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

**Seletividade em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar e lixiviação do
diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados**

Gustavo Soares da Silva

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

**Piracicaba
2018**

Gustavo Soares da Silva
Engenheiro Agrônomo

Lixiviação do diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados e seletividade em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar

Orientador:
Prof. Dr. **RICARDO VICTORIA FILHO**

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

Piracicaba
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Silva, Gustavo Soares da

Seletividade em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar e lixiviação do diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados / Gustavo Soares da Silva. - - Piracicaba, 2018.

83 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Dinâmica de herbicidas 2. Herbicida no solo 3. Ácido pirimidinocarboxílico 4. Fotossistema II 5. *Saccharum officinarum* I. Título

Dedico

Aos meus pais Reginaldo e Zuleica e ao meu irmão Gabriel.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e força para a conclusão de mais uma etapa da vida.

Aos meus familiares por sempre acreditarem em mim, meus pais Zuleica e Reginaldo, meu irmão Gabriel e em especial aos meus avós Ary (in memorian) e Maria Therezinha, Nestor (in memorian) e Carmem.

À Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” em particular ao Programa de Pós-graduação em Fitotecnia e ao Departamento de Produção Vegetal pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, em especial ao Laboratório de Ecotoxicologia pela oportunidade de conduzir meus trabalhos em laboratório e com moléculas radiomarcadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de pós-graduação.

À Usina Iracema, Grupo São Martinho S.A., pela disponibilidade, parceria e auxílio na conduções dos experimentos em campo, fornecendo área, mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar (MPB), maquinário e mão-de-obra.

À DuPont[®], atual Corteva[®] Agriscience, por disponibilizar os herbicidas utilizados nos experimentos.

Ao professor Dr. Ricardo Victoria Filho (USP/ESALQ) pela orientação, profissionalismo, dedicação, incentivo, ensinamentos durante o desenvolvimento dos trabalhos do doutorado e pela confiança em mim depositada.

Ao Engenheiro Agrônomo Dr. Roberto Estêvão Bragion de Toledo que contribuiu imensamente para a realização deste trabalho, pela amizade, profissionalismo, conversas e esclarecimentos que tanto me incentivou e ajudou a trilhar meus passos no caminho da pesquisa.

Ao professor Dr. Valdemar Luiz Tornisielo (USP/CENA) pelas oportunidades concedidas, pelos esclarecimentos, orientações, pela amizade, dedicação, incentivo e permitir usar o Laboratório de Ecotoxicologia que tanto auxiliou na realização deste trabalho.

Aos técnicos Luiz Ferrari e Clayton Coratito e aos funcionários do Departamento de Produção Vegetal da ESALQ pelo auxílio na condução dos experimentos e obtenção de materiais necessários à realização das atividades. Ao técnico Rodrigo Floriano Pimpinato (CENA) pelo auxílio na realização das análises laboratoriais, ensinamentos, paciência e amizade.

À professora Dra. Sonia Maria De Stefano Piedade (ESALQ/USP) pelos ensinamentos e auxílio nas análises estatísticas deste trabalho.

À Luciane Lopes Toledo, secretária do PPG-Fitotecnia USP/ESALQ, pelos auxílios, explicações e conversas.

Ao Engenheiro Agrônomo Rafael Dinardi Gonçalves e ao Dr. Luiz Henrique Franco de Campos pelo auxílio, incentivo, reconhecimento da importância da pesquisa e fornecimento de recursos para a execução dos experimentos em campo.

A todos os membros do Grupo de Pesquisa e Extensão em Horticultura e Plantas Daninhas – PRO-HORT, estagiários e pós-graduandos, aos que já se foram e aos que continuam, agradeço pelo auxílio, esforço, companheirismo, amizade e apoio em todas as horas pesadas, desgastantes, de muito trabalho, esforço e também divertidas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

Muito obrigado!

“Conhecimento é poder.

Informação é libertadora.

**Educação é a premissa do progresso,
em toda sociedade, em toda família.”**

Kofi Annan

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO GERAL	11
Referências	13
2 SELETIVIDADE DE DIURON, HEXAZINONE E AMINOCYCLOPYRACHLOR EM MUDAS PRÉ-BROTADAS DE CANA-DE-AÇÚCAR	17
Resumo	17
Abstract	17
2.1 Introdução	18
2.2 Material e métodos	20
2.2.1 Experimento em campo	20
2.2.2 Avaliações em campo	23
2.2.3 Análises estatísticas	23
2.2.4 Experimento em casa de vegetação	24
2.2.5 Avaliações em casa de vegetação	25
2.2.6 Análises estatísticas	25
2.3 Resultados e discussão	25
2.3.1 Experimento em campo	25
2.3.2 Experimento em casa de vegetação	37
2.4 Conclusão	41
Referências	41
3 LIXIVIAÇÃO DE DIURON, HEXAZINONE E AMINOCYCLOPYRACHLOR APLICADOS ISOLADOS E ASSOCIADOS EM SOLO ARGILOSO	47
Resumo	47
Abstract	47
3.1 Introdução	48
3.2 Material e métodos	50
3.2.1 Campo	50
3.2.2 Aplicação e plantio	51
3.2.3 Delineamento e avaliações	51
3.2.4 Laboratório	52

