colunas de solo com simulação de aproximadamente 200 mm de chuva por 48 horas em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar. Objetivou-se, também, avaliar a existência de associação da lixiviação entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).

3.2 Material e métodos

Os estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo), localizado em Piracicaba, SP – Brasil. Foi seguida a norma de acordo com o método descrito “*Leaching in soil Columns*” da OECD (2002).

As cinco classes de solos utilizados nos experimentos foram coletados em canaviais na região de Piracicaba – SP, nas áreas das fazendas da Usina Iracema, sendo coletados em uma camada de 0 a 0,10 m de profundidade, com prévia limpeza da camada vegetal que cobre o solo. As amostras de terra foram secas ao ar e peneiradas em peneiras de 1,7 mm sendo armazenado em temperatura ambiente em sacos plásticos devidamente identificados. As amostras de terra foram analisadas pelo Departamento de Solos da ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”), USP (Universidade de São Paulo) quanto as características físicas e químicas de acordo com Camargo et al. (1986) e Raij e Quaggio (1983), respectivamente. Os solos foram classificados pela Usina Iracema como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo) (Tabela 3.1).

Os pontos de coleta das amostras de terra foram geo-referenciados utilizando-se GPS Garmin Etrex Venture com WAAS (Sistema de aumento de precisão), em condições mínimas de 8 metros de precisão. Os locais de coleta, variedade de cana-de-açúcar, coordenadas geográficas latitude e precisão do GPS estão apresentados no Anexo A. O histórico de aplicação de herbicidas nas áreas onde foram coletadas as amostras de terra estão apresentadas no Anexo B.

Tabela 3.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados nos experimentos de lixiviação dos herbicidas. Piracicaba - SP, 2012

Parâmetros	LVe ¹	LVA ²	Solos NXe ³	PVAe ⁴	RQo ⁵
Textura	Muito argilosa	Muito argilosa	Média	Média	Arenosa
Areia (g·kg⁻¹)	182	122	582	561	886
Argila (g·kg⁻¹)	729	754	302	327	101
Silte (g·kg⁻¹)	89	124	116	112	13
pH CaCl₂	5,09	4,45	5,93	5,11	4,96
M.O. (g·dm⁻³)	43	28	17	19	19
P (mg·dm⁻³)	60	24	19	6	20
S (mg·dm⁻³)	19	79	7	11	4
K (mmol_c·dm⁻³)	6,4	3,1	1,4	2,2	0,4
Ca (mmol_c·dm⁻³)	32	28	78	23	16
Mg (mmol_c·dm⁻³)	28	26	60	14	6
Al (mmol_c·dm⁻³)	0,01	1	0,01	0,01	1
H+Al (mmol_c·dm⁻³)	38	71	9	23	22
SB (mmol_c·dm⁻³)	66,4	57,1	139,4	39,2	22,4
CTC (mmol_c·dm⁻³)	104,4	127,8	148,3	62,6	44,4
V (%)	64	45	94	63	50
M (%)	0	2	0	0	4
B (mg·dm⁻³)	0,14	0,09	0,04	0,05	0,03
Cu (mg·dm⁻³)	1,2	1,0	0,3	0,6	0,3
Fe (mg·dm⁻³)	37	34	20	60	51
Mn (mg·dm⁻³)	13,2	7,0	6,7	41,7	1,6
Zn (mg·dm⁻³)	1,2	0,2	0,2	0,2	0,5
M.O. (g·kg⁻¹)	32	18	21	27	34
C.O. (g·kg⁻¹)	18	10	12	16	20

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP. ¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Utilizou-se para o experimento colunas de vidro de 0,50 m de altura, empacotadas com amostras de cinco classes de solos (Figura 3.1A). Foram preparadas duas colunas por solos (duas repetições), no total de dez colunas para cada herbicida (Figura 3.1B).

Figura 3.1 – Esquema de uma coluna de lixiviação (A) e ensaio montado para um dos herbicidas em sala climatizada (B). Piracicaba – SP, 2012

As colunas de solo foram preparadas fechando a ponta das mesmas com lã de quartzo, preenchendo a parte cônica com areia de quartzo lavada e seca em estufa a 100°C e empacotando a coluna até a altura de 0,30 m, colocando-se pequenas porções de terra seca ao ar no fundo da mesma, vibrando-se o conjunto para acomodar a amostra de terra, evitando-se assim, a formação de bolhas de ar. As amostras de terra condicionadas nas colunas foram pesadas para se controlar a reprodutibilidade do processo de empacotamento das colunas, de maneira que foi utilizado 637,9 g para o solo LVe; 696,1 g do LVAd; 917,17 g do NXe; 853,3 g do PVAe e 951,9 g do RQo.

As colunas de solo foram colocadas no interior de uma proveta de 2 L sendo umedecidas lentamente com fluxo ascendente de uma solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ de maneira que o nível da solução não ficou 0,10 m maior que a frente de molhamento da amostra de terra. A amostra de terra ficou inundada por 30 minutos aproximadamente. Após o processo de inundação das colunas, quando a solução de CaCl_2 atingiu por meio de fluxo ascendente o topo das colunas, estas foram retiradas da proveta e instaladas no suporte esperando de 1 ou 2 horas para drenar a solução de CaCl_2 .

Foram aplicados 200 ou 250 μL de uma solução contendo o herbicida radiomarcado mais produto técnico ou analítico por coluna de solo, aplicado diretamente sobre a terra úmida no topo de cada coluna (Figura 3.2A). Para o estudo com diuron + hexazinona, aplicou-se o diuron (^{14}C -diuron + produto técnico) + hexazinona (padrão analítico) na maior dose recomendada de $3 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$, correspondente à $275 \mu\text{g}$ i.a. de diuron e $77,72 \mu\text{g}$ i.a. para hexazinona por coluna de solo. Somente o herbicida diuron estava radiomarcado com ^{14}C , sendo aplicada uma radioatividade de $22.235,43 \text{ Bq}$ por coluna de solo, com pureza radioquímica de $98,7\%$ e atividade específica de $2,43 \text{ MBq}\cdot\text{mg}$. As quantidades aplicadas para cada herbicida estão detalhadamente descritas na Tabela 3.2. A fórmula estrutural das moléculas dos herbicidas utilizados, marcação do ^{14}C , cromatogramas e pureza radioquímica estão apresentadas no Anexo C.

Tabela 3.2 – Quantidade aplicada e detalhes das soluções de trabalho aplicadas nas amostras de terra para os herbicidas. Piracicaba – SP, 2012

	Unidade	Herbicidas			
		Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
Concentração	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	500	250	468 + 132	480
	Kg ou $\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$	8	2	3	4
DMR¹	μg i.a.*	785	98, 13	275 + 77,72	380
	-	P.T. ²	P.A. ³	P.T. + P.A.	P.T.
	Pureza (%)	98,7	99,5	98,7 + 99,5	99,7
Solução de Produto frio	Solvente	acetona	acetona	acetona	acetonitrila
	Concentração ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	2	2	2	10
	Ativ.esp. ⁴ (MBq/mg)	2,43	3,14	2,43	2,3
	Pureza %	98,7	99,68	98,7	97,0
Molécula radiomarcada	Radioatividade aplicada (Bq coluna ⁻¹)	15.811,83	13.574,72	22.235,43	20.283,48
Volume aplicado por coluna	μL coluna ⁻¹	200	250	200	200

¹Dose máxima recomendada para a cultura de cana-de-açúcar.*Doses calculadas de acordo com uma profundidade de coleta de $0,1 \text{ m}$, área da coluna igual a $19,625\cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. ²Produto técnico.

³Padrão analítico. ⁴Atividade específica.

Após a aplicação, a superfície da amostra de terra foi coberta com um disco de lâ de quartzo (Figura 3.2B), encaixando um funil invertido, onde foi conectado uma mangueirinha pela qual a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ passava (Figura 3.2C). Foi simulado um fluxo de aproximadamente $8 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ por 48 horas, utilizando-se a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em uma simulação de chuva de aproximadamente 200 mm por 48 horas.

Figura 3.2 – Aplicação dos herbicidas no topo da coluna (A), colocação do disco de lâ de vidro no topo de cada coluna (B), encaixe do funil de vidro invertido, onde se conectou a mangueirinha da bomba peristáltica (C). Piracicaba – SP, 2012

A cada 12 horas foram coletadas três alíquotas de 10 mL do lixiviado adicionadas a 10 mL de solução insta-gel para medição no Espectrômetro de Cintilação Líquida. Após 48 horas da aplicação dos herbicidas radiomarcados, as colunas de vidro foram retiradas do suporte as amostras de terra foram retirados das colunas injetando-se ar na ponta da coluna para forçar a saída de terra, que foi cortado em 6 secções de tamanhos iguais (Figura 3.3B e 3.2C). As amostras de terra foram secas ao ar, pesadas, maceradas e homogeneizadas (Figura 3.3D). Três sub-amostras (0,2 g) de cada camada de terra seca foram oxidadas em oxidador biológico para quantificação da radioatividade total.

Figura 3.3 – Colunas de solo acondicionadas na bandeja (A), terra sendo cortado na bandeja de alumínio (B), esquema de coluna de solo (C) e terra nas bandejas de alumínio (D). Piracicaba – SP, 2012

Os resultados foram expressos em % da radioatividade encontrada no lixiviado e em cada segmento da coluna, em relação à radioatividade inicialmente aplicada. A recuperação dos estudos (soma das porcentagens dos herbicidas radiomarcados encontrados nos segmentos de terra e no lixiviado) deve variar entre 90 e 110% para substâncias radiomarcadas segundo a OECD (2002). E para a checagem da repetibilidade e sensibilidade analítica do método, as amostras de terra oxidadas e do lixiviado foram feitas em triplicata.

Com relação à análise estatística dos dados, preliminarmente à análise de variância foi avaliada a pressuposição de normalidade dos erros. A supressão de valores discrepantes e a adoção de distribuições diferentes da Gaussiana foram considerados e adotadas quando houve significativa melhora da verossimilhança avaliada através do “Akaike Information Criterion” e/ou melhor aderência dos erros à distribuição normal.

No caso de efeitos significativos, tendo sido arbitrado o nível de significância de 5%, foi aplicado o teste t ajustado para Tukey para comparações múltiplas de médias dos efeitos significativos. Modelos de regressão linear múltipla foram desenvolvidos com base no método “stepwise” de seleção de variáveis para avaliar a associação da lixiviação com as características dos solos (teor de argila, CTC, MO

e CO). Os cálculos foram efetuados através dos procedimentos GLIMMIX e REG. As regressões foram feitas pelo proc REG enquanto que as análises de variância e testes para comparação de médias foram feitos pelo REG do sistema SAS (2008).

3.3 Resultados e discussão

Os balanços de massa para todos os herbicidas estudados ao final dos experimentos estão dentro de 90 e 110%, estando de acordo com a OECD (2002) validando todos os estudos (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Recuperação* do ^{14}C -diuron, ^{14}C -hexazinona, ^{14}C -diuron + hexazinona e ^{14}C -metribuzin dos estudos de lixiviação para os solos LVe, LVAd, NXe, PVAe e RQo. Piracicaba – SP, 2012

Solo	Total lixiviado (%)	Total oxidado (%)	Total recuperado (%)
Diuron			
LVe ¹	0,03	98,12	98,15
LVAd ²	0,10	99,81	99,91
NXe ³	0,17	98,46	98,63
PVAe ⁴	0,12	101,96	102,08
RQo ⁵	0,28	111,58	111,86
Hexazinona			
LVe	2,62	104,34	106,96
LVAd	0,07	103,02	103,09
NXe	0,08	106,32	106,40
PVAe	1,15	106,29	107,44
RQo	32,37	68,49	100,86
Diuron + hexazinona			
LVe	0,10	109,87	109,97
LVAd	0,14	99,09	99,22
NXe	0,29	107,08	107,37
PVAe	0,37	102,47	102,85
RQo	0,56	103,10	103,65
Metribuzin			
LVe	0,10	104,62	104,72
LVAd	0,11	106,63	106,74
NXe	0,12	92,40	92,52
PVAe	0,07	96,65	96,73
RQo	0,14	101,81	101,95

* Média de duas repetições (duas colunas para cada tipo de solo). ¹Latossolo Vermelho eutrófico.

²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

O total lixiviado em porcentagem da radioatividade aplicada nas colunas de solo para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron+hexazinona e metribuzin podem ser observados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Médias do Total lixiviado de 0 a 48 horas em relação à radioatividade aplicada (%) para cada herbicida em cinco classes de solos. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Herbicidas ¹			
	Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
LVe	0,03 b (0,029)	2,62 b (0,161)	0,10 d (0,031)	0,10 a (0,021)
LVAAd	0,10 b (0,029)	0,07 d (0,161)	0,14 cd (0,031)	0,11 a (0,021)
NXe	0,17 ab (0,029)	0,08 d (0,161)	0,29 bc (0,031)	0,12 a (0,021)
PVAe	0,12 ab (0,029)	1,15 c (0,161)	0,37 b (0,031)	0,07 a (0,021)
RQo	0,28 a (0,029)	32,37 a (0,161)	0,56 a (0,031)	0,14 a (0,021)
CV (%)	9,96	3,14	15,29	27,96
DMS	0,16	0,91	0,19	0,12

¹Análise independente em herbicida. *Médias acompanhadas de letras iguais na coluna não diferem segundo teste de 'Tukey' com 5 % de significância. Números entre parênteses são os erros padrão das médias.

Os herbicidas diuron, diuron + hexazinona e metribuzin apresentaram lixiviação menor do que 1 % para todas as classes de solos estudadas. Já o hexazinona apresentou lixiviação inferior a 1 % para os solos LVAAd e NXe. O solo RQo apresentou maior lixiviação comparado aos outros solos para todos os herbicidas estudados (Tabela 3.4). Segundo Nicholls (1988) a lixiviação é maior em solos de textura arenosa que em solos siltosos ou argilosos.

Cason et al. (2010) avaliando a influência da precipitação pluvial e do tempo na lixiviação dos herbicidas recomendados para a cultura da cana-de-açúcar (diuron + hexazinona + sulfometuron, diuron, hexazinona e sulfometuron) em Latossolo Vermelho distroférico (textura argilosa) e em Neossolo Quartzarênico (textura

arenosa), observou que o potencial de lixiviação dos herbicidas quando aplicados sobre um Neossolo Quartzarênico foi ampliado tanto com 20 como com a simulação de 40 mm de chuva, e que essa diferença de mobilidade dos herbicidas nos diferentes solos pode estar relacionada a fatores que estariam agindo sobre os fenômenos adsorptivos, como as características mineralógicas, e ainda teor e tipo de matéria orgânica dos solos.

De acordo com os valores obtidos para cada solo, os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para lixiviação, LVe: hexazinona > diuron + hexazinona $\geq$ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinona > metribuzin > diuron > hexazinona; NXe: diuron + hexazinona > diuron > metribuzin > hexazinona e para o solo PVAe e RQo: hexazinona > diuron + hexazinona > diuron > metribuzin, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com o tipo de solo (Tabela 3.4).

O hexazinona apresentou o maior potencial de lixiviação para os solos LVe, PVAe e RQo com 2,62; 1,15 e 32,37%, respectivamente, da molécula lixiviada (Tabela 3.4). A grande utilização deste herbicida associada à fraca força de sorção (K_{oc} de 54 mL g⁻¹) com uma alta solubilidade em água de 33.000 mg L⁻¹ a 25°C, mostram a lixiviação deste composto no ambiente. Além disso, no pH dos solos estudados (pH variando de 4,45 a 5,93 – Tabela 3.1), o hexazinona está predominantemente na forma molecular estando mais disponível na solução do solo, o que contribui para o crescente número de relatos de contaminação de mananciais hídricos superficiais e subterrâneos (SCHULER; RAND, 2008; QUEIROZ et al., 2009).

Os valores da porcentagem média em relação à radioatividade aplicada, nas diferentes profundidades da coluna são apresentados na Tabela 2.3, onde observa-se que a radioatividade do diuron ficou retida nas camadas de 0 a 0,05 m de profundidade para os para todos os solos estudados. Resultados semelhantes foram encontrados por Mussini et al. (1995), que avaliaram a lixiviação do diuron em solos com diferentes texturas. Em estudo desenvolvido Peñaherrera-Colina et al. (2005), o diuron reduziu a massa seca total de aveia em amostras de solo coletadas na camada de 0-5 cm, em todas as épocas de amostragem, demonstrando pouco potencial de lixiviação e esses resultados indicam que o herbicida apesar de pouco móvel, permaneceu disponível (adsorção fraca).

O diuron devido a sua moderada força de sorção (K_{oc} de 477 mL g⁻¹), baixa solubilidade (42 ppm a 25°C) e por ser muito lipofílico (log k_{ow} de 2,77), é considerado pouco lixiviável em solos argilosos (PECK et al., 1980; LUCHINI, 1987), como observado neste estudo. Porém o número de relatos na literatura sobre contaminação de águas superficiais e subsuperficiais está aumentando. Este fato pode ser explicado através do processo de escoamento superficial (*runoff*), pois herbicidas com alto K_{oc} tem maior potencial de perda por escoamento superficial do que por lixiviação.

Chen e Young (2008) relataram que o diuron é um dos herbicidas mais usados na Califórnia (EUA), e tem sido frequentemente detectado nas águas de abastecimento deste estado. O estudo sugere que o diuron pode ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA). A NDMA é um membro da família das N-nitrosaminas, com elevado potencial carcinogênico. Os autores relataram que tem aumentado a preocupação com a ocorrência do NDMA em água potável, resultante de reações durante a cloração ou por contaminação com efluentes industriais.

TRIMAILOVAS et al. (2008) estudando a contaminação de diuron e hexazinona em água com e sem a pré-oxidação com o cloro, concluíram que após a pré-oxidação, ocorreu a formação de subprodutos com potencial tóxico mais elevado que os princípios ativos.

No estudo para a hexazinona a radioatividade foi encontrada nas diferentes profundidades com radiação acima de 2 % na camada de 25-30 cm para todos os solos estudados (Tabela 3.5). Segundo Roy et al. (1989) que, ao estudarem o comportamento da hexazinona em solos argilosos, também registraram altas concentrações do produto nos primeiros 15 cm do solo (cerca de 98 %).

Já no caso do metribuzin a radioatividade foi encontrada nas diferentes profundidades, exceto na camada de 25-30 cm de profundidade. O metribuzin por apresentar alta solubilidade em água (1100 ppm a 20°C), fraca força de sorção (K_{oc} de 60 mL g⁻¹ de solo) e constante de dissociação (pKa) de 1,0, ou seja, no pH dos solos estudados (pH variando de 4,45 a 5,93 – Tabela 3.1), o metribuzin está predominantemente na forma molecular, estando mais disponível na solução do solo, chegando assim na camada de 25-30 cm da coluna.

Os dados obtidos neste trabalho corroboram com Oliveira (1995) que aplicou o metribuzin em um Podzólico Vermelho-Amarelo câmbico, fase terraço. O metribuzin ultrapassou os 5 cm superficiais da coluna após simulação de chuva de

45 e 90 mm, independente do teor de umidade no momento da aplicação do herbicida. Estes resultados indicam que a eficiência no controle de plantas daninhas pelo metribuzin pode ser afetada pelo tipo de solo onde foi aplicado, teor de umidade no solo e pela intensidade da chuva após aplicação.

Tabela 3.5 - Radioatividade recuperada* após oxidação em relação à radioatividade aplicada, nas diferentes profundidades para os solos LVe, LVAd, NXe, PVAe e RQo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Profundidade					
	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm
%						
Diuron						
LVe	90,93	1,73	1,40	1,29	1,27	1,51
LVAd	95,95	1,03	0,94	1,17	0,45	0,27
NXe	94,49	1,11	0,74	0,55	0,70	0,87
PVAe	98,72	0,90	0,68	0,63	0,61	0,41
RQo	111,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexazinona						
LVe	14,32	14,75	17,75	26,78	16,87	13,88
LVAd	16,99	10,67	22,01	25,25	25,26	2,85
NXe	18,49	11,14	16,05	24,38	33,34	2,92
PVAe	7,55	7,16	12,50	31,93	38,90	8,25
RQo	19,48	8,21	9,60	13,43	12,29	5,48
Diuron + hexazinona						
LVe	109,59	0,06	0,00	0,004	0,00	0,21
LVAd	99,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NXe	106,99	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
PVAe	101,25	1,19	0,00	0,00	0,00	0,03
RQo	96,81	6,21	0,07	0,00	0,00	0,01
Metribuzin						
LVe	75,05	18,23	10,64	0,72	0,00	0,00
LVAd	40,58	20,09	32,70	13,03	0,24	0,00
NXe	52,36	11,71	14,79	10,76	2,78	0,00
PVAe	30,40	20,75	38,72	6,80	0,00	0,00
RQo	25,78	24,31	26,64	24,91	0,18	0,00

* Média de duas repetições (duas colunas) de cada solo em relação à radioatividade aplicada.

A lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona mostrou-se associada às características do solo (Tabela 3.6), como pode ser observado pela associação significativa entre a quantidade lixiviada para diuron e o teor de argila ($R^2 = 0,69$, $p = 0,0028$). A associação inversa da lixiviação do diuron com o teor de argila

mostra que quanto maior o teor de argila dos solos menor é a lixiviação do diuron. A variação da lixiviação de 69% se associa ao teor de argila, porém com base nos valores $C(p)$ é possível que outros fatores também se associem a lixiviação deste herbicida nos solos, porém não foram contemplados nesta pesquisa.

Diversos estudos indicaram que o comportamento do diuron apresenta correlação positiva com os teores de matéria orgânica e CTC do solo (SPURLOCK; BIGGAR, 1994; ROCHA, 2003; TROIANO et al., 2001), sendo que solos com baixos teores de matéria orgânica apresentam alta mobilidade do herbicida. Porém no presente trabalho o teor de matéria orgânica, carbono orgânico e CTC não apresentaram associação significativa (15% para entrar no modelo de regressão), ou seja, estes parâmetros não se mostraram estarem associados às variações da lixiviação do diuron.

Matallo et al. (2003), ao estudar a lixiviação do diuron em colunas de solo de Latossolo Vermelho (textura argiloso) e Neossolo Quartzarênico (textura arenosa), representativos das áreas de recarga do Aquífero Guarani, concluíram que o diuron lixiviou através da camada de 50 cm, e o teor de matéria orgânica desses solos determinou a capacidade de lixiviação deste herbicida.

Estudos conduzidos por Mustafa e Gamar (1972), com solos de regiões áridas do Sudão, mostraram que a CTC, a superfície específica e o teor de argila contribuíram, respectivamente, com 78,5%, 75,4% e 59,3 % da variação na sorção de diuron nos solos estudados, o que está diretamente relacionado com a lixiviação deste herbicida, pois quanto maior a sorção menor a concentração do mesmo na solução do solo e menor seu potencial de lixiviação.

Já a lixiviação do hexazinona, apresenta associação inversa somente com a CTC dos solos estudados. A equação de regressão foi significativa ($p = 0,0221$) e apresenta R^2 igual a 0,50, ou seja, 50% da variação da lixiviação se associa a CTC e mostra que quanto maior a CTC dos solos menor a lixiviação deste herbicida. Os 50% da variação que sobram são outros fatores que não foram contemplados pelo nesta pesquisa (Tabela 3.6).

Foram detectadas fortes ($p < 0,01$) evidências da existência da associação entre a lixiviação de diuron + hexazinona e o teor de argila dos solos estudados ($R^2 = 0,88$). Quando a CTC foi adicionado ao modelo de regressão dos solos o R^2 aumentou para 0,94 ($p < 0,01$), sendo possível utilizar a equação de regressão como modelo visando prever a lixiviação em função de argila e em função da argila mais

a CTC dos solos, explicando que 88% e 94% da variação da lixiviação do diuron + hexazinona se associa ao teor de argila e CTC dos solos (Tabela 3.6).

Monquero et al. (2008) avaliando a lixiviação de diuron + hexazinona (1.170 + 330 g ha⁻¹) em solos com textura argilosa e média no topo das colunas de solo montadas em tubos de PVC simulando diferentes precipitações pluviais decorridas 24 h da aplicação dos herbicidas, concluíram que o diuron + hexazinona têm tendência a serem lixiviados por influência das precipitações pluviais ou de irrigações artificiais, com efeitos mais pronunciados em solos com textura média e com menor teor de matéria orgânica.

A lixiviação do metribuzin não apresentou associação significativa (15% de significância para entrar no modelo de regressão) entre o teor de argila, matéria orgânica, CTC e carbono orgânico, ou seja, neste estudo essas variáveis não se associaram a lixiviação deste herbicida, porém Savage (1976), Peter e Weber (1985) observaram em seus estudos que a mobilidade do metribuzin foi influenciada pelos conteúdos de areia, argila e matéria orgânica. E Sharom e Stephenson (1976) concluíram que o metribuzin é relativamente móvel em solos minerais e praticamente imóvel em solo orgânico e a mobilidade está inversamente correlacionada com o conteúdo de matéria orgânica do solo.

Tabela 3.6 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para lixiviação total (%) dos herbicidas para teor de argila (g·kg⁻¹) e CTC (mmol_c·dm⁻³). Piracicaba-SP, 2012

Herbicidas	a ⁽²⁾	b ⁽³⁾	c ⁽³⁾	R ²	C(p) ⁽⁴⁾
Diuron	0,26360	- 0,00028604 x argila	-	0,69*	8,0933
Hexazinona	29,55647	- 0,22868 x CTC	-	0,50*	15242,46
D+ H¹	0,56365	-0,00061716 x argila	-	0,88*	11,6077
	0,63939	-0,00051878 x argila	- 0,00122 x CTC	0,94*	5,3257

¹Diuron + hexazinona. ⁽²⁾ coeficiente linear; ⁽³⁾ coeficiente angular; ⁽⁴⁾C(p) de Mallow; *Significativo a 5%.

3.4 Conclusão

De acordo com os valores obtidos para cada solo, os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para lixiviação: LVe: hexazinona > diuron + hexazinona ≥ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinona > metribuzin >

diuron > hexazinona; NXe: diuron + hexazinona > diuron > metribuzin > hexazinona; PVAe e RQo: hexazinona > diuron + hexazinona > diuron > metribuzin, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com o tipo de solo.

A lixiviação do herbicida diuron apresentou associação inversa com o teor de argila; o hexazinona com a CTC; o diuron + hexazinona com a CTC e com o teor de argila; o metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, matéria orgânica, CTC e carbono orgânico, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação deste herbicida.

Referências

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CARTER. A.D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 113-122, 2000.

CASON, J.B.; SABBAG, R.; STOREL, P.; SILVA, V.P.G.; SILVA, P.V.; MONQUERO, P.A. Lixiviação e persistência de diuron+Hexazinona + sulfometuron, Hexazinona, sulfometuron e diuron. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 27., 2010, Ribeirão Preto. **Responsabilidade social e ambiental no manejo de plantas daninhas**. Londrina: SBCPD, 2010. p. 3396-3400.

CHEN, W.; YOUNG, T.M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 42, n. 4 p. 1072-1077, 2008.

DANTAS, A.B.; PASCHOALATO, C.F.R.; MARTINEZ, M.S.; BALLEJO, R.R.; BERNARDO, L. di. Removal of diuron and hexazinona from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G.; SANTANA, D.C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 30, p. 631-638, 2008. Suplemento.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

LUCHINI, L.C. **Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4D em seis solos brasileiros**. 1987. 91 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

MADHUN, Y.A.; YOUNG, J.L.; FREED, V.H. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 1, p. 64-68, 1986.

MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil - A review of the literature. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Florida: CRC Press, 1991. p. 191-209.

MATALLO, M.; LUCHINI, L.; GOMES, M.; SPADOTTO, C.; CERDEIRA, A.; MARIN, G. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.

MONQUERO, P.A.; BINHA, D.P.; AMARAL, L.R.; SILVA, P.V.; SILVA, A.C.; INACIO, E.M. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinona e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008

MUSTAFA, M.A; GAMAR, Y. Adsorption and desorption of diuron as a Function of soil properties. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 4, p. 561-564, 1972

NICHOLLS, P.H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. **Pesticide Science**, Oxford, v. 22, n. 1, p. 123-137, 1988

OLIVEIRA, M.F. **Adsorção, lixiviação e persistência de flumioxazin e metribuzin em diferentes solos**. Dissertação (mestrado em Fitotecnia). Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT
Leaching in Soil Columns. Outubro. 2002. 15 p. (OECD Guidelines for Testing of Chemicals – Revised Proposal for a New Guideline, 312).

PECK, D.E.; CORWIN, D.; FARMER, W. J. Adsorption-dessorption of diuron by freshwater sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 9, n. 1, p. 101-106, 1980.

PENAHERRERA-COLINA, L.A.; SOUZA, I.F.; GUILHERME, L.R.G.; BUENO FILHO, J.S.S. Persistência biológica de ametryn, diuron e oxyfluorfen no solo. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 980-985, 2005.

PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption, mobility and efficacy of Metribuzin as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 6, p. 868-873, 1985.

PRATA, F.; CARDINALI, V.C.B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; ROSA, M.A. Comportamento do herbicida Hexazinona em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 378-381, 2009

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: IAC, 1983. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81).

ROCHA, W.B.D. **Sorção de 2,4-D e diuron nos agregados organominerais de latossolos em função dos conteúdos de matéria orgânica e de água**. 2003. 75 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ROY, D.N.; KONAR, S.K.; CHARLES, D.A.; FENG, J.C.; PRASAD, F.; CAMPBELL, R.A. Determination of persistence, movement and degradation of hexazinona in selected Canadian boreal forest soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 37, n. 2, p. 443-447, 1989

SAS INSTITUTE. **The SAS System, release 9.2 TS Level 2M0**. Cary, 2008.

SAVAGE, K.E. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 24, n. 1, p. 525-528, 1976.

SCHULER, L.J.; RAND, G.M. Aquatic risk assessment of herbicides in freshwater ecosystems of South Florida. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 54, n. 4, p. 571-583, 2008.

SENESI, N.; BRUNETTI, G; LA CAVA. P. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and nonamended soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 157, n. 3, p. 176-184, 1994.

SHAROM, M.S.; STENPHENSON, G.R. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. **Weed Science**, Champaign, v. 24, n. 2, p. 153-160, 1976.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, Champaign, v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

SPURLOCK, F.C.; BIGGAR, J.W. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 28, p. 959, 1994.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Seasonal and special studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 8, p. 3847-3852, 2001.

TRIMAILOVAS, M.R.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; DANTAS, A.D.B.; BALLEJO, R.R.; DI BERNARDO, L. Avaliação da toxicidade e da mutagenicidade de águas contaminadas com os herbicidas diuron e hexazinone. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 31., 2008, Santiago. **Anais...**

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu, 1992. p. 44-64.

4 DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE HERBICIDAS EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS

Resumo

O objetivo da presente pesquisa foi determinar a degradação e mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar, com variações no teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Foram realizados quatro estudos independentes cada um deles com um dos seguintes herbicidas: diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, em cada um deles o comportamento de um dos herbicidas foi avaliado com solos que foram coletados de uma camada de 0 a 10 cm de profundidade, classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo), respectivamente. Foram avaliados: a evolução de $^{14}\text{CO}_2$ oriundo da degradação e mineralização dos herbicidas aprisionado em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, semanalmente dos 0 aos 70 dias, a radioatividade extraída e recuperada avaliadas aos 0, 7, 14, 28, 42, 56 e 70 dias após a aplicação da solução de trabalho. A radioatividade foi determinada por Espectrometria de Cintilação Líquida (ECL). Para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram aplicados 166; 20,83; (58,5 + 16,5) e 80 $\mu\text{g i.a.}$ para 50 g de solo com radioatividade de 28.319,17; 16.431,07; 18.632,55 e 17.198,66 Bq, respectivamente. A ordem de mineralização para os herbicidas nas cinco classes de solos após 70 dias de incubação foram: Para os solos LVe, PVAe e RQo: diuron > diuron + hexazinone > hexazinone > metribuzin, para o solo LVAd: diuron + hexazinone > hexazinone > diuron > metribuzin, e no solo Nxe: diuron > hexazinone > diuron + hexazinone > metribuzin, evidenciando que a mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram diferentes para cada tipo de solo estudado, sendo maior nos solos com maiores teores de argila. A mineralização do diuron apresentou associação com a CTC, CO, MO e teor de argila. Já a hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin a mineralização apresentaram associação inversa com o teor de argila.

Palavras-chave: Contaminação; Persistência; Pré-emergentes; Radioatividade; Espectrometria de cintilação líquida

Abstract

The objective of this research was to determine the degradation and mineralization of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin on five types of soils cultivated with sugar cane, with variations in clay content, cation exchange capacity (CEC), organic matter (OM) and organic carbon (OC). Four independent studies were conducted each with one of the following herbicides: diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin. Assays were performed at the Laboratory of Ecotoxicology of CENA / USP, in each of the behavior of herbicides was evaluated with soils that were collected from a layer 0-10 cm depth were classified as as "Latossolo Vermelho eutrófico" (LVe), "Latossolo Vermelho Amarelo

distrófico” (LVAd), “Nitossolo Háplico eutrófico” (NXe), “Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico” (PVAe) and “Neossolo Quartzarenico órtico” (RQo), respectively. Were evaluated: the evolution of $^{14}\text{CO}_2$ derived from the degradation and mineralization of the herbicides trapped in $\text{NaOH } 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, weekly from 0 to 70 days, the radioactivity extracted and recovered evaluated at 0, 7, 14, 28, 42, 56 and 70 days after application of the working solution. The radioactivity was determined by liquid scintillation spectrometry (ECL). For diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin were applied 166, 20.83, (58.5 + 16.5) and 80 μg to 50 g was ground with a radioactivity of 28319.17, 16431.07, 18632.55 and 17198.66 Bq, respectively. The order of mineralization for five types of herbicides in soil after 70 days of incubation were: For the soils LVe, PVAe and RQo: diuron > diuron + hexazinone > hexazinone > metribuzin for the soil LVAd: diuron + hexazinone > hexazinone > diuron > metribuzin, and soil NXe: diuron > hexazinone > diuron + hexazinone > metribuzin, indicating that the mineralization of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin were different for each soil type studied, being higher in soils with higher concentrations of clay. Mineralization of diuron was associated with the CTC, OC, OM and clay content. Already hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin mineralization inversely associated with clay content.

Keywords: Pollution; Persistence; Pre-emergent; Radioactivity; Liquid scintillation spectrometry

4.1 Introdução

A degradação de herbicidas refere-se a mudanças na natureza química da molécula por processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação, redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiológica). A degradação, de modo geral, é importante por reduzir o nível de resíduo dos pesticidas no solo. As transformações químicas e biológicas são os processos mais importantes na degradação dos herbicidas no solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Normalmente o processo de degradação é mediado por microrganismos capazes de converter estas substâncias químicas em metabólitos, CO_2 e H_2O . Os pesticidas, uma vez no solo podem ser metabolizados como fonte de carbono e energia pelos microrganismos heterotróficos. Principalmente, pelas bactérias e fungos (OECD, 2002).

A interação entre microrganismos, substratos e os constituintes do solo pode alterar a capacidade de degradação dessas moléculas. A degradação de um herbicida no solo é função da capacidade adsorviva do solo. Quando o herbicida atinge o solo, a adsorção na superfície dos colóides pode reduzir a sua

concentração no meio aquoso em níveis que não induziriam os microrganismos a produzir as enzimas necessárias à sua degradação (MADSEN, 1991). Também a adsorção poderia reduzir a concentração a níveis que não seriam tóxicos aos microrganismos, o que resultaria no aumento da degradação dessas moléculas (VAN LOOSDRECHT et al., 1990).

De acordo com Costa, Monteiro e Tornisiello (1997) a matéria orgânica também pode influenciar a persistência dos pesticidas em solos, porém os mecanismos não são bem compreendidos. Certos pesticidas são degradados rapidamente em solos com elevados níveis de matéria orgânica, outros são degradados lentamente (KEARNEY et al., 1967). A matéria orgânica do solo facilita a decomposição de pesticidas por suprimento como fonte de nutrientes ou como fonte de energia para os microrganismos (BOLLAG, 1974).