3.2.5	Padrões analíticos e reagentes	52
3.2.6	Extração	54
3.2.7	Parâmetros do LC/MS/MS	54
3.3	Resultados e discussão.....	56
3.4	Conclusão	63
	Referências	64
4	INFLUÊNCIA DA PLAHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA LIXIVIAÇÃO DO AMINOCYCLOPYRACHLOR NO SISTEMA DE COLHEITA DE CANA-CRUA	71
	Resumo	71
	Abstract	71
4.1	Introdução.....	72
4.2	Material e Métodos.....	73
4.2.1	Coleta do solo	73
4.2.2	Palha da cana-de-açúcar	73
4.2.3	Aminocyclopyrachlor	74
4.2.4	Estudo de lixiviação em colunas de solo	74
4.2.5	Análise do aminocyclopyrachlor lixiviado	75
4.2.6	Análise da lixiviação do aminocyclopyrachlor no perfil do solo	75
4.2.7	Delineamento experimental	76
4.2.8	Análise estatística	76
4.3	Resultados e Discussão.....	76
4.3.1	Balanço de massa.....	76
4.3.2	Lixiviação do aminocyclopyrachlor no perfil do solo	76
4.3.3	Interação da palha com o aminocyclopyrachlor	78
4.3.4	Aminocyclopyrachlor detectado no lixiviado.....	79
4.4	Conclusão	80
	Referências	80
5	CONCLUSÃO GERAL	83

RESUMO

Seletividade em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar e lixiviação do diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados

Os herbicidas aplicados em pré-plantio das mudas pré-brotadas (MPB) de cana-de-açúcar podem lixiviar e serem absorvidos pelas raízes da planta e causar fitotoxicidade, implicando em perdas de produtividade. Por isso, estudos da lixiviação do diuron e hexazinone amplamente utilizados na cana-de-açúcar associados ou não ao aminocyclopyrachlor fornecem informações sobre os possíveis impactos na seletividade à cultura. Assim, o objetivo foi avaliar a seletividade dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em MPB de cana-de-açúcar cultivar RB966928 em diferentes doses, a lixiviação em solo argiloso em campo e a lixiviação na presença de palha em condições de laboratório. Para o estudo da seletividade foram realizados dois experimentos, um em campo e outro em casa de vegetação. Os herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados foram aplicados em quatro diferentes doses em pré-plantio das MPBs de cana-de-açúcar cultivar RB966928. As avaliações foram realizadas no tempo para as variáveis fitotoxicidade, índice SPAD, altura e número de perfilhos. Ao término do experimento em casa de vegetação foi avaliado a massa seca da parte aérea e raiz e no experimento em campo avaliado a produtividade. O experimento de lixiviação em campo foi realizado simultaneamente ao experimento de seletividade, na mesma área. Foram coletadas amostras de solo aos 30, 60 e 90 dias após a aplicação (DAA) dos herbicidas nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30 cm e analisadas em laboratório por cromatografia líquida em detector de massas (LC/MS/MS) para determinação da concentração no tempo e em cada profundidade. Para a melhor compreensão da lixiviação do aminocyclopyrachlor, foi realizado um experimento em laboratório com aplicação de ^{14}C -aminocyclopyrachlor sobre 0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar em colunas de solo e simulada precipitação. Foi determinada a lixiviação do ^{14}C -aminocyclopyrachlor nas diferentes profundidades da coluna (0-30 cm) e no lixiviado. Como resultado dos experimentos, os herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor associados foram seletivos às MPBs de cana-de-açúcar até a dose de 1299,50 + 345,00 + 80,50 g i.a. ha⁻¹, com menor impacto na produtividade comparado aos herbicidas aplicados isolados. Em campo, o diuron associado ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor lixiviou menos e ficou mais retido de 0-10 cm em todas as avaliações. O hexazinone isolado ou associado lixiviou não havendo diferença entre os modos de aplicação. O aminocyclopyrachlor isolado ou associado lixiviou, com maior concentração na camada de 20-30 cm aos 90 DAA. O ^{14}C -aminocyclopyrachlor foi detectado em todo o perfil do solo (0-30 cm), independente da quantidade de palha de cana-de-açúcar. Contudo, 20 t ha⁻¹ de palha aumentou a dificuldade do herbicida em ultrapassar a barreira formada pelo material.

Palavras-chave: Dinâmica de herbicidas; Herbicida no solo; Ácido pirimidinocarboxílico; Fotossistema II; *Saccharum officinarum*

ABSTRACT

Selectivity in pre-sprouted seedlings of sugarcane and leaching of diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor isolated and associated

The herbicides applied in pre-planting of the pre-sprouted seedlings (MPB) of sugarcane can be absorbed by the roots of the plant and cause phytotoxicity, implying yield loss. Therefore, studies of the leaching of diuron and hexazinone widely used in sugarcane associated or not to aminocyclopyrachlor provide information on the possible impacts to the environment as well as the effects on crop selectivity. Thus, the aim was to evaluate the selectivity of diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor herbicides isolated and associated in MPB of sugarcane cultivar RB966928 in different doses, the leaching in clay soil in the field and leaching in the presence of straw under laboratory conditions. For the study of the selectivity two experiments were carried out, one in the field and the other in a greenhouse, the herbicides diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor isolated and associated were applied in four different doses in pre-planting of the sugarcane MPBs RB966928. The evaluations were carried out in time for the variables SPAD index, height, number of tillers, phytotoxicity and at the end of the experiments dry mass of shoot and root and yield. The field leaching experiment was carried out simultaneously to the selectivity experiment, in the same area. Soil samples were collected at 30, 60 and 90 days after application (DAA) of the herbicides at depths of 0-10, 10-20 and 20-30 cm and analyzed in laboratory in LC/MS/MS for determination of concentration in time and in each depth. To better understand the leaching of aminocyclopyrachlor, a laboratory experiment was carried out with ^{14}C -aminocyclopyrachlor on 0, 5, 10 and 20 t ha⁻¹ of sugarcane straw in soil columns and simulated precipitation. Was determined the leaching of ^{14}C -aminocyclopyrachlor at different depths of the column (0-30 cm) and in the leachate. As result of the experiments, the herbicides diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor associated were selective to the sugarcane MPBs up to the dose of 1299.50 + 345.00 + 80.50 g a.i. ha⁻¹, with less impact in the yield compared to the herbicides applied isolated. In the field, diuron associated to the hexazinone and aminocyclopyrachlor leached less and was more retained of 0-10 cm in all evaluations. Hexazinone isolated or associated leached without difference between the modes of application. Aminocyclopyrachlor isolated or associated leached, with a higher concentration in the 20-30 cm soil layer at 90 DAA. ^{14}C -aminocyclopyrachlor was detected throughout the soil profile (0-30 cm), regardless of the amount of sugarcane straw. However, 20 t ha⁻¹ of straw increased the difficulty of the herbicide in overcoming the barrier formed by the material.