Por outro lado, solos ricos em matéria orgânica apresentam maior capacidade de retenção (GREEN; KARICHOFF, 1990), que diminuem o potencial de lixiviação e a biodisponibilidade dos herbicidas às plantas e aos microrganismos.

Em decorrência da variabilidade das características físicas, químicas e biológicas dos solos e dos efeitos esperados para esses atributos é que se formulou a hipótese de que haveria um comportamento diferencial na natureza e na intensidade dos processos de degradação e mineralização dos herbicidas nos diferentes solos. A avaliação dessas características, no comportamento dos herbicidas, tem como objetivo prático, a escolha de herbicidas mais apropriados, sobretudo com vistas à menor persistência.

Em síntese, o objetivo do presente estudo foi estudar a degradação e mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar. Objetivou-se, também, avaliar a existência de associação da mineralização entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).

4.2 Material e Métodos

Os estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo), localizado no município de Piracicaba, SP – Brasil. O estudo de degradação e mineralização

foram conduzidos de acordo com o método descrito na norma “Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil” (OECD, 2002). O método baseia-se no uso de técnicas radiométricas, para medir as taxas de degradação e mineralização, além do metabolismo da substância teste pelos microrganismos do solo. Esses processos são quantificados através da evolução de $^{14}\text{CO}_2$ aprisionado em solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e quantificação e identificação da radioatividade extraída por espectrometria de cintilação líquida (ECL). A quantidade de resíduo ligado ao solo foi quantificada pela oxidação dos solos e quantificação da radioatividade por ECL.

As cinco classes de solos utilizados nos experimentos foram coletados em canaviais na região de Piracicaba – SP, nas áreas das fazendas da Usina Iracema, sendo coletados em uma camada de 0 a 0,10 m de profundidade, com prévia limpeza da camada vegetal que cobre o solo. As amostras de terra foram secas ao ar e peneiradas em peneiras de 1,7 mm sendo armazenado em temperatura ambiente em sacos plásticos devidamente identificados. As amostras de terra foram analisadas pelo Departamento de Solos da ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”), USP (Universidade de São Paulo) quanto as características físicas e químicas de acordo com Camargo et al. (1986) e Raij e Quaggio (1983), respectivamente. Os solos foram classificados pela Usina Iracema como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo) (Tabela 4.1).

Os pontos de coleta das amostras de terra foram geo-referenciados utilizando-se GPS Garmin Etrex Venture com WAAS (Sistema de aumento de precisão), em condições mínimas de 8 metros de precisão. Os locais de coleta, variedade de cana-de-açúcar, coordenadas geográficas latitude e precisão do GPS estão apresentados no Anexo A. O histórico de aplicação de herbicidas nas áreas onde foram coletadas as amostras de terra estão apresentadas no Anexo B.

Tabela 4.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados nos experimentos de degradação e mineralização dos herbicidas. Piracicaba - SP, 2012.

Parâmetros	LVe ¹	LVA ²	Solos NXe ³	PVAe ⁴	RQo ⁵
Textura	Muito argilosa	Muito argilosa	Média	Média	Arenosa
Areia (g·kg⁻¹)	182	122	582	561	886
Argila (g·kg⁻¹)	729	754	302	327	101
Silte (g·kg⁻¹)	89	124	116	112	13
pH CaCl₂	5,09	4,45	5,93	5,11	4,96
M.O. (g·dm⁻³)	43	28	17	19	19
P (mg·dm⁻³)	60	24	19	6	20
S (mg·dm⁻³)	19	79	7	11	4
K (mmol_c·dm⁻³)	6,4	3,1	1,4	2,2	0,4
Ca (mmol_c·dm⁻³)	32	28	78	23	16
Mg (mmol_c·dm⁻³)	28	26	60	14	6
Al (mmol_c·dm⁻³)	0,01	1	0,01	0,01	1
H+Al (mmol_c·dm⁻³)	38	71	9	23	22
SB (mmol_c·dm⁻³)	66,4	57,1	139,4	39,2	22,4
CTC (mmol_c·dm⁻³)	104,4	127,8	148,3	62,6	44,4
V (%)	64	45	94	63	50
M (%)	0	2	0	0	4
B (mg·dm⁻³)	0,14	0,09	0,04	0,05	0,03
Cu (mg·dm⁻³)	1,2	1,0	0,3	0,6	0,3
Fe (mg·dm⁻³)	37	34	20	60	51
Mn (mg·dm⁻³)	13,2	7,0	6,7	41,7	1,6
Zn (mg·dm⁻³)	1,2	0,2	0,2	0,2	0,5
M.O. (g·kg⁻¹)	32	18	21	27	34
C.O. (g·kg⁻¹)	18	10	12	16	20

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP. ¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Antes do início dos estudos foram determinados a umidade (item 4.2.1), capacidade de campo (item 4.2.2), quantidade de terra a ser pesada e acondicionada nos frascos de Bartha (item 4.2.3) e volume de água a ser adicionado aos frascos (item 4.2.4) para as cinco classes de solo.

4.2.1 Determinação da Umidade nas amostras de terra (U)

Primeiramente, três placas de Petri (m_P) foram pesadas e nelas foram adicionadas 10 g de terra úmida. As placas foram novamente pesadas e observou-se a massa total (placa + terra úmida: m_P + m). Após este procedimento, levou-se as

placas para a estufa, à 105 ± 1 °C, por 24 horas. Após este período as placas foram retiradas da estufa e colocadas no dessecador até que as mesmas esfriassem. Após o resfriamento, as placas foram pesadas novamente (placa + terra seca: $m_p + m_s$).

A umidade da amostra de terra (U) foi calculada pela diferença entre os pesos das amostras úmidas e secas, utilizando-se a seguinte equação, (eq. 2) de acordo com OECD (2002);

$$U(\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \quad (2)$$

4.2.2 Capacidade de campo nas amostras de terra (CC)

A capacidade de campo foi determinada pela técnica TSFM (torrão separado pela frente de molhamento), descrita por Costa (1983), onde se coloca terra seca ao ar peneirada em peneira de 1,7 mm num Becker de 500 ml até enchê-lo. Goteja-se 2 mL de água destilada em 10 segundos. Após este procedimento, realizado para três repetições, o torrão úmido formado é separado do resto de terra com o auxílio de uma pinça curva e colocado em uma placa de Petri (pesada sem a terra - m_p e com a terra - $m_p + m$) sendo levadas à estufa a 60 ± 1 °C por 24 horas.

Após o período de secagem o torrão é pesado ($m_p + m_s$) e a capacidade de campo foi calculada pela diferença entre os pesos das amostras úmidas e secas, utilizando-se a seguinte equação, (eq. 3);

$$CC(\%) = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \times 100 \quad (3)$$

4.2.3 Determinação da quantidade de terra a ser pesada

De acordo com a OECD (2002), o experimento de degradação e mineralização são montados com 50 g de terra (base seca) e para determinar o peso real da terra úmida (equivalente a 50 g de terra seca), a quantidade de terra a ser pesada e acondicionada no frasco de Bartha para cada tipo de solo foi determinada através da seguinte equação, (eq. 4);

$$m = (1 + U) \times m_s \quad (4)$$

Em que: m = massa de terra, na umidade atual, a ser pesada (g); m_s = massa de terra seca desejada (g); U = umidade atual da amostra de terra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

4.2.4 Determinação do volume de água a ser adicionado aos frascos

Para a montagem dos estudos as amostras de terra utilizadas devem atingir 75% da capacidade de campo, e para isto é necessária a adição de água ao solo. Assim, foi utilizada a equação (eq. 5) para determinar a quantidade de água a ser adicionada a amostra de terra.

$$V_a = \left[\frac{(CC \times 0,75)}{100} - U \right] \times m_s \quad (5)$$

Em que: V_a = volume de água a ser adicionado à amostra de terra (mL); CC = capacidade de campo (%); U = umidade atual da amostra de terra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$); m_s = massa de terra seca (g).

Tabela 4.2 – Teor de umidade, capacidade de campo, massa de terra e volume de água adicionado nos frascos de Bartha para os estudos conduzidos com os herbicidas para as cinco classes de solos. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Teor de umidade (U)* kg·kg ⁻¹	Capacidade de campo (CC)* %	Massa de solo (m)* g	Volume de água (Va)* mL
Diuron / Metribuzin				
LVe	0,19	36,73	59,40	4,37
LVAde	0,22	35,92	60,50	2,97
NXe	0,07	21,38	53,40	4,62
PVAe	0,07	20,67	53,43	4,32
RQo	0,02	22,75	50,93	7,60
Hexazinona / diuron + hexazinona				
LVe	0,21	51,50	60,41	8,90
LVAde	0,18	38,03	59,18	5,08
NXe	0,09	21,28	54,29	3,69
PVAe	0,11	21,01	55,45	2,53
RQo	0,07	25,14	53,38	6,05

*Média de três repetições.

4.2.5 Montagem dos estudos

O delineamento experimental utilizado para ambos os estudos foi o inteiramente casualizado com duas repetições sendo sete extrações (0, 7, 14, 28, 42, 56 e 70 dias após a aplicação) no total de quatorze frascos de Bartha de 300 mL (Figura 4.1) para cada tipo de solo (LVe, LVAde, NXe, PVAe e RQo). Cada frasco foi preparado com 50 g de terra em base seca (Tabela 4.2), o conteúdo de água ajustado para 75 % da capacidade de campo, sendo pré-incubados no escuro por um período de dez dias com temperatura de $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Figura 4.1 – Esquema de um frasco de Bartha com 50 g de solo incubado. Piracicaba – SP, 2012

Alíquotas de 200 μL da solução de trabalho (Tabela 4.3) dos herbicidas foram aplicadas às amostras de solo (50 g solo em base seca) devidamente acondicionadas em frascos de Bartha, o que corresponde a dose máxima recomendada de cada herbicida assumindo para todos os estudos que a densidade do solo é igual a $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e profundidade igual a 0,10 m. As quantidades aplicadas para cada herbicida estão detalhadamente descritas na Tabela 4.3. A fórmula estrutural das moléculas dos herbicidas utilizados, marcação do ^{14}C , cromatogramas e pureza radioquímica estão apresentadas no Anexo C.

Tabela 4.3 – Quantidade aplicada e detalhes das soluções de trabalho para o estudo de degradação e mineralização dos herbicidas. Piracicaba – SP, 2012

	Unidade	Herbicidas			
		Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
Concentração	g·L ⁻¹	500	250	468 + 132	480
	Kg ou L·ha ⁻¹	8	2	3	4
DMR¹	µg i.a.*	166	20,83	58,5 + 16,5	80
Solução de Produto frio	-	P.T. ²	P.A. ³	P.T. + P.A.	P.T.
	Pureza (%)	98,7	99,5	98,7 + 99,5	99,7
	Solvente	acetona	acetona	acetona	acetonitrila
	Concentração (µg·µL ⁻¹)	2	2	2	10
Molécula radiomarcada	Ativ. esp. ⁴ (MBq/mg)	2,43	3,14	2,43	2,3
	Pureza %	98,7	99,68	98,7	97,0
	Radioatividade aplicada (Bq·frasco ⁻¹)	28319,17	16431,07	18632,55	17198,66
Volume aplicado por frasco	µL·frasco ⁻¹	200	200	200	200

¹Dose máxima recomendada para a cultura de cana-de-açúcar. *Doses calculadas de acordo com uma profundidade de coleta de 0,1 m, densidade do solo 1.200 kg·m⁻³, massa de solo em 1 ha de 1.200.000 Kg·solo⁻¹ e massa de solo seco por frasco de 50 g. ²Produto técnico. ³Padrão analítico. ⁴Atividade específica da molécula radiomarcada.

Após a aplicação da solução de trabalho nos solos, para os quatro estudos, os mesmos foram misturados cuidadosamente com a ajuda de uma espátula assegurando uma completa homogeneização das amostras, posteriormente os frascos foram fechados com uma tampa de borracha, acoplada a um filtro de “soda lime”; contendo rolha entre o filtro e o frasco. A entrada do CO₂ atmosférico para dentro do frasco foi barrada pelo filtro de “soda lime”, garantindo que o CO₂ coletado foi proveniente apenas da respiração do solo. Uma alíquota de 10 mL de uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,2 mol L⁻¹ foi adicionada no tubo lateral de cada frasco de Bartha para aprisionamento e determinação da quantidade de ¹⁴CO₂ mineralizado (Figura 4.1).

Os solos acondicionados nos frascos de Bartha foram incubados durante 70 dias, em sala semi-escura climatizada a 20 ± 2°C, sendo que a temperatura foi registrada diariamente. Durante o estudo, checagens periódicas do conteúdo de

água dos solos dos frascos de Bartha foram feitas através da pesagem do frasco + solo. Se a diferença entre o conteúdo inicial de água e o determinado foi superior a 5%, ajustes foram feitos com a adição de água com a finalidade de manter o valor inicial da umidade do solo.

Para o estudo de degradação e mineralização ($^{14}\text{CO}_2$), as amostragens da solução de NaOH foram coletadas semanalmente aos 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63 e 70 dias após a aplicação da solução de trabalho fornecendo valores sobre a taxa de respiração por um período total de 70 dias, sendo os resultados expressos em $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, que é a quantidade de dióxido de carbono, constituído de carbono quatorze radioativo, liberado das moléculas de herbicidas estudados após sua degradação e mineralização.

Em cada data de coleta duas alíquotas de 1 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ foram amostradas em frascos de cintilação líquida isento de qualquer contaminação externa para a determinação da atividade total de ^{14}C por Espectrômetro de cintilação líquida. Leituras de “background” (frascos contendo apenas solução cintiladora, sem a presença de qualquer substância radiomarcada) também foram realizadas. A solução restante de NaOH 0,2 mol L⁻¹ (8 mL) foi removida do tubo lateral, que então foi preenchido com 10 mL de uma nova solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹.

Para identificação da radioatividade, o processo de extração foi feito com solventes apropriados 0, 7, 14, 28, 42, 56 e 70 dias após a aplicação da substância teste.

As amostras de solo dos estudos com diuron, hexazinona e diuron + hexazinona passaram por um processo que se caracteriza por três extrações: na primeira extração, as amostras de 50 g de solo foram retirados dos frascos de Bartha e transferidos para tubos de centrífuga (250 mL) onde adicionou-se 100 mL de metanol, os quais foram agitados por 1 hora a 200 rpm em agitador horizontal. A seguir, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante foi coletado e transferido para frascos de 500 mL. Para a segunda e terceira extração, o volume de metanol adicionado foi de 80 e 70 mL, respectivamente e restantes dos procedimentos foram iguais ao da primeira extração, sendo os três extratos juntados.

No estudo com o herbicida metribuzin também foram realizadas três extrações. Na primeira extração, as amostras de 50 g de solo foram retirados dos

frascos de Bartha e transferidos para tubos de centrífuga (250 mL) onde adicionou-se 60 mL de metanol, os quais foram agitados por 30 minutos a 200 rpm em agitador horizontal. A seguir, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante foi coletado e transferido para frascos de 500 mL. Para a segunda extração foi adicionado 40 mL de metanol e para a terceira extração 40 mL de clofofórmio e a sequência de procedimento foi igual à da primeira extração, sendo os três extratos juntados.

Alíquotas de 1 mL do extrato das três extrações para ambos os estudos, foram pipetadas em “vials” de cintilação líquida com 10 mL de solução cintiladora para medição no Espectrômetro de Cintilação Líquida. Posteriormente, os extratos das três extrações foram rotaevaporados a 40°C sendo pipetadas alíquotas de 1 mL também para medição no Espectrômetro de Cintilação Líquida. Após as extrações as amostras de solo foram secas em estufa a 40°C e maceradas, sendo que sub-amostras de 0,2 g foram queimadas em Oxidador Biológico para determinação do resíduo de diuron e metribuzin ligado ao solo.

Os dados de mineralização de $^{14}\text{CO}_2$ acumulado foram ajustados a um modelo de cinética de primeira ordem, (eq. 6);

$$\ln C / C_0 = -k \times t \quad (6)$$

onde;

C: concentração do herbicida remanescente no solo no tempo t (%); C_0 : concentração do herbicida no tempo zero; k: constante de velocidade de mineralização; t: tempo de incubação em dias.

A partir dos valores de k foi possível calcular a meia-vida de mineralização ($t_{1/2 \text{ min.}}$) dos herbicidas que é definida como o tempo, em dias, necessário para que 50% das moléculas do herbicida passem a produto final da reação, (eq. 7);

$$t_{1/2 \text{ min.}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Com relação à análise estatística dos dados, preliminarmente à análise de variância foi avaliada a pressuposição de normalidade dos erros. A supressão de valores discrepantes e a adoção de distribuições diferentes da Gaussiana foram considerados e adotadas quando houve significativa melhora da verossimilhança avaliada através do “Akaike Information Criterion” e/ou melhor aderência dos erros à distribuição normal.

No caso de efeitos significativos, tendo sido arbitrado o nível de significância de 5%, foi aplicado o teste t ajustado para Tukey para comparações múltiplas de médias dos efeitos significativos. Modelos de regressão linear múltipla foram desenvolvidos com base no método “stepwise” de seleção de variáveis para avaliar a associação da mineralização com as características do solo (teor de argila, CTC, MO e CO). Os cálculos foram efetuados através dos procedimentos GLIMMIX e REG. As regressões foram feitas pelo proc REG enquanto que as análises de variância e testes para comparação de médias foram feitos pelo REG do sistema SAS (2008).

4.3 Resultados e discussão

A porcentagem de $^{14}\text{CO}_2$ mineralizado em relação a radioatividade aplicada nos solos para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron+hexazinona e metribuzin estão apresentados na Tabela 4.4. Após 70 dias de incubação, pode-se observar que a mineralização dos herbicidas foram diferentes para cada tipo de solo, sendo maior nos solos com maiores teores de argila. A ordem de mineralização para os herbicidas nas cinco classes de solos após 70 dias de incubação foram: Para os solos Lve, PVAe e RQo: diuron > diuron + hexazinone > hexazinone > metribuzin, para o solo LVAdne: diuron + hexazinone > hexazinone > diuron > metribuzin, e no solo Nxe: diuron > hexazinone > diuron + hexazinone > metribuzin.

Tabela 4.4 – $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada no período de 0 a 70 dias para cada herbicida em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Herbicidas ¹			
	Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
LVe	41,29 a (0,265)	9,36 a (0,234)	11,10 b (0,203)	4,29 a (0,048)
LVAd	7,74 d (0,265)	9,75 a (0,234)	21,00 a (0,203)	3,39 b (0,048)
NXe	37,46 b (0,265)	7,82 b (0,234)	4,00 d (0,203)	3,30 b (0,048)
PVAe	12,34 c (0,265)	3,96 c (0,234)	4,12 d (0,203)	3,32 b (0,048)
RQo	12,39 c (0,265)	7,77 b (0,234)	8,56 c (0,203)	1,74 c (0,048)
CV (%)	2,38	6,06	4,17	3,00
DMS	1,16	1,02	0,89	0,21

¹Análise independente em herbicida. *Médias acompanhadas de letras iguais na coluna não diferem segundo teste de Tukey com 5 % de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média

A extração para todos os herbicidas estudados foi quase a totalidade da fração disponível (Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8), o que indica que estas moléculas não tendem à formação de resíduos ligados. A formação de resíduo ligado é atribuída ao aumento das forças de ligação com o tempo de contato e a penetração do pesticida na matéria orgânica do solo ou em poros de minerais. Entre estes mecanismos, inclui-se a formação de ligações covalentes da molécula original ou de seus metabolitos, sorção dentro de partículas de solo e difusão em micro e macro poros (GEVAO et al., 2000).

E de acordo com a Comissão de Pesticidas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), resíduo ligado é o nome dado à interação entre espécies químicas originadas da transformação de pesticidas com as substâncias húmicas do solo, pois estes resíduos não são passíveis de extração por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula.

Isto pode implicar que a utilização do parâmetro dissipação para inferências sobre o comportamento dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin não é muito correto, pois estes herbicidas podem retornar à solução do solo, sendo absorvido por plantas ou lixiviado. Os mesmos resultados foram observados por Prata et al. (2000, 2001) em pesquisa com a ametrina e diuron, respectivamente.

Os valores para os balanços finais de recuperação para todos os herbicidas estudados apresentaram porcentagem de recuperação de 90 e 110%, estando de acordo com a OECD (2002) validando todos os estudos (Tabelas 4.5, 4.6, 4,7 e 4.8).

Tabela 4.5 - Recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, ^{14}C extraído e ^{14}C recuperado por oxidação do estudo de degradação e mineralização para o diuron. Piracicaba – SP, 2012

Solo	Parâmetro	Período das extrações (dias)										
		0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
LVe ¹	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	2,71	4,93	5,72	5,56	5,34	4,96	3,81	3,02	2,65	2,57
	^{14}C extraído	77,71	61,06	63,43	-	52,40	-	47,55	-	52,21	-	53,00
	^{14}C recuperado	12,44	26,36	28,46	-	38,23	-	38,73	-	41,60	-	42,54
	Total	90,15	90,13	96,83	-	96,20	-	91,25	-	96,84	-	98,11
LVAd ²	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,85	0,61	0,70	0,77	0,77	0,68	0,74	0,76	0,93	0,93
	^{14}C extraído	77,71	61,59	61,59	-	61,15	-	60,20	-	58,71	-	54,53
	^{14}C recuperado	12,50	27,83	29,37	-	32,10	-	44,62	-	41,78	-	38,65
	Total	90,22	90,27	91,57	-	94,02	-	105,49	-	101,24	-	94,11
NXe ³	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	1,00	0,84	1,53	2,73	4,11	6,17	6,09	5,45	4,94	4,60
	^{14}C extraído	77,84	61,85	61,55	-	58,53	-	49,72	-	51,33	-	52,56
	^{14}C recuperado	12,21	27,75	30,11	-	29,92	-	36,22	-	34,82	-	35,77
	Total	90,05	90,61	92,50	-	91,18	-	92,10	-	91,61	-	92,92
PVAe ⁴	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	1,21	0,89	1,28	1,11	1,03	1,06	1,18	1,44	1,59	1,54
	^{14}C extraído	80,07	61,31	63,00	-	62,97	-	80,70	-	59,74	-	58,50
	^{14}C recuperado	11,19	28,16	27,63	-	30,82	-	29,42	-	31,14	-	31,40
	Total	91,27	90,69	91,53	-	94,90	-	111,17	-	92,32	-	91,44
RQo ⁵	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,89	0,53	0,57	0,81	1,08	1,38	1,50	1,57	2,06	2,00
	^{14}C extraído	77,93	62,31	65,16	-	59,37	-	61,52	-	55,06	-	54,01
	^{14}C recuperado	13,11	28,13	32,42	-	32,81	-	37,51	-	40,37	-	38,87
	Total	91,03	91,33	98,12	-	92,99	-	100,41	-	97,01	-	94,87

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.6 - Recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, ^{14}C extraído e ^{14}C recuperado por oxidação do estudo de degradação e mineralização para a hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solo	Parâmetro	Período das extrações (dias)										
		0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
LVe ¹	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,06	0,09	0,16	0,37	0,56	0,95	1,36	1,70	2,10	2,03
	^{14}C extraído	82,45	72,70	65,32	-	68,09	-	63,50	-	57,31	-	55,22
	^{14}C recuperado	15,57	26,02	31,40	-	35,70	-	38,84	-	40,97	-	43,29
	Total	98,03	98,78	96,80	-	104,16	-	103,29	-	99,98	-	100,54
LVAd ²	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,08	0,34	0,70	0,86	0,99	1,23	1,31	1,34	1,45	1,44
	^{14}C extraído	82,78	76,22	65,15	-	65,40	-	55,91	-	51,51	-	47,54
	^{14}C recuperado	14,84	26,12	32,15	-	39,89	-	45,74	-	46,46	-	49,57
	Total	97,62	102,42	97,64	-	106,15	-	102,88	-	99,32	-	98,55
NXe ³	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,06	0,12	0,36	0,83	0,84	1,07	1,05	1,15	1,12	1,23
	^{14}C extraído	84,32	64,50	59,95	-	60,16	-	58,79	-	56,65	-	56,35
	^{14}C recuperado	16,25	36,16	37,31	-	39,26	-	41,45	-	43,06	-	44,18
	Total	100,57	100,72	97,38	-	100,25	-	101,31	-	100,87	-	101,75
PVAe ⁴	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,05	0,56	0,14	0,34	0,23	0,37	0,37	0,71	0,54	0,65
	^{14}C extraído	82,05	69,30	67,22	-	68,64	-	63,87	-	58,88	-	54,62
	^{14}C recuperado	15,53	31,10	34,55	-	36,16	-	38,54	-	39,60	-	43,71
	Total	97,59	100,45	102,33	-	105,14	-	102,78	-	99,19	-	98,99
RQo ⁵	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	1,04	2,42	0,23	0,37	0,31	0,44	0,46	0,79	0,76	0,94
	^{14}C extraído	82,75	72,52	61,03	-	64,44	-	62,46	-	65,75	-	61,07
	^{14}C recuperado	13,72	25,24	30,18	-	29,51	-	32,21	-	32,49	-	33,71
	Total	96,47	98,81	93,63	-	94,32	-	95,11	-	99,02	-	95,71

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.7 - Recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, ^{14}C extraído e ^{14}C recuperado por oxidação do estudo de degradação e mineralização para o diuron + hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solo	Parâmetro	Período das extrações (dias)										
		0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
LVe ¹	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,67	0,81	1,12	1,26	1,14	1,24	1,22	1,32	1,27	1,04
	^{14}C extraído	70,82	59,52	55,73	-	48,30	-	44,19	-	42,30	-	38,52
	^{14}C recuperado	26,69	37,35	37,52	-	43,12	-	44,95	-	48,65	-	50,70
	Total	97,50	97,54	94,05	-	92,68	-	90,37	-	92,28	-	90,26
LVAd ²	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,85	1,18	2,41	2,46	2,54	2,58	2,95	3,19	0,43	2,41
	^{14}C extraído	75,17	62,90	56,95	-	47,62	-	41,10	-	35,74	-	30,38
	^{14}C recuperado	25,88	33,17	37,13	-	41,36	-	43,66	-	46,01	-	48,04
	Total	101,05	96,92	95,26	-	91,44	-	87,34	-	84,95	-	80,83
NXe ³	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,58	0,36	0,39	0,35	0,30	0,31	0,31	0,52	0,50	0,39
	^{14}C extraído	71,84	59,39	56,32	-	51,90	-	50,32	-	47,89	-	44,96
	^{14}C recuperado	27,75	31,61	35,85	-	41,46	-	43,82	-	44,96	-	47,93
	Total	99,59	91,58	92,53	-	93,71	-	94,45	-	93,37	-	93,28
PVAe ⁴	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,77	0,50	0,49	0,38	0,30	0,26	0,27	0,38	0,53	0,24
	^{14}C extraído	76,66	64,11	56,86	-	53,94	-	53,72	-	51,45	-	47,61
	^{14}C recuperado	26,22	31,80	33,95	-	35,69	-	42,62	-	41,10	-	46,37
	Total	102,89	96,67	91,31	-	90,00	-	96,60	-	92,93	-	94,22
RQo ⁵	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,71	0,52	0,73	0,75	0,73	0,78	0,87	1,08	1,51	0,90
	^{14}C extraído	74,03	61,60	60,39	-	51,96	-	50,47	-	48,52	-	47,59
	^{14}C recuperado	24,62	34,24	33,25	-	39,58	-	41,26	-	41,79	-	50,29
	Total	98,65	96,55	94,16	-	92,29	-	92,51	-	91,39	-	98,78

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.8 - Recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, ^{14}C extraído e ^{14}C recuperado por oxidação do estudo de degradação e mineralização para o metribuzin. Piracicaba – SP, 2012

Solo	Parâmetro	Período das extrações (dias)										
		0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
LVe ¹	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,15	0,40	0,61	0,63	0,55	0,52	0,45	0,38	0,33	0,28
	^{14}C extraído	76,49	67,03	63,66	-	56,68	-	48,28		46,60		38,37
	^{14}C recuperado	14,49	30,29	35,81	-	43,29	-	52,82		55,21		59,10
	Total	90,98	97,48	99,87	-	100,60	-	101,62		102,18		97,75
LVAd ²	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,13	0,30	0,40	0,43	0,40	0,42	0,40	0,34	0,30	0,27
	^{14}C extraído	78,80	68,12	63,20	-	58,51	-	49,07	-	45,89	-	39,81
	^{14}C recuperado	13,84	30,87	33,81	-	40,03	-	48,51	-	49,95	-	55,31
	Total	92,64	99,12	97,31	-	98,97	-	98,00	-	96,18	-	95,39
NXe ³	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,21	0,38	0,43	0,38	0,37	0,37	0,33	0,31	0,28	0,26
	^{14}C extraído	79,82	70,93	62,86	-	61,58	-	52,37	-	47,00	-	41,92
	^{14}C recuperado	10,47	29,13	32,15	-	35,26	-	44,10	-	47,90	-	50,80
	Total	90,30	100,27	95,39	-	97,23	-	96,83	-	95,20	-	92,98
PVAe ⁴	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,26	0,39	0,41	0,38	0,34	0,35	0,33	0,18	0,41	0,28
	^{14}C extraído	84,82	65,84	60,85	-	54,04	-	52,82	-	46,85	-	41,95
	^{14}C recuperado	9,34	29,00	34,35	-	37,35	-	43,99	-	47,72	-	50,01
	Total	94,16	95,10	95,60	-	91,76	-	97,16	-	94,75	-	92,24
RQo ⁵	$^{14}\text{CO}_2$ evoluído	0	0,18	0,19	0,23	0,19	0,18	0,18	0,16	0,15	0,14	0,13
	^{14}C extraído	86,78	71,98	67,77	-	69,44	-	64,25	-	63,92	-	52,68
	^{14}C recuperado	8,19	22,31	22,28	-	23,55	-	29,64	-	31,75	-	41,45
	Total	94,97	94,47	90,24	-	93,19	-	94,08	-	95,82	-	94,25

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

A meia-vida de mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram diferentes para cada tipo de solo como pode ser observado na Tabela 4.9.

Para o diuron no solo LVAd apresentou a maior meia-vida em relação aos outros solos, este fato pode ser explicado pelo baixo valor de MO presente neste solo. Segundo Oliveira Júnior (2002), em solos com pouca matéria orgânica o processo de degradação acontece ainda mais lentamente. Porém, Luchini et al. (1993) em estudos realizados sobre a persistência do diuron em lisímetros,

mostraram que a meia-vida do diuron em solo areno-argiloso foi de 18 semanas e em solo argiloso foi de 20 semanas.

Tabela 4.9 – Meia-vida ($t_{1/2}$) em dias para cada herbicida em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Herbicidas ¹			
	Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
LVe	91 c	494 c	413 c	1107 c
LVAAd	602 a	473 c	206 d	1410 b
NXe	103 c	600 b	1191 a	1448 b
PVAe	369 b	1204 a	1154 a	1436 b
RQo	367 b	603 b	543 b	2770 a
CV (%)	3,31	6,09	4,36	2,64
DMS	22,139	89,69	66,74	94,23

¹Análise independente em herbicida. *Médias acompanhadas de letras iguais na coluna não diferem segundo teste de 'Tukey' com 5 % de significância.

Para o diuron no solo LVAAd apresentou a maior meia-vida em relação aos outros solos, este fato pode ser explicado pelo baixo valor de MO presente neste solo. Segundo Oliveira Júnior (2002), em solos com pouca matéria orgânica o processo de degradação acontece ainda mais lentamente. Porém, Luchini et al. (1993) em estudos realizados sobre a persistência do diuron em lisímetros, mostraram que a meia-vida do diuron em solo areno-argiloso foi de 18 semanas e em solo argiloso foi de 20 semanas.

Para os herbicidas hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, os menores valores de meia-vida ocorreram nos solos com maiores teores de argila. Os dados de meia-vida observados para hexazinona estão de acordo com os encontrados por Rhodes (1980) e Wauchope et al. (1992), em que a meia-vida do hexazinona variou de acordo com as condições ambientais de 1 a 6 meses, sendo a umidade do solo um importante fator para a degradação deste herbicida.

A formação de metabólitos, semelhante a mineralização, foi maior nos solos argilosos. Com o tempo a formação de metabólitos foi aumentado, sendo diferente para cada solo (Tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13).

Tabela 4.10 – Degradação do ^{14}C -diuron em função dos tempos de extração em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Tempos	^{14}C -diuron	^{14}C -metabólito
		% do extraído	
LVe ¹	0	89,4	10,7
	7	83,0	17,0
	14	74,7	25,4
	28	69,0	31,1
	42	64,5	35,5
	56	62,8	37,3
	70	59,2	40,8
LVAd ²	0	100,0	-
	7	88,4	11,6
	14	77,7	22,3
	28	73,3	26,8
	42	73,1	26,9
	56	67,3	32,7
	70	67,9	32,1
NXe ³	0	91,6	8,5
	7	87,9	12,1
	14	90,9	18,2
	28	76,0	24,1
	42	69,1	30,9
	56	63,7	36,4
	70	59,1	40,9
PVAe ⁴	0	100,0	-
	7	86,4	13,6
	14	92,0	16,1
	28	88,5	23,0
	42	72,6	27,4
	56	62,2	37,9
	70	62,1	38,0
RQo ⁵	0	86,3	13,8
	7	86,7	13,2
	14	100,0	-
	28	81,9	18,2
	42	100,0	-
	56	75,9	24,1
	70	74,2	25,9

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.11 – Degradação do ^{14}C -hexazinone em função dos tempos de extração em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Tempos	¹⁴ C-metabólitos						¹⁴ C-hexazinone + ¹⁴ C-metabólitos
		¹⁴ C-hexazinone	I	II	III	VI	V	
		% do extraído						
LVe ¹	0	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	7	91,8	3,7	4,6	-	-	-	100,1
	14	79,9	8,1	12,1	-	-	-	100,1
	28	65,9	23,0	22,3	-	-	-	111,2
	42	70,2	11,3	18,6	-	-	-	100,0
	56	55,4	14,8	19,8	7,6	-	-	97,6
	70	60,3	9,6	15,2	5,5	8,6	-	99,1
LVAd ²	0	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	7	73,9	12,9	13,3	-	-	-	100,1
	14	67,9	8,8	12,7	10,8	-	-	100,1
	28	44,1	15,7	18,7	21,6	-	-	100,0
	42	42,6	19,6	11,3	11,0	6,5	12,3	103,2
	56	41,7	17,2	16,0	25,2	-	-	100,0
	70	35,8	20,7	15,6	28,0	-	-	100,0
NXe ³	0	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	7	90,3	5,5	8,6	-	-	-	104,3
	14	86,7	6,4	7,0	-	-	-	100,0
	28	59,8	16,4	14,9	17,9	-	-	109,0
	42	41,7	17,2	16,0	25,2	-	-	100,0
	56	71,8	19,8	16,8	-	-	-	108,4
	70	68,3	13,0	18,9	-	-	-	100,2
PVAe ⁴	0	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	7	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	14	88,4	4,4	7,2	-	-	-	100,0
	28	78,1	21,9	-	-	-	-	100,0
	42	84,3	15,7	-	-	-	-	100,0
	56	72,1	16,2	8,7	6,2	-	-	103,1
	70	46,8	12,9	12,8	18,8	7,5	-	98,7
RQo ⁵	0	100,0	-	-	-	-	-	100,0
	7	93,7	6,3	-	-	-	-	100,0
	14	91,0	9,1	-	-	-	-	100,0
	28	81,8	19,2	17,3	-	-	-	118,3
	42	66,6	16,3	17,1	-	-	-	100,0
	56	71,0	4,7	11,6	9,0	7,5	-	103,8
	70	62,9	21,2	11,2	9,6	-	-	104,8