Keywords: Herbicide behavior; Soil herbicide; Pirimidinecarboxilic acid; Photosystem II; *Saccharum officinarum*

1 INTRODUÇÃO GERAL

A agroindústria da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) é muito expressiva no Brasil, produzindo açúcar, etanol, energia e diversos subprodutos. Na safra 2017/2018 a produção foi de 641,07 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (UNICA, 2018) numa área colhida de 9,43 milhões de hectares (IBGE, 2018), sendo a região centro-sul responsável por 93% da produção. Para alcançar elevado potencial produtivo e boa qualidade da matéria-prima são utilizadas tecnologias no plantio, cultivo, colheita e processamento da cana-de-açúcar.

O sistema de plantio convencional da cana-de-açúcar é feito através de colmos que no sulco de plantio são denominados toletes ou rebolos. Quando realizado de forma manual, para a obtenção de uma densidade média de 15 gemas por metro de sulco são utilizados até 15 toneladas de colmos para o plantio de 1 hectare (15:1), e quando mecanizado a quantidade de colmos pode chegar até a 20 toneladas para a formação de 1 ha (20:1) com o intuito de reduzir as falhas (Azania et al., 2016). Esse sistema é o mais utilizado na formação e reforma de canaviais. O uso de mudas pré-brotadas (MPB) de cana-de-açúcar é outro sistema de plantio, onde são formadas mudas a partir de gemas coletadas de plantas adultas. Este sistema de multiplicação através de MPBs foi aprimorado e difundido pelo Programa Cana do Instituto Agrônômico (IAC).

O plantio com MPBs tem como vantagens o uso de menor número de gemas por área, havendo eficiência no plantio de 1:1, isto é, 1 tonelada de colmos de cana-de-açúcar é suficiente para formar 1 hectare de mudas. Além de haver uniformidade varietal e elevada sanidade, minimizando o risco de disseminação de doenças (Landell et al., 2012). Porém, também apresenta algumas desvantagens como necessidade de irrigação após o plantio para evitar a desidratação das mudas e aumentar o contato do solo com o sistema radicular, o tempo para produção das mudas (~60 dias), a necessidade de melhorias no maquinário de plantio quanto a eficiência e a necessidade de mais informações para o manejo de plantas daninhas (Landell et al., 2012; Sabbag et al., 2017; Perez, 2017; Silva et al., 2018).

A recomendação de herbicidas em MPB de cana-de-açúcar é feita com base nas informações relativas ao plantio convencional, sendo necessários mais estudos sobre seletividade de herbicidas em MPB, para realizar uma recomendação segura e um controle eficaz das plantas daninhas. As MPBs ao serem plantadas no campo já possuem parte aérea e sistema radicular formados, assim o controle químico de plantas daninhas tanto em pré quanto em pós-plantio requer maior conhecimento técnico quanto a dinâmica dos herbicidas no solo e a sensibilidade do cultivar de cana-de-açúcar.

Ao aplicar os herbicidas em pré-plantio pode ocorrer lixiviação no perfil do solo, assim estarão distribuídos em maior profundidade e podem afetar negativamente a seletividade das MPBs, pois podem ser absorvidos pelas raízes da muda ao entrar em contato com o solo tratado potencializando a fitotoxicidade (Sabbag et al., 2017; Silva et al., 2018). Ao estudar a aplicação de s-metolachlor, clomazone, sulfentrazone, diclosulam, metribuzin, diuron + hexazinone, s-metolachlor + sulfentrazone em MPB, Dias et al. (2017) observaram que diclosulam, sulfentrazone e s-metolachlor + sulfentrazone causaram fitotoxicidade às cultivares de cana-de-açúcar CTC 7, CTC 14 e RB966928.

Em estudo de lixiviação dos herbicidas diuron + hexazinone + sulfometuron (1386,90 + 391,00 + 33,35 g i.a. ha⁻¹) em formulação comercial e diuron (1386,90 g i.a. ha⁻¹), hexazinone (391,00 g i.a. ha⁻¹) e sulfometuron (33,35 g i.a. ha⁻¹) isolados Garcia et al. (2012) relataram que ao simular 40 mm de chuva após a aplicação, a associação dos herbicidas e o hexazinone isolado lixiviaram até 10 cm de profundidade em solo argiloso (59,0 % de argila) e 17 cm em solo arenoso (11,5% de argila). Francisco et al. (2017) detectaram o ¹⁴C-aminocyclopyrachlor em todas as camadas (0-30 cm) dos três solos estudados, Latossolo argilo-arenoso (13,8% de argila), Latossolo argiloso (74,1% de argila) e Plintossolo pétrico areno-argiloso (40,4% de argila), classificando o herbicida como potencialmente lixiviável por apresentar baixa sorção e alta dessorção. Em três solos norte-americanos, argilo-arenoso (19 e 23% de argila) e argiloso (60% de argila), Oliveira Jr et al. (2013) mostraram que o ¹⁴C-aminocyclopyrachlor é potencialmente lixiviável se o T_{1/2} for maior que 12,7 dias. A dinâmica no solo do aminocyclopyrachlor isolado é conhecida, contudo quando associado a outros herbicidas tanto em mistura de tanque como em formulação comercial não há estudos.