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.12 – Degradação do ^{14}C -diuron + hexazinone em função dos tempos de extração em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Tempos	¹⁴ C-diuron	¹⁴ C-metabólitos			¹⁴ C-diuron + ¹⁴ C-metabólitos
			I	II	III	
			% do extraído			
LVe ¹	0	100,0	-	-	-	100,0
	7	100,0	-	-	-	100,0
	14	79,5	20,5	-	-	100,0
	28	78,3	21,7	-	-	100,0
	42	74,2	21,3	9,0	-	104,5
	56	52,2	37,0	21,1	-	110,3
	70	69,3	30,8	-	-	100,0
LVAd ²	0	100,0	-	-	-	100,0
	7	66,1	34,0	-	-	100,0
	14	45,5	25,7	20,4	17,2	108,7
	28	40,2	43,1	16,8	-	100,1
	42	33,3	44,1	22,6	-	100,0
	56	51,1	37,3	23,1	-	111,5
	70	29,1	41,9	29,1	-	100,0
NXe ³	0	100,0	-	-	-	100,0
	7	100,0	-	-	-	100,0
	14	80,1	20,0	-	-	100,0
	28	83,0	17,1	-	-	100,0
	42	74,6	25,5	-	-	100,0
	56	73,7	26,4	-	-	100,0
	70	67,4	32,7	-	-	100,0
PVAe ⁴	0	100,0	-	-	-	100,0
	7	89,3	21,5	-	-	110,8
	14	81,4	18,6	-	-	100,0
	28	82,4	17,6	-	-	100,0
	42	84,1	15,8	-	-	99,9
	56	81,2	18,8	-	-	100,0
	70	73,7	26,3	-	-	100,0
RQo ⁵	0	78,8	21,2	-	-	100,0
	7	78,9	21,3	-	-	100,2
	14	83,7	16,3	-	-	100,0
	28	80,5	19,6	-	-	100,0
	42	81,2	18,9	-	-	100,0
	56	76,4	23,6	-	-	100,0
	70	73,4	26,6	-	-	100,0

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Tabela 4.13 – Degradação do ^{14}C -metribuzin em função dos tempos de extração em cinco classes de solo. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Tempos	¹⁴ C-metribuzin	¹⁴ C-metabólitos			¹⁴ C-metribuzin
			I	II	III	+ ¹⁴ C-metabólitos
		% do extraído				
LVe ¹	0	90,3	9,8	-	-	100,0
	7	78,7	7,1	14,3	-	100,0
	14	72,4	12,5	15,1	-	100,0
	28	64,1	12,7	9,3	14,0	100,1
	42	71,1	9,9	9,1	9,9	100,0
	56	61,0	13,2	13,5	12,9	100,5
	70	51,5	16,5	32,1	-	100,1
LVAd ²	0	89,9	10,2	-	-	100,0
	7	80,4	8,0	11,6	-	100,0
	14	74,0	12,2	13,8	-	100,0
	28	65,7	11,6	10,2	12,6	100,0
	42	69,4	10,5	9,3	10,9	100,0
	56	60,6	12,5	12,6	14,4	100,0
	70	51,3	15,6	33,1	-	100,0
NXe ³	0	92,0	8,0	-	-	100,0
	7	77,5	11,2	11,4	-	100,1
	14	71,0	14,4	14,6	-	100,0
	28	69,3	16,7	14,1	-	100,1
	42	62,2	16,8	10,2	10,8	100,0
	56	59,1	17,5	23,6	-	100,1
	70	51,6	22,9	25,7	-	100,1
PVAe ⁴	0	96,1	7,9	-	-	104,0
	7	73,8	12,4	13,9	-	100,0
	14	72,2	15,6	12,2	-	100,0
	28	64,3	13,8	10,6	11,4	100,0
	42	71,5	10,9	9,2	8,6	100,1
	56	64,6	12,2	11,6	11,6	100,0
	70	52,3	18,9	28,2	-	99,3
RQo ⁵	0	81,7	18,4	-	-	100,0
	7	75,4	11,0	13,6	-	100,0
	14	74,7	12,5	12,9	-	100,0
	28	78,2	12,1	9,8	-	100,0
	42	79,8	11,1	9,2	-	100,0
	56	79,7	10,2	10,2	-	100,0
	70	63,8	15,3	21,0	-	100,0

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Os resultados da mineralização do diuron apresentou associação direta com a CTC, a equação de regressão teve R^2 igual a 0,23 ($p = 0,0305$), ou seja, 23 % da variação da mineralização se associa às variações de CTC, e mostra que quanto maior a CTC dos solos maior a mineralização deste herbicida. Quando a mineralização do diuron são associadas à CTC, CO, MO e ao teor de argila, os coeficientes de determinação foram aumentando, ficando igual a 0,99 ($p < 0,01$), ou seja, estas variáveis são responsáveis por explicar 99% da variação da mineralização do diuron. A equação de regressão mostra que a mineralização apresenta uma associação direta com a CTC, CO e com o teor de argila, ou seja, quanto maiores estas variáveis de um solo maior será sua mineralização (Tabela 4.14). De acordo com Cox et al., (1997), solos com alto teor de CO, em geral, tem demonstrado alta população microbiana promovendo os processos de biodegradação.

Já MO apresentou uma associação inversa, quanto maior os teores de MO menor a mineralização (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) do herbicida diuron para CTC ($\text{mmol}_c\cdot\text{dm}^{-3}$), C.O. ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), M.O. ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e teor de argila ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Piracicaba-SP, 2012.

Intercepto	CTC	CO	MO	Argila	R^2	C(p) ⁽¹⁾
5,09092	0,17593	-	-	-	0,23*	10897,54
-116,04313	0,58652	5,33564	-	-	0,91*	1212,38
-133,02024	0,69512	15,91056	- 5,84660	-	0,94*	864,22
-215,14200	1,01517	62,34081	- 31,44559	0,04742	0,99*	5,00

⁽¹⁾ C(p) de Mallow; *Significativo a 5%.

De acordo com Prata et al. (2000), muitos estudos tem sido realizados mostrando o efeito da matéria orgânica no comportamento de pesticidas no solo. Alguns autores observaram que a adição da matéria orgânica se associa ao aumento nas taxas de degradação de várias moléculas, apoiando seus resultados no aumento da atividade e biomassa microbiana (COSTA, 1992; VROUMSIA et al., 1996). Outros, porém observaram a maior persistência de moléculas em solos com maiores teores de matéria orgânica, o que foi explicado em função da maior adsorção (LUCHINI, 1987; GAILLARDON, 1997). Neste trabalho, os dados

encontrados para o diuron corroboram com os resultados observados pelos últimos pesquisadores que atribuem à maior adsorção das moléculas, uma maior persistência, o que é consistente com as características físico-químicas da molécula como moderada força de sorção (K_{oc} de 477 mL g⁻¹), baixa solubilidade (42 ppm a 25°C) e muito lipofílico (log k_{ow} de 2,77), sendo pouco lixiviado apresentando baixa biodisponibilidade as plantas e aos microorganismos, apresentando uma maior persistência.

Porém quando determinados pesticidas sofrem lixiviação e são retirados dos primeiros centímetros do perfil do solo, onde há maior teor de MO e elevada atividade microbiana (maior degradação), a persistência de tais substâncias no ambiente pode ser intensamente prolongada, podendo resultar em impactos ambientais e problemas de saúde pública de longo prazo (PRATA et al., 2000).

A mineralização do hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin apresentaram associação inversa com o teor de argila dos solos estudados. As equações de regressão apresentaram coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,32 ($p = 0,0099$); 0,52 ($p = 0,0004$) e 0,63 ($p < 0,01$), respectivamente, e mostram que quanto maior o teor de argila dos solos maior a mineralização destes herbicidas. Os baixos valores de R^2 e altos valores de $C(p)$ indicam que outros fatores poderiam entrar no modelo e explicar melhor a mineralização destes herbicidas, porém não foram contemplados nesta pesquisa (Tabela 4.15).

Tabela 4.15 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para ¹⁴CO₂ evoluído (%) dos herbicidas para teor de argila (g.kg⁻¹). Piracicaba-SP, 2012

Herbicidas	Intercepto	Argila	R^2	$C(p)^{(1)}$
Hexazinona	5,70612	0,00458	0,32*	255,81
Diuron + hexazinona	2,00848	0,01750	0,52*	2268,74
Metribuzin	2,07148	0,00256	0,63*	533,24

⁽¹⁾ $C(p)$ de Mallow; *Significativo a 5%.

Para os herbicidas hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, a CTC, o CO e a MO não apresentaram associação significativa (15% de significância para entrar no modelo de regressão), ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a mineralização destes herbicidas. Porém, de acordo com Calderon et al. (2004), em estudo realizado em dois tipos de solos da Espanha, solo 1

apresentando 1,83% CO, 3,15% MO e 25,3% de argila e solo 2 apresentando 0,79% CO, 1,36% MO e 10,3% de argila, cultivados com *Pinus*, os autores concluíram que houve maior degradação da hexazinona no solo 1, o que poderia ser devido ao conteúdo mais elevado de CO e teor de argila.

4.4 Conclusão

A mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram diferentes para cada tipo de solo estudado, sendo maior nos solos com maiores teores de argila. A mineralização do diuron apresentou associação direta com a CTC, CO e teor de argila e associação inversa com MO. Já a mineralização do hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin apresentaram associação inversa com o teor de argila.

Referências

BOLLAG, J.M. Microbial transformation of pesticides. **Advances in Applied Microbiology**, San Diego, v.18, n. 1, p. 75-130, 1974.

CALDERON, M.J.; ORTEGA, M.; HERMOSÍN, M.C.; GARCÍA-BAUDÍN, J.; CORNEJO, J. Hexazinone and simazine dissipation in forestry field nurseries. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, n.1, p. 1-8, 2004.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

COSTA, M.A. **Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo**. 1983. 137 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.

_____. **Biodegradação de ^{14}C -ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico**. 1992. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1992.

COSTA, M.A.; MONTEIRO, R.T.R.; TORNISIELO, V.L. Influência da adição de palha de cana-de-açúcar na degradação de ^{14}C -ametrina em solo areia quartzosa. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 54, n. 3, p. 117-122, 1997.

COX, L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M.C.; BECKER, A.; CORNEJO, J. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill waste water. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 65, p. 151–161, 1997

FELSOT, A.S.; DZANTOR, E.K. Enhancing biodegradation for detoxification of herbicide waste in soil. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. (Ed.). **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Washington: ACS, 1990. p. 68-81.

GAILLARDON, P. Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 47, n. 4, p. 347-354, 1996.

GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residue in soil. A review. **Environmental Pollution**, v.108, p. 3-14, 2000.

GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 79-101.

LUCHINI, L.C. **Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4D em seis solos brasileiros**. 1987. 91 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

LUCHINI, L.C.; COSTA, M.C.; OSTIZ, B.S.; MUSUMECI, M.R.; NAKAGAWA, L.E.; ANDREA, M.M.; MATALLO, M. Behaviour of diuron in a sandy clay and clay soils, from S. Paulo State, Brazil. In: SIMPOSIUM PESTICIDE CHEMISTRY DEGRADATION AND MOBILITY OF XENOBIOTICS, 9., 1993, Piacenza. **Proceedings...** Piacenza: [s.n.], 1993. p. 127-133.

MADSEN, E.L. Determining *in situ* biodegradation: facts and challenges. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 25, n. 1, p. 1663-1673, 1991.

OLIVEIRA, M.F. de; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Eds.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OLIVEIRA JÚNIOR, R.S. Comportamento de herbicidas nos solos do Brasil. In: REUNIÃO DE PESQUISADORES EM CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS, 14., 2002, Goiânia. **Resumos...** Goiânia: Tarcisio Cobucci, 2002. p. 27-57.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Aerobic and anaerobic transformation in soil. 24/04/2002. 17 p.** (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 307).

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: IAC, 1983. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81).

RHODES, R.C. Soil studies with ^{14}C -labeled hexazinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 28, n. 2, p. 311-315, 1980.

SAS INSTITUTE. **The SAS System, release 9.2 TS Level 2M0**. Cary, 2008.

VAN LOOSDRECHT, M.C.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; ZEHNDER, A.J.B. Influences of interfaces on microbial activity. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 54, n. 1, p. 75-87, 1990.

VROUMISIA, T.; STEIMAN, R.; SEIGLE-MURANDI, F.; BENOIT-GUYOD, J.L.; KHADRANI, A. Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. **Chemosphere**, Oxford, v. 33, n. 10, p. 2045-2056, 1996.

WAUCHOPE, R.D.; BUTTLER, T.M.; HORNSBY, A.G.; AUGUSTIJN- BECKERS, P.W.M.; BURT, J.P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 123, n. 1, p. 1-155, 1992.

5 MINERALIZAÇÃO DA ^{14}C -GLICOSE NA PRESENÇA DE HERBICIDAS E EM FUNÇÃO DE ATRIBUTOS DE CINCO CLASSES DE SOLOS

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a mineralização da ^{14}C -glicose na presença dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar e a associação da mineralização da ^{14}C -glicose com o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Foram realizados quatro estudos independentes cada um deles com um dos seguintes herbicidas: diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, em cada um deles o comportamento de um dos herbicidas foi avaliado com solos que foram coletados de uma camada de 0 a 10 cm de profundidade, classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo), respectivamente. Frascos de vidro com 3 L foram utilizados para pré incubar 300 g de cada tipo de solo durante 10 dias. No décimo dia as doses dos herbicidas foram: dose máxima recomendada (DMR), cinco vezes a dose máxima recomendada (5 DMR) e controle (sem aplicação de herbicida). Após a aplicação das doses dos herbicidas, 10 g de solo foram retirados de cada frasco de 3 L e transferidos para frascos de Bartha de 300 mL, utilizando três repetições por tratamento, totalizando nove frascos de Bartha por solo. Adicionou-se 1 mL de solução de ^{14}C -glicose em cada frasco de Bartha, e nos tubos laterais dos frascos foram adicionados 10 mL da solução de NaOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e a cada 2 horas, por um período total de 12 horas, alíquotas de 1 mL de NaOH foram coletadas e analisadas por cintilação líquida. No final das 12 horas os solos dos frascos de Bartha foram descartados e nos períodos de avaliação aos 7, 14 e 28 dias de incubação o procedimento de retirada de 10 g de solo dos frascos de 3 L e transferidos para os frascos de Bartha foi repetido. Foi avaliado a evolução de $^{14}\text{CO}_2$ oriundo da mineralização da ^{14}C -glicose nas três doses dos herbicidas estudados. Não foi observado que a presença dos herbicidas diuron, hexazinone, diuron + hexazinone e metribuzin nos solos estudados tiveram efeito na atividade microbiana não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose. A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do diuron não apresentou associação com nenhum atributo físico-químico estudado. Já o diuron + hexazinona apresentou associação inversa com a MO. O metribuzin apresentou associação direta com o CO e CTC. E a hexazinona apresentou associação inversa com a MO, teor de argila, CTC e ao CO dos solos.

Palavras-chave: Contaminação; Pré-emergentes; Radiorespirometria; Espectrometria de cintilação líquida; ^{14}C - Glicose

Abstract

The objective of this study was to evaluate the mineralization of ^{14}C -glucose in the presence of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin on five classes of soils cultivated with sugarcane and the association of the mineralization of ^{14}C -glucose with the clay content, cation exchange capacity (CEC), organic matter (OM) and organic carbon (OC). Four independent studies were conducted each with one of the following herbicides: diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin. Assays were performed at the Laboratory of Ecotoxicology of CENA / USP, in each of the behavior of herbicides was evaluated with soils that were collected from a layer 0-10 cm depth were classified as "Latossolo Vermelho eutrófico" (LVe), "Latossolo Vermelho Amarelo distrófico" (LVAd), "Nitossolo Háplico eutrófico" (NXe), "Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico" (PVAe) and "Neossolo Quartzarenico órtico" (RQo), respectively. Glass vials with 3 L were used to incubate pre 300 g of each type of soil during 10 days. On the tenth day the herbicide rates were highest recommended dose (MRD), five times the maximum recommended dose (5DMR) and control (without herbicide). After application of doses of herbicides, 10 g of soil were removed from each bottle and transferred to 3 L Bartha flasks of 300 mL, using three replicates per treatment, totaling nine bottles of soil Bartha. Was added 1 ml of ^{14}C -glucose solution in each flask Bartha and in side tubes of the flasks were adicionados 10 mL of 0.2 mol.L^{-1} NaOH, and every 2 hours for a total of 12 hours, aliquots of 1 ml of NaOH were collected and analyzed by liquid scintillation. At the end of 12 hours the soil jars were discarded and the Bartha evaluation periods 7, 14 and 28 days of incubation the withdrawal procedure of 10 g of soil 3 L flasks and transferred to the bottles was repeated Bartha. We assessed the evolution of $^{14}\text{CO}_2$ derived from the mineralization of ^{14}C -glucose in three doses of herbicides. It was observed that the presence of diuron, hexazinone, diuron + hexazinone and metribuzin in soils effect on microbial activity had no effect on mineralization of ^{14}C -glucose. The mineralization of ^{14}C -glucose in the presence of diuron was not associated with any attribute physico-chemical study. Since diuron + hexazinone was inversely associated with the MO. The metribuzin had a direct association with the CO and CTC. And hexazinone was inversely associated with OM, clay content, CEC and soil CO.

Keywords: Contamination; Radiorespirometria; Pre-emergent; Liquid scintillation spectrometry; ^{14}C - glucose

5.1 Introdução

O controle químico com o uso de herbicidas é o método de manejo mais utilizado em áreas de produção de cana-de-açúcar para controle de plantas daninhas (PROCÓPIO et al., 2003, FREITAS et al., 2004). Para essa cultura, são utilizados herbicidas de alta persistência no solo, para controlar o estabelecimento das plantas daninhas por longo período de tempo, em razão do período crítico de controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar ser longo, variando de 50 a 130 dias após a emergência (PROCÓPIO et al., 2003; KUVA et al., 2003). Dos

herbicidas mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar, destacam-se o diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, classificados como muito perigosos ao meio ambiente (classe II) (AGROFIT, 2012).

De acordo com Souza et al. (1999) a taxa de degradação dos herbicidas no solo é função de múltiplos fatores em que a densidade da população microbiana, as propriedades físico-químicas, teor de matéria orgânica, nível de fertilidade, biodisponibilidade das moléculas, pH, temperatura, umidade, nutrientes etc., agem continuamente de forma isolada e ou, interagindo entre si.

A atividade microbiana influencia a dinâmica dos nutrientes no solo, promovendo a decomposição da matéria orgânica (mineralização) e solubilização de nutrientes contidos na fase sólida do solo. Esses microrganismos também desempenham outras funções importantes, como a supressão de patógenos, a produção de fitormônios e a decomposição de pesticidas, entre eles os herbicidas (ANGERS, 1993; MOORMAN, 1994; TÓTOLA; CHAER, 2002; BOTTOMLEY, 2005).