A associação de herbicidas é feita com o intuito de ampliar o espectro de controle de plantas daninhas e obter um maior período residual dos herbicidas no solo. Dessa forma, é importante a compreensão da dinâmica e da seletividade dos herbicidas isolados e em associação. O conhecimento das características físico-químicas de cada herbicida como solubilidade em água (S_w), coeficiente de sorção (K_d e K_{oc}), tempo de meia-vida (T_{1/2}), potencial de lixiviação (GUS), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), pressão de vapor (PV) e a constante de dissociação eletrolítica (pK_a), facilita na compreensão da interação do herbicida com os componentes do solo (material orgânico, argila, água, óxidos e hidróxidos de Fe e Al) e suas cargas. Reis et al. (2017) estudando a dinâmica no solo da aplicação de padrões analíticos radiomarcados de diuron, hexazinone e sulfometuron associados, relatou que a sorção do hexazinone foi menor e a sorção do diuron e do sulfometuron não foi alterada.

Outro fator relacionado com a dinâmica do herbicida no solo que pode ter interferência no processo de lixiviação é a palha deixada sobre o solo no processo de colheita mecanizada de cana crua. Assim, o herbicida aplicado sobre a palha necessita de um meio de transporte até o solo, que pode ser a água da chuva, irrigação ou a vinhaça. Em estudo realizado por Guerra et al. (2015) o aminocyclopyrachlor aplicado sobre a palha necessitou de 20 mm de precipitação para ser transportado da palha para o solo e fazer o controle de *Ipomoea triloba* e *Euphorbia heterophylla*. Em outro trabalho a aplicação de diuron, hexazinone e sulfometuron e precipitação de até 20 mm após a aplicação em solo argiloso controlou *Merremia aegyptia* até a profundidade de 15-20 cm na presença ou ausência de palha (Monquero et al., 2014).

Informações que suportem o conhecimento da dinâmica no solo pelo processo de lixiviação e a seletividade dos herbicidas quando aplicados isolados ou associados em MPBs de cana-de-açúcar são necessários para uma recomendação agronomicamente segura e responsável, de modo a permitir que a cultura expresse seu potencial produtivo. Assim, o objetivo foi avaliar a seletividade dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em MPB de cana-de-açúcar cultivar RB966928 em diferentes doses, a lixiviação em solo argiloso em campo e a lixiviação na presença de palha em condições de laboratório.

Referências

- AZANIA, C.A.; BORGES, I.S.; AZANIA, A.P.; CARLIN, S.D.; VITORINO, R. Seletividade de herbicidas aplicados em pós-emergência sobre mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. STAB, p. 249, 2016.
- DIAS, J.L.C.S.; SILVA JUNIOR, A.C.; QUEIROZ, J.R.G.; MARTINS, D. Herbicides selectivity in pre-budded seedlings of sugarcane. Arquivos do Instituto Biológico, v. 84, n. e0112015, 2017.
- FRANCISCO, J.G.; MENDES, K.F.; PIMPINATO, R.F.; TORNISIELO, V.L.; GUIMARÃES, A.C. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. Journal of Environmental Science and Health, Part B, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.
- GARCIA, D.B.; ALVES, S.N.R.; CASON, J.B.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. Revista Brasileira de Herbicidas, v. 11, n. 2, p. 222-230, 2012.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; PUTON, G.; GARRIDO, T.H.P. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. *Planta Daninha*, v. 33, n. 3, p. 535-542, 2015.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Área plantada, área colhida e produção por ano da safra e produto das lavouras – safra 2017 – Cana-de-açúcar. Disponível em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>. Acessado em 21 ago 2018.

LANDELL, M.G.A.; CAMPANA, M.P.; FIGUEIREDO, P.; XAVIER, M.A.; ANJOS, I.A.; DINARDO-MIRANDA, L.L.; et al. Sistemas de multiplicação de cana-de-açúcar com o uso de mudas pré-brotadas (MPB), oriundas de gemas individualizadas. Ribeirão Preto: Instituto Agrônomo de Campinas, 2012. 16 p.

MONQUERO, P.A.; BRAGA, E.N.; MALARDO, M.R. Manejo de *Merremia aegyptia* com misturas de herbicidas utilizando diferentes lâminas de água e na presença ou ausência de palha de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 13, n. 2, p. 88-96, 2014.

OLIVEIRA JR, R.S.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; PAPIERNIK, S.K. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.

PEREZ, L.L. Seletividade de sulfentrazone e clomazone aplicados em pré-plantio de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar CTC 11. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área concentração Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

REIS, F.C.; TORNISIELO, V.L.; PIMPINATO, R.F.; MARTINS, B.A.; VICTORIA FILHO, R. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

SABBAG, R.S.; MONQUERO, P.A.; HIRATA, A.C.S.; SANTOS, P.H.V. Crescimento inicial de mudas pré brotadas de cana-de-açúcar submetidas a aplicação de herbicidas. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 16, n. 1, p. 38-49, 2017.

SILVA, G.S.; SILVA, A.F.M.; GIRALDELI, A.L.; GHIRARDELLO, G.A.; VICTORIA FILHO, R.; TOLEDO, R. E. B. Manejo de plantas daninhas no sistema de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 17, n. 1, p. 86-94, 2018.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2017/2018. Disponível em <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>. Acessado em 21 ago 2018.

2 SELETIVIDADE DE DIURON, HEXAZINONE E AMINOCYCLOPYRACHLOR EM MUDAS PRÉ-BROTADAS DE CANA-DE-AÇÚCAR

Resumo

A associação de herbicidas aplicados em pré-emergência proporciona maior espectro de controle de plantas daninhas e ação no banco de sementes do solo. O objetivo foi estudar a seletividade dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. O experimento em campo ocorreu em área de produção comercial de cana-de-açúcar no município de Iracemápolis - SP, entre fevereiro de 2016 e fevereiro de 2017. Foi utilizado o sistema de plantio através de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar (MPB) em parcelas de tamanho 8 x 9 m. Foram aplicados os herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em formulação em quatro diferentes doses, mais um tratamento controle sem herbicidas. Foram avaliados aos 15, 30, 60, 90 e 120 dias após o plantio (DAP) a fitotoxicidade, índice SPAD, altura e número de perfilhos e ao término do experimento foi determinada a produtividade. No experimento em casa de vegetação foram utilizados os mesmos herbicidas isolados e associados em formulação nas mesmas doses, aplicados em pré-plantio de MPB e avaliados a fitotoxicidade até 63 DAP e a massa seca da parte aérea e de raiz aos 63 DAP. A associação dos herbicidas diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor até a dose de 1299,50 + 345,00 + 80,50 g i.a. ha⁻¹ foi seletiva às MPBs de cana-de-açúcar, com menor impacto na produtividade comparado a aplicação dos herbicidas isolados.

Palavras-chave: Associação de herbicidas; *Saccharum officinarum*; Pré-emergência; Herbicida no solo; Dose-resposta

Abstract

The association of herbicides applied in pre-emergence, has being a tendency, due to the control of several weeds and to the action in the soil seed bank. The aim was to study the selectivity of the herbicides diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor isolated and associated in different doses in pre-sprouted seedlings of sugarcane. Field experiment was carried out in a commercial sugarcane production field in the city of Iracemápolis - SP, between February 2016 and February 2017. Was planted through pre-sprouted seedlings (MPB) system in plots of 72 m². Were applied the herbicides diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor isolated and associated in different doses, plus a control without herbicides. Were evaluated at 15, 30, 60, 90 and 120 DAP the SPAD index, height, number of tillers, phytotoxicity and at the end of the experiment was determined the yield. In the greenhouse experiment the same herbicides isolated and associated were applied in pre-planting of MPB and the phytotoxicity was evaluated up to 63 DAP and the dry mass of the shoot and root at 63 DAP. The association of the herbicides diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor up to the dose of 1299.50 + 345.00 + 80.50 g a.i. ha⁻¹ was selective to the MPBs of sugarcane, with less impact to the yield compared to the application of the isolated herbicides.

Keywords: Association of herbicides; *Saccharum officinarum*; Pre-emergence; Soil herbicide; Dose-response

2.1 Introdução

O manejo de plantas daninhas no sistema de plantio de cana-de-açúcar através de mudas pré-brotadas (MPB) é feito com base no conhecimento existente sobre o plantio convencional. Contudo, em cada sistema de plantio há particularidades, necessitando de estudos que auxiliem no controle químico das plantas daninhas mantendo a seletividade à cultura, de modo a permitir que a cana-de-açúcar expresse seu máximo potencial genético.

No campo, tem-se observado que herbicidas de uso tradicional na cultura causam fitotoxicidade as mudas se aplicados logo após o transplante (Azania et al., 2014) ou mesmo quando realizados em pré-plantio por não haver seletividade toponômica. As MPBs ao serem plantadas já possuem sistema radicular formado e ativo, dessa forma em contato com o solo estão suscetíveis a absorverem os herbicidas ali presentes (Dias et al., 2017). Os herbicidas aplicados em pré-emergência são os mais utilizados no manejo de plantas daninhas na cana-de-açúcar com o objetivo de reduzir o banco de sementes em função do período residual, serem aplicados em diversos tipos de solo e poderem ser aplicados nas diferentes épocas do ano (Silva et al., 2018).

Para o sucesso do manejo de plantas daninhas através do controle químico é necessário o conhecimento da fisiologia dos herbicidas na planta, dos fatores envolvidos na seletividade e da dinâmica dos herbicidas no solo (Victoria Filho e Christoffoleti, 2004). Assim, os herbicidas devem ser capazes de eliminar as plantas daninhas presentes na área e serem seletivos à cultura sem reduzir a produtividade e a qualidade do produto final obtido (Fagliari et al., 2001; Souza et al., 2009). Entretanto, a seletividade dos tratamentos é ainda mais exigida quando o plantio da cana-de-açúcar é feito por MPB (Perez, 2017).