Porém, o uso de herbicidas pode influenciar a dinâmica dos microrganismos do solo (SANTOS et al., 2005; JAKELAITIS et al., 2007; REIS et al., 2008), interferindo positivamente, propiciando a metabolização desses produtos pelos organismos, interferindo negativamente intoxicando a biota do solo (organismos não-adaptados) ou não causar nenhum efeito (SANTOS et al., 2005; REIS et al., 2008; PEREIRA et al., 2008; MAHÍA et al., 2008, TIRONI et al., 2009).

Em decorrência da variabilidade das características físicas, químicas e biológicas dos solos e dos efeitos esperados para esses atributos é que se formulou a hipótese de que haveria um comportamento diferencial na natureza e na intensidade da atividade microbiana na presença de herbicidas nos diferentes solos. Desta forma, ao entender a interação entre os herbicidas e os microrganismos do solo é possível selecionar produtos menos agressivos ao ambiente.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar a mineralização da ^{14}C -glicose na presença dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar. Objetivou-se, também, avaliar a existência da associação da mineralização da ^{14}C -glicose com o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).

5.2 Material e métodos

Foram realizados quatro estudos independentes utilizando os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin, no Laboratório Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo sendo conduzido de acordo com a metodologia da OECD (2000) através do teste de transformação de carbono (“Soil Microorganisms: Carbon Transformation Test”).

As cinco classes de solos utilizados nos experimentos foram coletados amostras em canaviais na região de Piracicaba – SP, nas áreas das fazendas da Usina Iracema, em uma camada de 0 a 0,10 m de profundidade, com prévia limpeza da camada vegetal que cobre o solo. As amostras de terra foram secas ao ar e peneiradas em peneiras de 1,7 mm sendo armazenado em temperatura ambiente em sacos plásticos devidamente identificados. Em seguida, foram analisadas pelo Departamento de Solos da ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”), USP (Universidade de São Paulo) quanto as características físicas e químicas de acordo com Camargo et al. (1986) e Raij e Quaggio (1983), respectivamente. Os solos foram classificados pelos profissionais da Usina Iracema como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo) (Tabela 5.1).

Os pontos de coleta das amostras de terra foram geo-referenciados utilizando-se GPS Garmin Etrex Venture com WAAS (Sistema de aumento de precisão), em condições mínimas de 8 metros de precisão. Os locais de coleta, variedade de cana-de-açúcar, coordenadas geográficas latitude e precisão do GPS estão apresentados no Anexo A. O histórico de aplicação de herbicidas nas áreas onde foram coletadas as amostras de terra estão apresentadas no Anexo B.

Tabela 5.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados nos experimentos de atividade microbiana dos herbicidas. Piracicaba - SP, 2012

Parâmetros	Solos				
	LVe ¹	LVA ²	NXe ³	PVAe ⁴	RQo ⁵
Textura	Muito argilosa	Muito argilosa	Média	Média	Arenosa
Areia (g·kg⁻¹)	182	122	582	561	886
Argila (g·kg⁻¹)	729	754	302	327	101
Silte (g·kg⁻¹)	89	124	116	112	13
pH CaCl₂	5,09	4,45	5,93	5,11	4,96
M.O. (g·dm⁻³)	43	28	17	19	19
P (mg·dm⁻³)	60	24	19	6	20
S (mg·dm⁻³)	19	79	7	11	4
K (mmol_c·dm⁻³)	6,4	3,1	1,4	2,2	0,4
Ca (mmol_c·dm⁻³)	32	28	78	23	16
Mg (mmol_c·dm⁻³)	28	26	60	14	6
Al (mmol_c·dm⁻³)	0,01	1	0,01	0,01	1
H+Al (mmol_c·dm⁻³)	38	71	9	23	22
SB (mmol_c·dm⁻³)	66,4	57,1	139,4	39,2	22,4
CTC (mmol_c·dm⁻³)	104,4	127,8	148,3	62,6	44,4
V (%)	64	45	94	63	50
M (%)	0	2	0	0	4
B (mg·dm⁻³)	0,14	0,09	0,04	0,05	0,03
Cu (mg·dm⁻³)	1,2	1,0	0,3	0,6	0,3
Fe (mg·dm⁻³)	37	34	20	60	51
Mn (mg·dm⁻³)	13,2	7,0	6,7	41,7	1,6
Zn (mg·dm⁻³)	1,2	0,2	0,2	0,2	0,5
M.O. (g·kg⁻¹)	32	18	21	27	34
C.O. (g·kg⁻¹)	18	10	12	16	20

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP. ¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

Antes do início dos estudos foram determinados a umidade (item 5.2.1), capacidade de campo (item 5.2.2), quantidade de terra a ser pesada e acondicionada nos frascos de 3 L (item 5.2.3) e volume de água a ser adicionado aos frascos de 3 L (item 5.2.4) para as cinco classes de solo.

5.2.1 Determinação da Umidade nas amostras de terra (U)

Primeiramente, três placas de Petri (m_p) foram pesadas e nelas foram adicionadas 10 g de terra úmida. As placas foram novamente pesadas e observou-se a massa total (placa + terra úmida: $m_p + m$). Após este procedimento, levou-se

as placas para a estufa, à 105 ± 1 °C, por 24 horas. Após este período as placas foram retiradas da estufa e colocadas no dessecador até que as mesmas esfriassem. Após o resfriamento, as placas foram pesadas novamente (placa + terra seca: $m_p + m_s$).

A umidade das amostras de terra (U) foi calculada pela diferença entre os pesos das amostras úmidas e secas, utilizando-se a seguinte equação, (eq. 8) de acordo com OECD (2000);

$$U(\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \quad (8)$$

5.2.2 Capacidade de campo nas amostras de terra (CC)

A capacidade de campo foi determinada pela técnica TSFM (torrão separado pela frente de molhamento), descrita por Costa (1983), onde se coloca terra seca ao ar peneirada em peneira de 1,7 mm num Becker de 500 mL até enchê-lo. Goteja-se 2 mL de água destilada em 10 segundos. Após este procedimento, realizado para três repetições, o torrão úmido formado é separado do resto de terra com o auxílio de uma pinça curva e colocado em uma placa de Petri (pesada sem a terra - m_p e com a terra - $m_p + m$) sendo levadas à estufa a 60 ± 1 °C por 24 horas.

Após o período de secagem o torrão é pesado ($m_p + m_s$) e a capacidade de campo foi calculada pela diferença entre os pesos das amostras úmidas e secas, utilizando-se a seguinte equação, (eq. 9);

$$CC(\%) = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \times 100 \quad (9)$$

5.2.3 Determinação da quantidade de terra a ser pesada

De acordo com a OECD (2000), o experimento de atividade microbiana são montados com 300 g de terra (base seca) e para determinar o peso real da terra úmida (equivalente a 300 g de terra seca), a quantidade de terra a ser pesada e

acondicionada no frasco de Bartha para cada tipo de solo foi determinada através da seguinte equação, (eq. 10);

$$m = (1 + U) \times m_s \quad (10)$$

Em que: m = massa de terra, na umidade atual, a ser pesada (g); m_s = massa de terra seca desejada (g); U = umidade atual da amostra de terra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

5.2.4 Determinação do volume de água a ser adicionado aos frascos

Para a montagem dos estudos as amostras de terra utilizadas devem atingir 75% da capacidade de campo, e para isto é necessária a adição de água ao solo. Assim, foi utilizada a equação (eq. 11) para determinar a quantidade de água a ser adicionada a amostra de terra.

$$V_a = \left[\frac{(CC \times 0,75)}{100} - U \right] \times m_s \quad (11)$$

Em que: V_a = volume de água a ser adicionado à amostra de terra (mL); CC = capacidade de campo (%); U = umidade atual da amostra de terra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$); m_s = massa de terra seca (g).

Tabela 5.2 – Teor de umidade, capacidade de campo, massa de terra e volume de água adicionado nos frascos de 3 L para os estudos conduzidos com os herbicidas para as cinco classes de solos. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Teor de umidade (U)* kg·kg ⁻¹	Capacidade de campo (CC)* %	Massa de terra (m)* g	Volume de água (Va)* mL
Diuron / Metribuzin				
LVe¹	0,21	51,50	362,47	53,48
LVA²	0,18	38,03	355,09	30,47
NXe³	0,09	21,28	325,76	22,12
PVA⁴	0,11	21,01	332,68	15,20
RQo⁵	0,07	25,14	320,28	36,29
Hexazinona / diuron + hexazinona				
LVe	0,21	51,50	362,47	53,48
LVA	0,29	33,24	387,90	-
NXe	0,04	21,90	312,61	36,67
PVA	0,06	22,29	317,03	33,06
RQo	0,01	20,70	302,62	30,00

*Média de três repetições. ¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háptico eutrófico. ⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.

5.2.5 Montagem dos estudos

Cada amostra foi preparada com 300 g de solo em base seca (Tabela 5.2) acondicionadas em frascos de vidro de 3 L (Figura 5.1B). O conteúdo de água foi ajustado para 75 % da capacidade de campo (Tabela 5.2). Os frascos de vidro foram pré-incubados no escuro por um período de dez dias com temperatura de 20 ± 2° C.

Após o período de pré-incubação os tratamentos aplicados (nos frascos de vidro de 4 L contendo 300 g de solo), foram: dose máxima recomendada (DMR), cinco vezes a dose máxima recomendada (5DMR) e controle (sem aplicação de herbicidas). As doses aplicadas nos solos para os herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin estão detalhadamente descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Quantidade aplicada e detalhes das soluções de trabalho aplicadas nas amostras de terra para os herbicidas. Piracicaba – SP, 2012

Parâmetros		Herbicidas			
		Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
Concentração	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	500	250	468 + 132	480
DMR¹	$\text{Kg ou L}\cdot\text{ha}^{-1}$	8	2	3	4
	$\mu\text{g i.a.}^*$	1000	125	350 + 99	480
5DMR²	$\text{Kg ou L}\cdot\text{ha}^{-1}$	40	10	15	20
	$\mu\text{g i.a.}^*$	5000	625	1755 + 495	2400
Solução de Produto frio	Natureza	P.T. ²	P.A. ³	P.T. + P.A.	P.T.
	Pureza (%)	98,7	99,5	98,7 + 99,5	99,7
	Solvente	acetona	acetona	acetona	acetonitrila
	Concentração ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	2	2	2	10

*Doses calculadas de acordo com uma profundidade de coleta de 0,1 m, densidade de solo 1.200 Kg m^{-3} e massa de solo de 300 g em base seca. ¹Dose máxima recomendada para a cultura de cana-de-açúcar. ²Cinco vezes a Dose máxima recomendada para a cultura de cana-de-açúcar.

Após a aplicação das doses de herbicidas nas amostras de terra, os mesmos foram misturados cuidadosamente com a ajuda de uma espátula assegurando uma completa homogeneização das amostras. Após a aplicação e homogeneização das amostras de terra uma alíquota de 10 g foi retirada de cada amostra de 300 g e transferida para frascos biométricos de Bartha (Figura 5.1C).

Uma alíquota de 1 mL de solução de ^{14}C -Glicose (D-[U – ^{14}C] Glucose) mais glicose padrão analítico, com atividade específica de $11 \text{ GBq}\cdot\text{mmol}^{-1}$ e atividade total de $37 \text{ MBq}\cdot\text{mC}^{-1}$, foram adicionadas as amostras de terra de cada frasco de Bartha aos 0, 7, 14 e 28 dias após a aplicação dos herbicidas (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Radioatividade aplicada contida em 1 mL da solução de ^{14}C -glicose ($\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$) nos frascos de Bartha após a aplicação das doses dos herbicidas estudados (Controle, DMA e 5DMR). Piracicaba – SP, 2012

Dia	Herbicidas			
	Diuron	Hexazinona	Diuron + hexazinona	Metribuzin
0	5.160,89	5.329,26	5.179,78	5.187,72
7	5.877,70	5.652,11	5.182,16	5.164,98
14	5.208,94	5.430,12	5.174,39	5.166,29
28	5.095,41	5.423,16	5.149,33	5.189,44

Após a aplicação da solução de ^{14}C -glicose, cada frasco de Bartha foi fechado com uma tampa de borracha acoplada a um filtro de “soda lime”; contendo rolha entre o filtro e o frasco. A entrada do CO_2 atmosférico para dentro do frasco foi barrada pelo filtro de “soda lime” garantindo que o CO_2 coletado foi proveniente apenas da respiração. Uma alíquota de 10 mL de uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados no tudo lateral de cada frasco de Bartha (Figura 5.1A).

Figura 5.1 - Esquema de um frasco de Bartha (A), 300 g de terra acondicionadas em frascos de vidro de 3 L (B) e 10 g de terra adicionados nos frascos de Bartha (C). Piracicaba – SP, 2012

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente ao acaso com aplicação de três doses dos herbicidas estudados, dose máxima recomendada (DMR), cinco vezes a dose máxima recomendada (5 DMR) e controle (sem aplicação de herbicidas) com três repetições, no total de nove frascos de Bartha para cada tipo de solo.

A solução de NaOH foi coletada aos 0, 7, 14 e 28 dias após a aplicação dos herbicidas durante os seguintes períodos após a aplicação da solução de ^{14}C -glicose: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas fornecendo valores sobre a taxa de respiração por um período total de 12 horas, sendo os resultados expressos em $^{14}\text{CO}_2$ evoluído, que é a quantidade de dióxido de carbono, constituído de carbono quatorze radioativo, liberado da glicose após sua degradação e mineralização.

No final de cada período de coleta de 2 horas, duas alíquotas de 1 mL de solução de NaOH foram amostradas em frascos de cintilação líquida isento de qualquer contaminação externa para a determinação da atividade total de ^{14}C por Espectrômetro de cintilação líquida. Leituras de “background” (frascos contendo apenas solução cintiladora, sem a presença dos herbicidas radiomarcados) também foram realizadas. A solução restante de NaOH (8 mL) foi removida do tubo lateral que então foi preenchido com 10 mL de uma nova solução de NaOH.

Os frascos de Bartha foram colocados na sala de incubação no escuro com temperatura de 20 ± 2 °C sendo registrada diariamente. Durante o estudo checagens periódicas do conteúdo de água dos solos dos frascos de 4L foram feitas através da pesagem do frasco + solo. Se a diferença entre o conteúdo inicial de água e o determinado fosse superior a 5% ajustes foram feitos com a adição de água com a finalidade de manter o valor inicial da umidade do solo.

Os dados foram submetidos à análise de variância com modelo generalizado linear misto que contemplou o teste de hipóteses de três fatores (solo, doses e dia de coleta) e respectivas interações. Foi usado modelo coerente com o efeito de medidas repetidas (dias) uma vez que a mesma amostra era observada nos diferentes níveis deste fator. Foi adotada matriz de covariância do tipo autorregressiva de primeira ordem e método de cálculo dos graus de liberdade de Kenward-Roger.

Com relação à análise estatística dos dados, preliminarmente à análise de variância foi avaliada a pressuposição de normalidade. A supressão de valores discrepantes e a adoção de distribuições diferentes da Gaussiana foram

considerados e adotadas quando houve significativa melhora da verossimilhança avaliada através do “Akaike Information Criterion” e/ou melhor aderência dos erros à distribuição normal.

No caso de efeitos significativos, tendo sido arbitrado o nível de significância de 5%, foi aplicado o teste t ajustado para Tukey para comparações múltiplas de médias dos efeitos significativos. Modelos de regressão linear múltipla foram desenvolvidos com base no método “stepwise” de seleção de variáveis para avaliar a associação da atividade microbiana com as características do solo (teor de argila, CTC, MO e CO). Os cálculos foram efetuados através dos procedimentos GLIMMIX e REG. As regressões foram feitas pelo proc REG enquanto que as análises de variância e testes para comparação de médias foram feitos pelo REG do sistema SAS (2008).

5.3 Resultados e Discussão

Para o herbicida diuron (Tabela 5.5) e metribuzin (Tabela 5.6), a média de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído da ^{14}C -glicose sofreu efeito do tipo de solo, doses, dia de coleta, solo x doses, solo x dia de coleta, doses x dia de coleta e a interação entre os três fatores, solo x doses x dia de coleta.

O diuron nos solos LVe, LVAd, NXe e PVAe (dia de coleta 0), LVAd e NXe (dia 14) e LVe, LVAd, PVAe e RQo (dia 28), não apresentaram diferenças nas doses controle, DMR e 5DMR, ou seja, a presença do diuron teve efeito nulo na atividade microbiana destes solos, não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose (Tabela 5.5).

Já para o solo RQo (dia 0), PVAe (dia 14) e NXe (dia 28) a maior dose (5DMR), apresentou maior mineralização da ^{14}C -glicose, seguido pela dose DMR, ou seja a presença do diuron estimulou a mineralização da ^{14}C -glicose. O solo LVe (dia 7) na dose DMR apresentou diferença das demais doses com maior mineralização da ^{14}C -glicose. Porém no dia 14, para o mesmo solo a mineralização da ^{14}C -glicose foi menor no controle e igual nas doses DMR e 5DMR (Tabela 5.5).