A eficácia dos herbicidas no controle de plantas daninhas em MPB e a sua seletividade é resultado de uma associação de fatores como as características físico-químicas do herbicida, o modo de ação, a dose aplicada, a tecnologia de aplicação, a cultivar de cana-de-açúcar, a textura do solo, as condições ambientais e a pluviosidade (Torres et al., 2012). Sabbag et al. (2017) observaram que a associação formulada diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) aplicada após o plantio das MPBs foi seletiva a cultivar RB867515 e não foi seletiva as cultivares RB855156, RB966928 e RB975201 aos 10 dias após o plantio (DAP). Dias et al. (2017) ao aplicar a associação formulada diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) em pré-plantio das MPBs em Latossolo Amarelo (65% argila) não observaram sintomas de fitotoxicidade às cultivares de cana-de-açúcar CTC14, CTC7 e RB966928. Em aplicação em pós-emergência aos 7 e 40 DAP o hexazinone (337,5 g i.a. ha⁻¹) isolado foi seletivo às MPBs

cultivar IACSP95-5000 (Azania et al., 2016). Informações sobre seletividade do aminocyclopyrachlor na cultura da cana-de-açúcar são desconhecidas até o momento.

O aminocyclopyrachlor é um herbicida que apresenta seletividade para espécies monocotiledôneas (Edwards, 2008; Vassios et al., 2009; Guerra et al., 2014), normalmente estas plantas possuem maior tolerância comparadas com espécies eudicotiledôneas (Strachan et al., 2010; Guerra et al., 2014). Os sintomas deste herbicida em plantas sensíveis são epinastia dos caules e folhas recém desenvolvidas e perda da dominância apical (Grossmann, 2009; Strachan et al., 2010). A absorção e translocação do aminocyclopyrachlor dependem da sensibilidade da planta-alvo (Guerra et al., 2013). Em estudo com milho, aveia, trigo, azevém e cevada Strachan et al. (2010 e 2011) relataram que o aminocyclopyrachlor aplicado no solo foi seletivo as espécies na dose de 64 g i.a. ha⁻¹.

A aplicação de herbicidas em pré-plantio da cana-de-açúcar visa um maior período de controle devido ao tempo que a cultura permanece no campo. Assim, a associação de herbicidas proporciona maior espectro de controle de espécies de plantas daninhas aliado ao período residual de cada produto. A partir de parâmetros como tempo de meia vida ($T_{1/2}$) que indica o residual do herbicida no solo, a solubilidade em água (S_w), o índice de GUS que classifica o potencial de lixiviação do herbicida, o coeficiente de dissociação eletrolítica do herbicida (pK_a) que é um parâmetro diretamente relacionado ao pH do solo e o coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}) que indica a retenção do herbicida no solo, pode-se prever a dinâmica dos herbicidas no solo.

O diuron é inibidor do fotossistema II, possui baixo potencial de lixiviação ($S_w = 42,0$ mg L⁻¹, GUS = 1,83) ficando retido na camada superior do solo ($K_{oc} = 813$ mL g⁻¹) e é absorvido preferencialmente pelas raízes e translocado pelo xilema, com $T_{1/2} = 90$ dias. O hexazinone também é inibidor do fotossistema II, é lixiviável ($S_w = 33000$ mg L⁻¹, GUS = 4,43, $K_{oc} = 54$ mL g⁻¹), com $T_{1/2} \approx 90$ dias e é absorvido preferencialmente pelas raízes e transportado também pelo xilema. O aminocyclopyrachlor é mimetizador de auxinas, possui potencial de lixiviação ($S_w = 4200$ mg L⁻¹ a pH=7, GUS = 3,91, $K_{oc} = 28$ mL g⁻¹ e $pK_a = 4,6$), com $T_{1/2} = 31$ dias e pode ser absorvido pelas raízes e folhas, com translocação por xilema e floema e é acumulado nas regiões meristemáticas da planta (DuPont, 2009; Guerra et al., 2013; Rodrigues e Almeida, 2018; PPDB, 2018).

É necessário conhecer os efeitos que os herbicidas aplicados em pré-plantio podem causar sobre as MPBs de cana-de-açúcar e a suscetibilidade de cada cultivar aos herbicidas isolados ou associados em formulação ou não, havendo ajuste de dose e posicionamento dos herbicidas, para uma melhor recomendação. Com base nas informações apresentadas, o

objetivo deste trabalho foi estudar a seletividade dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses em mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar.

2.2 Material e métodos

Foram realizados dois experimentos sendo um em campo de produção de cana-de-açúcar com o objetivo de avaliar a seletividade e os parâmetros agronômicos e outro em casa de vegetação com o intuito de avaliar o efeito dos herbicidas em diferentes doses sobre as MPBs de cana-de-açúcar.

2.2.1 Experimento em campo

O experimento foi realizado no município de Iracemápolis, São Paulo, (22°33'09,7" S 47°30'09,0" O) em área de produção de cana-de-açúcar no período de fevereiro de 2016 a fevereiro de 2017. De acordo com os dados climáticos, a temperatura média para o período do experimento foi de 22,7 °C, e a pluviosidade acumulada de 1867,0 mm (Figura 1). A classificação climática de Köppen é Cwa com clima temperado úmido, inverno seco e verão quente (Alvares et al., 2013).

Figura 1 – Temperatura mínima, média e máxima, e precipitação pluvial no período de fevereiro de 2016 a fevereiro de 2017. Iracemápolis - SP, 2018. (Fonte: Usina Iracema e Agritempo)

O solo da área experimental foi classificado como Latossolo Vermelho eutrófico (Santos et al., 2013) de textura argilosa. A adubação foi realizada no plantio através da adição de 18 t ha⁻¹ de um composto orgânico contendo a mistura de 50 % de torta de filtro e 50 % de raspa de chaminé, para adição de P e K no plantio, respectivamente. As análises química e física do solo são apresentadas em três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm) de acordo com o trabalho realizado (Tabela 1).

Tabela 1 – Análises química e física do solo da área do experimento em diferentes profundidades. Iracemápolis - SP, 2018

profundidade	P	K	Ca	Mg	pH	MO ¹	H+Al	SB ²	CTC ³	V ⁴
cm	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³				g dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³			%
0 – 10	66,0	2,3	34,0	20,0	5,3	32,0	28,0	56,3	84,3	67,0
10 – 20	58,0	1,6	14,0	7,0	4,5	24,0	42,0	22,6	64,6	35,0
20 – 30	47,0	1,8	19,0	10,0	4,6	32,0	31,0	30,8	61,8	50,0
	areia		silte		argila		textura			
			g kg ⁻¹							
0 – 10	491,0		77,0		432,0					
10 – 20	480,0		63,0		457,0		argiloso			
20 – 30	474,0		46,0		481,0					

pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, P extraído em resina. ¹MO – matéria orgânica, ²SB – soma de bases, ³CTC – capacidade de troca de cátions, ⁴V – saturação por bases.

Foi realizada uma dessecação com glyphosate na dose de 2160 g e.a. ha⁻¹ com o intuito de eliminar as plantas daninhas da área e erradicar a soqueira de cana-de-açúcar remanescente, com o objetivo de reforma e implantação de um novo canavial. Não houve cultivo mecânico para o preparo da área, sendo realizado o cultivo mínimo. O sulcador adaptado preparou apenas a linha de plantio, adicionando o composto orgânico na profundidade de aproximadamente 35-40 cm.

As parcelas tinham a dimensão de 8 m de comprimento por 9 m de largura, constituídas de 6 linhas de MPBs, com espaçamento entre linhas de 1,5 m e entre plantas de 0,7 m. A área útil da parcela considerada foi de 4 linhas de cana com 5 m de comprimento cada, totalizando 30 m². O experimento foi realizado em delineamento casualizado em blocos com medidas repetidas, com quatro repetições. Os tratamentos foram dispostos em esquema fatorial 5x5, sendo o primeiro fator correspondente as doses aplicadas dos herbicidas diuron, hexazinone, aminocyclopyrachlor e diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor (Tabela 2), e o segundo fator correspondente as épocas de avaliação aos 15, 30, 60, 90 e 120 dias após o plantio (DAP). O tratamento controle sem aplicação de herbicidas (0 g i.a. ha⁻¹) foi mantido sem plantas daninhas através de capinas manuais.

A aplicação dos tratamentos foi feita com pulverizador costal pressurizado com CO₂ a pressão constante de 200 kPa, equipado com barra de 6 pontas de pulverização espaçados de 50 cm, com pontas de pulverização tipo leque TT11002, a uma altura de 50 cm em relação ao alvo e volume de calda de 200 L ha⁻¹.

Tabela 2 – Herbicidas isolados e associados aplicados no experimento e suas respectivas doses. Iracemápolis - SP, 2018

Produto comercial	ingrediente ativo (i.a.)	dose (g i.a. ha ⁻¹)
DPX-RYR68	diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor	0
		324,88 + 86,25 + 20,13
		649,75 + 172,50 + 40,25
		1299,50 + 345,00 + 80,50
		2599,00 + 690,00 + 161,00
Karmex [®]	diuron	0
		324,88
		649,75
		1299,50
		2599,00
Broker [®] 750 WG	hexazinone	0
		86,25
		172,50
		345,00
		690,00
DPX-MAT28	aminocyclopyrachlor	0
		20,13
		40,25
		80,50
		161,00

O plantio das MPBs de cana-de-açúcar foi realizado mecanicamente, com plantadora de duas linhas semimecanizada, três dias após a aplicação dos herbicidas. As MPBs de cana-de-açúcar utilizadas foram da cultivar RB966928. No plantio foram aplicados sobre as mudas um fungicida sistêmico, pyraclostrobin (Comet[®], Basf) na dose de 125 g i.a. ha⁻¹ e fertilizante foliar mineral misto (N – 1,0%, K₂O – 5,0%, carbono orgânico – 3,5%, B – 0,08%, Fe – 0,4%, Mn – 1,0%, Zn – 2,0% e S – 1,0%) (Biozyme[®], Arysta) na dose de 0,5 L ha⁻¹. Seis horas após o plantio foi aplicada uma lâmina de 10 mm de água para evitar a desidratação das mudas e aumentar o contato do solo com o sistema radicular.

2.2.2 Avaliações em campo

As avaliações foram realizadas aos 15, 30, 60, 90 e 120 DAP das MPBs no campo para os parâmetros fitotoxicidade, índice SPAD (*soil plant analysis development*), altura e número de perfilhos e a produtividade foi estimada por biometria aos 360 DAP. Para os parâmetros índice SPAD, altura e número de perfilhos foram selecionadas e marcadas 5 plantas na área útil da parcela e identificado o colmo principal, em todas as datas as avaliações ocorreram nas mesmas plantas. Para avaliar o índice SPAD utilizou-se um medidor SPAD-502 Plus (Konica Minolta, Japão), as medições foram feitas no terço médio das folhas +1, +2 e +3 de cada planta selecionada na parcela e para a apresentação dos dados foi feita a média dos valores das medições em cada época. Para a altura foi medido o colmo principal das 5 plantas selecionadas com régua graduada de 200 cm.