Ocorreu interação entre solos x dia de coleta, porém a grande totalidade dos solos nas doses controle, DMR e 5DMR, não apresentaram diferenças entre os dias de coleta na mineralização da ^{14}C -glicose, ou seja, quanto maior o tempo após a adição das doses do herbicida diuron nos frascos de 3 L, não foi observado efeito

tóxico aos microorganismos, causando redução da mineralização da ^{14}C -glicose (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Médias do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada avaliados aos 0, 7, 14 e 28 dias após a aplicação dos tratamentos do diuron. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Dias de coleta			
	0	7	14	28
Controle¹				
LVe	9,5 b B (0,516)	12,59 ab A (0,516)	9,35 b B (0,516)	12,12 b A (0,516)
LVAd	10,36 ab B (0,516)	9,4 b B (0,516)	11,25 ab AB (0,516)	12,56 ab A (0,516)
NXe	11,92 ab A (0,516)	10 b A (0,516)	11,48 ab A (0,516)	10,06 b A (0,516)
PVAe	10,14 b A (0,516)	8,98 b A (0,516)	11,68 ab A (0,516)	11,74 b A (0,516)
RQo	12,49 ab A (0,516)	9,89 b A (0,516)	12,68 a A (0,516)	11,8 b A (0,516)
DMR²				
LVe	10,69 ab B (0,516)	14,81 a A (0,516)	10,53 ab B (0,516)	11,97 b AB (0,516)
LVAd	10,38 ab A (0,516)	9,43 b A (0,516)	12,37ab A (0,516)	11,25 b A (0,516)
NXe	11,91 ab A (0,516)	9,22 b A (0,516)	11,02 ab A (0,516)	11,1 b A (0,516)
PVAe	11,32 ab A (0,516)	10,65 b A (0,516)	12,33 ab A (0,516)	11,07 b A (0,516)
RQo	12,46 ab A (0,516)	9,03 b B (0,516)	11,91a AB (0,516)	12,87ab A (0,516)
5 DMR³				
LVe	11,4 ab A (0,516)	11,99 ab A (0,516)	10,46 ab A (0,516)	12,45 b A (0,516)
LVAd	11,04 ab A (0,516)	10,1 b A (0,516)	11,53 ab A (0,516)	12,22 b A (0,516)
NXe	11,2 ab B (0,516)	11,16 b B (0,516)	11,41 ab AB (0,516)	14,73 ab A (0,516)
PVAe	12,27 ab A (0,516)	10,34 b A (0,516)	12,42 ab A (0,516)	11,7 b A (0,516)
RQo	13,31 ab A (0,516)	9,77 b B (0,516)	8,2 b B (0,516)	15,56 a A (0,516)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

Para o metribuzin, todos os solos nas doses controle, DMR e 5DMR não apresentaram diferenças entre os dias de coleta na mineralização da ^{14}C -glicose, ou

seja, quanto maior o tempo após a adição das doses do metribuzin nos frascos de 3 L, não foi observado efeito tóxico aos microorganismos não causando redução da mineralização da ^{14}C -glicose, exceto para o solo LVe na dose de 5DMR em que o dia 0 e 28 apresentaram a menor mineralização e o dia 7 a maior mineralização (Tabela 5.6).

As doses aplicadas (controle, DMR e 5DMR) nos dias 0, 7, 14 e 28 não apresentaram diferenças na mineralização, ou seja, a presença do metribuzin teve efeito nulo na atividade microbiana destes solos, não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Médias do $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada avaliados aos 0, 7, 14 e 28 dias após a aplicação dos tratamentos do metribuzin. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Dia de coleta			
	0	7	14	28
Controle¹				
LVe	12,33 a A (0,716)	14,16 ab A (0,716)	10,04 a A (0,716)	11,92 a A (0,716)
LVAAd	8,24 a A (0,716)	10,75 b A (0,716)	10,59 a A (0,716)	10,49 a A (0,716)
NXe	11,85 a A (0,716)	10,02 b A (0,716)	10,63 a A (0,716)	12,08 a A (0,716)
PVAe	11,23 a A (0,716)	10,84 b A (0,716)	12,92 a A (0,716)	11,37 a A (0,716)
RQo	13,23 a A (0,716)	11,39 ab A (0,716)	10,35 a A (0,716)	11,68 a A (0,716)
DMR²				
LVe	12,51 a A (0,716)	15,38 a A (0,716)	10,87 a A (0,716)	10,14 a A (0,716)
LVAAd	10,93 a A (0,716)	10,77 b A (0,716)	7,29 a A (0,716)	11,03 a A (0,716)
NXe	12,71 a A (0,716)	11,06 b A (0,716)	12,93 a A (0,716)	9,67 a A (0,716)
RQo	13,16 a A (0,716)	11,95 b A (0,716)	11,28 a A (0,716)	12,85 a A (0,716)
5 DMR³				
LVe	13,16 a B (0,716)	19,38 a A (0,716)	14,01 a AB (0,716)	10,67 a B (0,716)
LVAAd	12,57 a A (0,716)	11,85 b A (0,716)	11,28 a A (0,716)	11,53 a A (0,716)
NXe	13,86 a A (0,716)	13,16 b A (0,716)	13,16 a A (0,716)	12,38 a A (0,716)
PVAe	10,81 a A (0,716)	10,80 b A (0,716)	12,79 a A (0,716)	11,53 a A (0,716)
RQo	14,17 a A (0,716)	14,52 b A (0,716)	11,59 a A (0,716)	8,78 a A (0,716)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

Para os herbicidas hexazinona e diuron + hexazinona, a média de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído sofreu efeito do tipo de solo, doses, dia de coleta, solo x doses, solo x dia de coleta, doses x dia de coleta. A interação entre os três fatores, solo x doses x dia de coleta, não foi significativa a 5% de probabilidade (Tabela 5.7 a 5.12).

Para a hexazinona nos solos LVe, LVAAd e NXe (Tabela 5.7) e para o diuron + hexazinona nos solos LVe, LVAAd, NXe e PVAe (Tabela 5.8), não houve diferenças

entre as doses aplicadas (controle, DMR e 5DMR), ou seja, a presença destes herbicidas teve efeito nulo na atividade microbiana destes solos, não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose.

Já para os solos PVAe e RQo para a hexazinona (Tabela 5.7) e para o solo RQo para o diuron + hexazinona (Tabela 5.8), as doses DMR e 5DMR apresentaram maiores valores de mineralização e o controle os menores valores. Pode ser observado que a presença destes herbicidas estimulou a mineralização da ^{14}C -glicose.

Com relação aos solos, o LVe apresentou menor mineralização em todas as doses em comparação aos outros solos estudados. E o RQo a maior mineralização nas doses DMR e 5 DMR para a hexazinona (Tabela 5.7) e para o diuron + hexazinona (Tabela 5.8).

Tabela 5.7 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação dos solos com as doses aplicadas da hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Doses		
	Controle ¹	DMR ²	5DMR ³
LVe	10,90 b A (0,362)	11,09 bc A (0,362)	11,43 c A (0,362)
LVAd	17,32 a A (0,362)	18,10 b A (0,362)	18,14 b A (0,362)
NXe	18,16 a A (0,362)	18,34 b A (0,362)	19,24 ab A (0,362)
PVAe	17,22 a B (0,362)	19,00 b A (0,362)	18,64 ab AB (0,362)
RQo	17,15 a B (0,362)	21,23 a A (0,362)	20,36 a A (0,362)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

Tabela 5.8 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação dos solos com as doses aplicadas do diuron + hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Doses		
	Controle ¹	DMR ²	5DMR ³
LVe	11,10 b A (0,282)	11,61 c A (0,282)	11,58 c A (0,282)
LVA_d	14,98 a A (0,282)	15,18 b A (0,282)	15,57 a A (0,282)
NXe	14,83 a A (0,282)	14,92 b A (0,282)	15,48 b A (0,282)
PVA_e	13,84 a A (0,282)	14,65 b A (0,282)	14,67 b A (0,282)
RQ_o	14,42 a B (0,282)	17,70 a A (0,282)	16,90 a A (0,282)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

A hexazinona nos solos LVA_d, NXe, PVA_e e RQ_o, não apresentou diferença na mineralização nos diferentes dias de coleta, ou seja, conforme aumenta o tempo de contato entre o hexazinona e os microorganismos do solo não se observa efeito tóxico aos microorganismos, não diminuindo sua população a ponto de reduzir a mineralização da ^{14}C -glicose. Somente para o solo LVe que aos 7 e 28 dias ocorreu maior mineralização (Tabela 5.9).

Para o diuron + hexazinona nos solos LVA_d, NXe, PVA_e e RQ_o para os dias de coleta 14 e 28, ocorreu a maior mineralização ^{14}C – glicose não ocorrendo diferença entre eles. Porém o dia 0 apresentou menor mineralização da ^{14}C – glicose, ou seja, quanto maior o tempo de contato entre o herbicida diuron + hexazinona maior a mineralização da ^{14}C – glicose, não ocorrendo efeito tóxico aos microorganismos, não diminuindo sua população a ponto de reduzir a mineralização da ^{14}C -glicose. Somente para o solo LVe que o dia 14 ocorreu menor mineralização (Tabela 5.10).

Tabela 5.9 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação dos solos com os dias de coleta (0, 7, 14 e 28 dias) da hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Dia de coleta			
	0	7	14	28
LVe	10,14 b B (0,418)	13,59 b A (0,418)	9,18 b B (0,418)	11,65 c AB (0,418)
LVAd	18,86 a A (0,418)	17,05 a A (0,418)	17,65 a A (0,418)	17,88 b A (0,418)
NXe	19,33 a A (0,418)	18,60 a A (0,418)	18,66 a A (0,418)	17,73 b A (0,418)
PVAe	18,74 a A (0,418)	17,11 a A (0,418)	18,68 a A (0,418)	18,63 ab A (0,418)
RQo	19,69 a A (0,418)	18,71 a A (0,418)	19,24 a A (0,418)	20,70 a A (0,418)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média.

Tabela 5.10 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação dos solos com os dias de coleta (0, 7, 14 e 28 dias) do diuron + hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Solos	Dia de coleta			
	0	7	14	28
LVe	10,35 a B (0,326)	13,93 a A (0,326)	9,73 c C (0,326)	11,69 c B (0,326)
LVAd	10,73 a C (0,326)	13,51 ab B (0,326)	18,45 b A (0,326)	18,28 b A (0,326)
NXe	10,01 a C (0,326)	12,86 ab B (0,326)	18,89 b A (0,326)	18,55 b A (0,326)
PVAe	9,28 a C (0,326)	12,01 b B (0,326)	18,15 b A (0,326)	18,11 b A (0,326)
RQo	9,68 a C (0,352)	13,04 ab B (0,326)	21,72 a A (0,326)	20,93 a A (0,326)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média.

A mineralização da ^{14}C -glicose para o hexazinona nas doses controle e DMR, não apresentaram diferença nos dias de coleta. Para a dose 5DMR no dia 0, 7 e 28 ocorreu maior mineralização (Tabela 5.11).

Já para o diuron + hexazinona, a mineralização da ^{14}C -glicose para as dose controle, DMR e 5DMR, não apresentaram diferença nos dias de coleta 14 e 28, sendo os maiores valores de mineralização. Para o dia 0, ocorreram os menores valores de mineralização (Tabela 5.12).

Tabela 5.11 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação das doses com os dias de coleta (0, 7, 14 e 28 dias) da hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Doses	Dia de coleta			
	0	7	14	28
Controle¹	16,82 a A (0,324)	15,47 b A (0,324)	16,10 a A (0,324)	16,22 b A (0,324)
DMR²	17,78 a A (0,324)	17,37 a A (0,324)	17,39 a A (0,324)	17,68 a A (0,324)
5DMR³	17,45 a AB (0,324)	18,20 a A (0,324)	16,56 a B (0,324)	18,05 a A (0,324)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

Tabela 5.12 – Médias de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) em relação ao total de radioatividade aplicada da interação das doses com os dias de coleta (0, 7, 14 e 28 dias) do diuron + hexazinona. Piracicaba – SP, 2012

Doses	Dia de coleta			
	0	7	14	28
Controle¹	10,10 a C (0,253)	12,11 b B (0,253)	16,56 b A (0,253)	16,56 b A (0,253)
DMR²	9,86 a C (0,253)	13,34 ab B (0,253)	17,98 a A (0,253)	18,06 a A (0,253)
5DMR³	10,07 a C (0,253)	13,75 a B (0,253)	17,62 ab A (0,253)	17,92 ab A (0,253)

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem segundo teste de 't', com 5% de significância. Os números entre parênteses são os erros padrão da média. ¹controle (sem aplicação de herbicidas). ²dose máxima recomendada. ³cinco vezes a dose máxima recomendada.

A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do herbicida diuron não apresentou associação com o CO a 5% de significância ($R^2 = 0,02$, $p=0,0529$). Já o diuron + hexazinona apresentou associação inversa com a MO ($R^2 = 0,11$, $p<0,01$), quanto maior a MO, menor a mineralização (Tabela 5.13).

O metribuzin apresentou associação direta com o CO ($R^2 = 0,04$, $p=0,0087$) e quando a mineralização da ^{14}C -glicose são associadas ao CO e a CTC, o coeficiente de determinação aumenta para 0,09 ($p=0,0003$), ou seja, a mineralização da ^{14}C -glicose aumentam em solos com alto CO e alta CTC (Tabela 5.13).

A CTC, MO e teor de argila para os herbicidas diuron, o CO, CTC e teor de argila para diuron + hexazinona e o teor de argila e MO para o metribuzin, não apresentaram associação significativa (15% de significancia para entrar no modelo de regressão), ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a mineralização da ^{14}C -glicose. Outros fatores poderiam entrar no modelo e explicar melhor a mineralização da ^{14}C -glicose na presença destes herbicidas, porém não foram contemplados nesta pesquisa.

Tabela 5.13 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) da ^{14}C -glicose na presença dos herbicidas diuron, diuron + hexazinona e metribuzin para teor de argila ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), CTC ($\text{mmol}_c\cdot\text{dm}^{-3}$), MO (g dm^{-3}) e CO ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Piracicaba-SP, 2012

Herbicidas	a ⁽²⁾	b ⁽³⁾ ---%---	c ⁽³⁾	R ²	C(p) ⁽⁴⁾
Diuron	10,36969	0,06160 x CO	-	0,02 ^{NS}	-0,64
D + H¹	18,23640	-0,14721 x MO	-	0,11*	8,79
Metribuzin	10,35893	0,10264 x CO	-	0,04*	9,16
	6,02018	0,26556 x CO	0,01907 x CTC	0,09*	1,29

¹Diuron + hexazinona ⁽²⁾coeficiente linear; ⁽³⁾coeficiente angular; ⁽⁴⁾ C(p) de Mallows; *Significativo a 5%. ^{NS} não significativo a 5%.

A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do hexazinona apresentou associação inversa com a MO, a equação de regressão teve R^2 igual a 0,67 ($p \leq 0,01$), ou seja, a variação mineralização da ^{14}C -glicose se associam a MO e mostra que quanto maior MO dos solos menor a mineralização da ^{14}C -glicose. Quando a mineralização da ^{14}C -glicose são associadas a MO, teor de argila, CTC e ao CO, o coeficiente de determinação é igual a 0,75 ($p \leq 0,001$), ou seja, 75% da variação da mineralização da ^{14}C -glicose se associam a MO, teor de argila, CTC e ao CO na presença da hexazinona. Está última equação de regressão mostra que a mineralização da ^{14}C -glicose apresenta uma associação direta com a MO e inversa com o teor de argila, CTC e CO, ou seja, quanto maior a MO e menor o teor de argila, CTC e CO de um solo maior será a mineralização da ^{14}C -glicose (Tabela 5.14).

Tabela 5.14 - Parâmetros dos modelos de regressão linear para $^{14}\text{CO}_2$ evoluído (%) da ^{14}C -glicose na presença da hexazinona para teor de argila ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), CTC ($\text{mmol}_c\cdot\text{dm}^{-3}$), M.O. ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) e C.O. ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Piracicaba-SP, 2012

Intercepto	MO	argila	CTC	CO	R ²	C(p) ⁽¹⁾
24,55766	-0,29629	-	-	-		
24,78269	-0,34787	0,00243	-	-	0,67*	52,03
26,22303	-0,39010	0,00493	-0,01522	-	0,68*	46,28
109,18446	1,93697	-0,08293	-0,22746	-5,39631	0,70*	37,47

⁽¹⁾C(p) de Mallory; *Significativo a 5%.

5.4 Conclusão

Não foi observado que a presença dos herbicidas diuron, hexazinone, diuron + hexazinone e metribuzin nos solos estudados tiveram efeito na atividade microbiana não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose.

A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do diuron não apresentou associação com nenhum atributo físico-químico estudado. Já o diuron + hexazinona apresentou associação inversa com a MO. O metribuzin apresentou associação direta com o CO e CTC. E a hexazinona apresentou associação inversa com a MO, teor de argila, CTC e ao CO dos solos.

Diante destes resultados, sugere-se a execução de estudos com objetivo de se comparar a similaridade entre as condições, com elevado poder estatístico, para se obter maiores indícios da ausência de efeito dos herbicidas sobre a atividade microbiana.

Referências

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit>>. Acesso em: 20 fev. 2012.

ANGERS, D.A. Tillage-induced differences in organic matter of particle-size fractions and microbial biomass. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, n. 2, p. 512-516, 1993.

BOTTOMLEY, P.J. Microbial ecology. In: SYLVIA, D.M.; FUHRMANN, J.J.; HARTEL, P.G.; ZUBERER, D.A. **Principles and applications of soil microbiology**. 2nd ed. New Jersey: Upper Saddle River, 2005. p. 463-488.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

FREITAS, S.P.; OLIVEIRA, A.R.; FREITAS, S.J.; SOARES, L.M.S. Controle químico de *Rottboellia exaltata* em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 461-466, 2004.

JAKELAITIS, A.; SANTOS, J.B.; VIVIAN, R.; SILVA, A.A. Atividade microbiana e produção de milho (*Zea mays*) e de *Brachiaria brizantha* sob diferentes métodos de controle de plantas daninhas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 71-78, 2007.

KUVA, M.A.; GRAVENA, R.; PITELLI, R.A.; CHRISTOFFOLETI, P.J.; ALVES, P.L.C.A.A. Periodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 37-44, 2003.

MAHÍA, J.; CABANEIRO, A.; CARBALLAS, T.; DÍAZ-RAVIÑA, M. Microbial biomass and C mineralization in agricultural soils as affect by atrazine addition. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 45, n. 1, p. 99-105, 2008.

MOORMAN, T.B. Pesticide degradation by soil microorganisms: environmental, ecological and management effects. In: HATFIELD, J.L.; STEWART, B.A. (Ed.). **Soil biology: effects on soil quality**. Boca Raton: CRC Press, 1994. p. 121-169.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline for the testing of chemicals. Soil microorganism: carbon transformation test**, Guideline 217. 10 p.

PEREIRA, J.L.; PICANÇO, M.C.; SILVA, A.A.; SANTOS, E.A.; TOMÉ, H.V.V.; OLARTE, J.B. L. Effects of glyphosate and endosulfan on soil microorganisms in soybean crop. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 825-830, 2008.

PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar**. 2. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. 150 p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: IAC, 1983. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81).

REIS, M.R.; SILVA, A.A.; COSTA, M.D.; GUIMARÃES, A.A.; FERREIRA, E.A.; SANTOS, J.B.; CECOM, P.R. Atividade microbiana em solo cultivado com cana-de-açúcar após aplicação de herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 323-331, 2008

SANTOS, J.B.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A.A.; VIVIAN, R.; COSTA, M.D; SILVA, E. A.F. Atividade microbiana do solo após aplicação de herbicidas em sistemas de plantio direto e convencional. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 683-691, 2005.

SAS INSTITUTE. **The SAS System, release 9.2 TS Level 2M0**. Cary, 2008.

SOUZA, A.P. de; FERREIRA, F.A.; SILVA, A.A. da; CARDOSO, A.A.; RUIZ, H.A. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 17, n. 3, p. 387-398, 1999

TIRONI, S.P.; BELO, A.F.; FIALHO, C.M.T.; GALON, L.; FERREIRA, E.A.; SILVA, A.A.; COSTA, M.D.; BARBOSA, M.H.P. Efeito de herbicidas na atividade microbiana do solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 27, n. nspe, p. 995-1004, 2009.

TÓTOLA, M.R.; CHAER, G.M. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.S.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p. 195-276.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Nas condições em que foi desenvolvida esta pesquisa, foi possível concluir que:

- (i) Os herbicidas apresentaram a seguinte ordem decrescente para lixiviação: LVe: hexazinona > diuron + hexazinona $\geq$ metribuzin > diuron; LVAd: diuron + hexazinona > metribuzin > diuron > hexazinona; NXe: diuron + hexazinona > diuron > metribuzin > hexazinona; PVAe e RQo: hexazinona > diuron + hexazinona > diuron > metribuzin, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com o tipo de solo;
- (ii) A lixiviação do herbicida diuron apresentou associação inversa com o teor de argila; o hexazinona com a CTC; o diuron + hexazinona com a CTC e com o teor de argila; o metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, matéria orgânica, CTC e carbono orgânico, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação deste herbicida;
- (iii) De acordo com os coeficientes de mobilidade obtidos nos estudos de mobilidade, os herbicidas estudados apresentam a seguinte ordem de mobilidade: hexazinona > metribuzin > diuron + hexazinona > diuron;
- (iv) A mobilidade dos herbicidas diuron, hexazinona e diuron + hexazinona apresentam associação inversa com a CTC e com o teor de argila. O metribuzin apresenta associação inversa com o teor de matéria orgânica e argila dos solos;
- (v) A mineralização dos herbicidas diuron, hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin foram diferentes para cada tipo de solo estudado, sendo maior nos solos com maiores teores de argila.
- (vi) A mineralização do diuron apresentou associação com a CTC, CO, MO e teor de argila. Já a mineralização do hexazinona, diuron + hexazinona e metribuzin apresentaram associação inversa com o teor de argila;

- (vii) Não foi observado que a presença dos herbicidas diuron, hexazinone, diuron + hexazinone e metribuzin nos solos estudados tiveram efeito na atividade microbiana não interferindo na mineralização da ^{14}C -glicose;
- (viii) A mineralização da ^{14}C -glicose na presença do diuron não apresentou associação com nenhum atributo físico-químico estudado. Já o diuron + hexazinona apresentou associação inversa com a MO. O metribuzin apresentou associação direta com o CO e CTC. E a hexazinona apresentou associação inversa com a MO, teor de argila, CTC e ao CO dos solos;
- (ix) Diante destes resultados, sugere-se a execução de estudos com objetivo de se comparar a similaridade entre as condições, com elevado poder estatístico, para se obter maiores indícios da ausência de efeito dos herbicidas sobre a atividade microbiana.

ANEXOS

ANEXO A:

Local de coleta, variedade de cana-de-açúcar, coordenadas geográficas, latitude e precisão do GPS utilizados nos experimentos. Piracicaba - SP, 2012

Solo	Fazenda	Gleba	Variedade de cana	
LVe ¹	Boa Vista	1005	SP911049	Soca
LVA ²	Boa Vista	1019	SP891115	Soca
NXe ³	São Pedro	1205	SP891115	Soca
PVAe ⁴	São Pedro	1218	SP891115	Soca
RQo ⁵	Palmares	4473	SP832847	Soca

Solo	Coordenadas geográficas		Altitude	Precisão GPS*
	S	WO		
LVe ¹	22°34,98'	47°33,98'	623	8
LVA ²	22°35,82'	47°35,26'	601	7
NXe ³	22°42,25'	47°32,28'	533	8
PVAe ⁴	22°41,33'	47°31,95'	521	7
RQo ⁵	22°14,36'	47°43,10'	860	7

¹Latossolo Vermelho eutrófico. ²Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. ³Nitossolo Háplico eutrófico.

⁴Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico. ⁵Neossolo Quartzarenico órtico.*GPS Garmin - Venture N° de Série: 77648403.

ANEXO B: Histórico de uso de herbicidas da Usina Iracema onde as cinco classes de solos foram coletados no período de Período 01/08/09 à 20/05/11. Piracicaba-SP, 2012

(continua)

Gleba	Fazenda	Operação	Insumo	Unid	Área	Consumo Total	Consumo Médio
1005	BOA VISTA	Herb.C.Química Costal TS	Imazapir	L	234,85	29,25	0,13
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 480 g/L	L	146,31	36,00	0,25
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 500 g/L	L	19,00	15,05	0,79
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Isoxaflutole	kg	10,00	1,51	0,15
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Glifosato 360 g/L	L	15,00	88,76	5,92
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	2,4 D	L	10,00	10,01	1,00
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Imazapic	kg	15,00	2,06	0,14
		Herb.Bordadura Massey TS	Ametrina	L	28,55	69,32	2,43
		Herb.Bordadura Massey TS	MSMA	L	28,55	53,15	1,86
		Herb.Bordadura Massey TS	S-Metalacloro	kg	28,55	69,32	2,43
		Herb.Bordadura Massey TS	Glifosato 480 g/L	L	28,55	110,92	3,89
		Herb.Bordadura Massey TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	28,55	6,93	0,24
		Herb.Bordadura Patriot TS	Diuron	L	10,00	3,40	0,34
		Herb.Bordadura Patriot TS	Diuron+hexazinona	kg	10,21	22,04	2,16
		Herb.Bordadura Patriot TS	MSMA	L	10,21	22,04	2,16
		Herb.Bordadura Patriot TS	Glifosato 360 g/L	L	10,00	117,80	11,78
		Herb.Bordadura Patriot TS	S-Metalacloro	kg	10,21	25,99	2,55
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	2,4 D	L	213,90	421,20	1,97
1019	BOA VISTA	Erradic.Quím.Soq.Massey	Glifosato 360 g/L	L	30,00	84,45	2,82
		Erradic.Quím.Soq.Massey	Carfentrazone	L	30,00	2,11	0,07
		Aplic. Herb. Massey TP	Sulfentrazone	L	51,44	84,08	1,64
		Aplic. Herb. Massey TP	Diuron	L	35,50	44,71	1,26
		Aplic. Herb. Massey TP	Carfentrazone	L	16,44	1,15	0,07
		Aplic. Herb. Massey TP	Mesotriona	L	0,50	0,13	0,25
		Aplic. Herb. Massey TP	Hexazinona 750 g/Kg	kg	51,94	16,45	0,32
		Herb.C.Química Costal TS	Tebuthiuron	L	86,45	6,00	0,07
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 480 g/L	L	86,45	6,00	0,07

ANEXO B: Histórico de uso de herbicidas da Usina Iracema onde as cinco classes de solos foram coletados no período de 01/08/09 à 20/05/11. Piracicaba-SP, 2012

(continuação)

Gleba	Fazenda	Operação	Insumo	Unid	Área	Consumo Total	Consumo Médio
1019	BOA VISTA	Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 500 g/L	L	86,45	15,00	0,17
		Erradic.Quím.Sq. Patriot	Isoxaflutole	kg	3,00	0,65	0,22
		Erradic.Quím.Sq. Patriot	Glifosato 360 g/L	L	3,00	12,75	4,25
		Erradic.Quím.Sq. Patriot	Imazapic	kg	3,00	0,65	0,22
		Herb.Bordadura Massey TS	Ametrina	L	15,00	10,91	0,73
		Herb.Bordadura Massey TS	MSMA	L	15,00	8,18	0,55
		Herb.Bordadura Massey TS	Glifosato 360 g/L	L	15,00	20,45	1,36
		Herb.Bordadura Massey TS	S-Metalacloro	kg	15,00	16,36	1,09
		Herb.Bordadura Massey TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	15,00	1,36	0,09
		Aplic.Herb.Patriot TS	Sulfentrazone	L	172,90	275,50	1,59
		Herb.Bordadura Patriot TS	Diuron	L	6,10	2,08	0,34
		Herb.Bordadura Patriot TS	Ametrina	L	10,00	35,25	3,53
		Herb.Bordadura Patriot TS	Diuron+hexazinona	kg	10,00	22,69	2,27
		Herb.Bordadura Patriot TS	MSMA	L	16,00	28,38	1,77
		Herb.Bordadura Patriot TS	Glifosato 360 g/L	L	10,10	82,38	8,16
		Herb.Bordadura Patriot TS	Triomax	L	6,10	5,73	0,94
		Herb.Bordadura Patriot TS	S-Metalacloro	kg	16,00	50,31	3,15
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Diuron	L	86,45	226,61	2,62
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	2,4 D	L	86,45	130,68	1,51
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Mesotriona	L	86,45	21,91	0,25
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	86,45	18,88	0,22
		Erradic.Quím.Sq. Terc.	Glifosato 360 g/L	L	86,45	320,00	3,70
		Erradic.Quím.Sq. Terc.	2,4 D	L	86,45	95,00	1,10
		Erradic.Quím.Sq. Terc.	Glifosato 480 g/L	L	86,45	330,00	3,82
1205	SAO PEDRO, FZ	Aplic. Herb. Massey TP	Sulfentrazone	L	194,87	312,51	1,604

ANEXO B: Histórico de uso de herbicidas da Usina Iracema onde as cinco classes de solos foram coletados no período de Período 01/08/09 à 20/05/11. Piracicaba-SP, 2012

(continuação)

Gleba	Fazenda	Operação	Insumo	Unid	Área	Consumo Total	Consumo Médio
1205	SAO PEDRO	Aplic. Herb. Massey TP	Ametrina	L	166,29	184,876	1,112
		Aplic. Herb. Massey TP	MSMA	L	28,58	10	0,35
		Aplic. Herb. Massey TP	S-Metalacloro	kg	194,87	487,014	2,499
		Aplic. Herb. Massey TP	Hexazinona 750 g/Kg	kg	159,57	25	0,157
		Aplic. Herb.-PPI Massey	Sulfentrazone	L	192,57	239,395	1,243
		Aplic. Herb.-PPI Massey	Glifosato 360 g/L	L	192,57	605,485	3,144
		Aplic. Herb.-PPI Massey	Carfentrazone	L	192,57	9,869	0,051
		Aplic. Herb.-PPI Massey	S-Metalacloro	kg	192,57	331,469	1,721
		Aplic. Herb. Patriot TS	Imazapic	kg	192,57	40,25	0,209
		Herb. Bordadura Patriot TS	Isoxaflutole	kg	23,5	2,918	0,124
		Herb. Bordadura Patriot TS	Diuron+hexazinona	kg	10	11,596	1,16
		Herb. Bordadura Patriot TS	MSMA	L	10	22,678	2,268
		Herb. Bordadura Patriot TS	Glifosato 360 g/L	L	13,5	183,622	13,602
		Herb. Bordadura Patriot TS	Glifosato 480 g/L	L	10	15,462	1,546
		Reaplic. Herbi. Patriot TS	Diuron	L	18	36,144	2,008
		Reaplic. Herbi. Patriot TS	Metribuzin	L	18	11,788	0,655
		Reaplic. Herbi. Patriot TS	2,4 D	L	72	50,023	0,695
		Reaplic. Herbi. Patriot TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	18	3,558	0,198
		Reaplic. Herb. Patriot TP	2,4 D	L	20	50	2,5
1218	SAO PEDRO	Erradic. Quím. Soq. Massey	Sulfentrazone	L	20	30	1,5
		Erradic. Quím. Soq. Massey	Carfentrazone	L	20	2	0,1
		Erradic. Quím. Soq. Massey	Glifosato 480 g/L	L	20	180	9
		Aplic. Herb. Massey TP	Sulfentrazone	L	48,49	69,201	1,427
		Aplic. Herb. Massey TP	Tebuthiuron	L	4,14	11,588	2,799
		Aplic. Herb. Massey TP	Diuron	L	12,14	28,215	2,324

ANEXO B: Histórico de uso de herbicidas da Usina Iracema onde os cinco classes de solos foram coletados no período de Período 01/08/09 à 20/05/11. Piracicaba-SP, 2012

(continuação)

Gleba	Fazenda	Operação	Insumo	Unid	Área	Consumo Total	Consumo Médio
1218	SAO PEDRO	Aplic. Herb. Massey TP	Ametrina	L	40,49	133,061	3,286
		Aplic. Herb. Massey TP	Metribuzin	L	8	31,893	3,987
		Aplic. Herb. Massey TP	MSMA	L	8	5,315	0,664
		Aplic. Herb. Massey TP	Mesotriona	L	4,14	1,448	0,35
		Aplic. Herb. Massey TP	Clomazone	L	12	21,819	1,818
		Aplic. Herb. Massey TP	S-Metalacloro	kg	28,49	74,982	2,632
		Aplic. Herb. Massey TP	Hexazinona 750 g/Kg	kg	12,14	5,526	0,455
		Herb.C.Química Costal TS	Tebuthiuron	L	44,55	2	0,045
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 480 g/L	L	44,55	18	0,404
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 500 g/L	L	36,65	4	0,109
		Herb.Bordadura Patriot TS	Diuron	L	4,2	1,29	0,307
		Herb.Bordadura Patriot TS	Isoxaflutole	kg	4,2	0,086	0,02
		Herb.Bordadura Patriot TS	Glifosato 360 g/L	L	4,2	36,129	8,602
		Herb.Bordadura Patriot TS	Glifosato 480 g/L	L	4,2	10,322	2,458
		Herb.Bordadura Patriot TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	4,2	0,215	0,051
		Erradic.Quím.Soq. Terc.	Sulfentrazone	L	36	52,086	1,447
		Erradic.Quím.Soq. Terc.	Glifosato 360 g/L	L	36	110,299	3,064
		Erradic.Quím.Soq. Terc.	S-Metalacloro	kg	36	98,043	2,723
		Erradic.Quím.Soq. Terc.	Glifosato 480 g/L	L	36	128,682	3,575
4473	PALMARES QUINH.1	Erradic.Quím.Soq.Massey	Sulfentrazone	L	25	21,551	0,862
		Erradic.Quím.Soq.Massey	Glifosato 480 g/L	L	25	163,793	6,552
		Herb.C.Química Costal TP	Imazapir	L	88,14	1,742	0,02
		Herb.C.Química Costal TP	Glifosato 480 g/L	L	198,28	70,082	0,353
		Herbicida Catação TP	Ametrina	L	6,9	6,568	0,952
		Herbicida Catação TP	Mesotriona	L	6,9	0,438	0,063
		Herbicida Catação TP	S-Metalacloro	kg	6,9	5,692	0,825
		Herb.C.Química Costal TS	Imazapir	L	78,31	2,902	0,037
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 480 g/L	L	78,31	6,028	0,077
		Herb.C.Química Costal TS	Glifosato 500 g/L	L	78,31	56,169	0,717

ANEXO B: Histórico de uso de herbicidas da Usina Iracema onde os cinco classes de solos foram coletados no período de Período 01/08/09 à 20/05/11. Piracicaba-SP, 2012

(conclusão)

Gleba	Fazenda	Operação	Insumo	Unid	Área	Consumo Total	Consumo Médio
4473	PALMARES QUINH.1	Herbicida Catação TS	Ametrina	L	39,99	3,703	0,093
		Herbicida Catação TS	Diuron+hexazinona	kg	39,99	15,395	0,385
		Herbicida Catação TS	Glifosato 360 g/L	L	39,99	9,43	0,236
		Aplic.Maturador Aérea TS	Fluazifop-p-butil	L	116,5	34,724	0,298
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Sulfentrazone	L	57,09	95,06	1,665
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Isoxaflutole	kg	57,09	7,605	0,133
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Glifosato 360 g/L	L	74,93	602,885	8,046
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	2,4 D	L	17,84	20,087	1,126
		Erradic.Quím.Soq. Patriot	Glifosato 480 g/L	L	17,84	30,132	1,689
		Aplic. Herb. Patriot TP	Sulfentrazone	L	49,95	80,06	1,603
		Aplic. Herb. Patriot TP	Ametrina	L	49,95	134,295	2,689
		Aplic. Herb. Patriot TP	S-Metalacloro	kg	49,95	129,129	2,585
		Roguing QU	Glifosato 360 g/L	L	23,41	1,649	0,07
		Roguing QU	Glifosato 480 g/L	L	79,59	4,869	0,061
		Aplic.Herb.Patriot TS	Sulfentrazone	L	33,3	40,693	1,222
		Aplic.Herb.Patriot TS	Tebuthiuron	L	87,98	157,401	1,789
		Aplic.Herb.Patriot TS	Isoxaflutole	kg	87,98	13,538	0,154
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Diuron	L	35	20,56	0,587
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	2,4 D	L	35	22,843	0,653
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Ametrina + Trifloxissulfurom-sódico	kg	35	68,511	1,957
		Reaplic.Herbi. Patriot TS	Hexazinona 750 g/Kg	kg	35	1,565	0,045
		Aplic.Herb. Muda Massey	Sulfentrazone	L	10	12,483	1,248
		Aplic.Herb. Muda Massey	Isoxaflutole	kg	10	1,04	0,104

ANEXO C:

Cromatogramas, pureza radioquímica (%) e fórmula estrutural dos herbicidas C¹⁴-diuron (A), C¹⁴-hexazinona (B) e C¹⁴-metribuzin (C).

* indicação da marcação do ¹⁴C.