O número de perfilhos foi contado em cada uma das plantas previamente selecionadas e feito o valor médio para cada data de contagem. A avaliação de fitotoxicidade foi feita através de notas percentuais de 0 a 100%, onde 0 significava ausência de sintomas de intoxicação e 100% a morte da planta (EWRC, 1964 adaptado por Rolim, 1989), cada nota foi atribuída de forma geral na parcela. A produtividade foi avaliada ao término do experimento, através de biometria, sendo demarcados 10 m na parcela divididos nas 2 linhas centrais (5 + 5 m), contado o número de colmos e coletados 10 colmos (5 + 5) aleatoriamente, pesados em balança e posteriormente feitos os cálculos relacionando para a produtividade em toneladas por hectare ($t\ ha^{-1}$), conforme metodologia adaptada do IAC (Bidoia e Bidoia, 2010).

2.2.3 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise de variância ($p \leq 0,05$) e quando significativos foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Para os dados de fitotoxicidade e índice SPAD foi relacionado a dose aplicada para cada herbicida isolado ou associado com a data de avaliação, para os dados de altura e número de perfilhos a comparação entre as médias foi feita entre as doses do herbicida. Para os dados de produtividade foi feita uma regressão não-linear correlacionando dose-resposta. O modelo aplicado foi exponencial decrescente (Ritz et al., 2015) (Eq. 1).

$$y = a e^{-kx} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: y é a produtividade obtida de acordo com a dose aplicada

a é o limite superior da curva, isto é, a maior produtividade que poderia ser obtida

k é a constante que representa a inclinação da curva

x é a dose do herbicida

As análises foram feitas no software SAS (versão 9.3, SAS, EUA) e no software R (versão 3.4.4, R Foundation for Statistical Computing, Nova Zelândia), os gráficos foram plotados utilizando o SigmaPlot (versão 12.0 para Windows, Systat Software Inc., EUA).

2.2.4 Experimento em casa de vegetação

O experimento ocorreu em casa-de-vegetação localizada no Departamento de Produção Vegetal, setor de horticultura, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (22°42'33,5" S 47°37'42,4" W), Universidade de São Paulo, no município de Piracicaba - SP. Foram utilizados vasos de 15 dm³ preenchidos com Latossolo Vermelho de textura argilosa (Tabela 3) previamente peneirado. O experimento foi instalado em delineamento inteiramente casualizado com 17 tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos constaram dos herbicidas diuron, hexazinone, aminocyclopyrachlor e diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor em 4 doses cada, e um tratamento controle sem aplicação de herbicidas. Os herbicidas e doses foram os mesmos utilizados no experimento de campo (Tabela 2).

Tabela 3 – Análises química e física do solo utilizado em casa de vegetação. Piracicaba - SP, 2018

P	K	Ca	Mg	pH	M.O. ¹	H+Al	SB ²	CTC ³	V ⁴
mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³				g dm ⁻³		mmol _c dm ⁻³		%
7,0	1,7	48,5	14,7	4,9	42,0	22,0	64,8	86,8	74,7
areia	silte				argila	textura			
	g kg ⁻¹								
353,0	237,0				410,0	argiloso			

pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, P extraído em resina. ¹M.O. – matéria orgânica, ²SB – soma de bases, ³CTC – capacidade de troca de cátions, ⁴V – saturação por bases.

A aplicação dos tratamentos foi feita com pulverizador costal pressurizado com CO₂ a pressão constante a 200 kPa, equipado com barra de 4 pontas de pulverização espaçadas de 50 cm, tipo leque TT11002, a uma altura de 50 cm em relação ao alvo e volume de calda de 200 L ha⁻¹. Após a aplicação os vasos foram acondicionados na casa de vegetação sem irrigação. Assim como no campo, 3 dias após a aplicação foi realizado o plantio das MPBs de cana-de-

açúcar cultivar RB966928. A irrigação foi controlada de modo que a lâmina de água aplicada fosse de aproximadamente 10 mm por dia.

2.2.5 Avaliações em casa de vegetação

A avaliação de fitotoxicidade foi feita aos 21, 28, 35, 42, 49, 56 e 63 DAP, atribuindo notas percentuais de 0 a 100% a cada planta de acordo com os sintomas apresentados, onde 0 significava ausência de sintomas de intoxicação e 100% a morte da planta (EWRC, 1964 adaptado por Rolim, 1989). A avaliação de massa seca da parte aérea e massa seca de raiz foi feita aos 63 DAP. Foram cortadas as plantas rente ao solo e acondicionadas em sacos de papel, o sistema radicular foi separado e lavado em água corrente até limpeza completa, posteriormente acondicionados em sacos de papel. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C por 72 horas e pesadas em balança semianalítica.

2.2.6 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise de variância ($p \leq 0,05$) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. As análises foram feitas no software SAS (versão 9.3, SAS, EUA).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Experimento em campo

A aplicação de diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor em todas as doses causaram fitotoxicidade aos 60 e 90 DAP (Tabela 4). Para o fator época aos 90 e 120 DAA apenas a dose de 2599,00 + 690,00 + 161,00 g i.a. ha⁻¹ causou maior fitotoxicidade às plantas. Em estudo com a cultivar RB966928 Dias et al. (2017) relataram que a aplicação de diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) não causou fitotoxicidade até os 63 DAA, sendo a associação de herbicidas que menos apresentou sintomas de fitotoxicidade. Ao aplicar herbicidas isolados e associados em pós-plantio de MPB aos 3 e 10 DAP Sabbag et al. (2017) relataram que diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) foram seletivos a RB966928, no entanto quando aplicado diuron + hexazinone + saflufenacil (1170 + 330 + 98 g i.a. ha⁻¹) as plantas de cana apresentaram fitotoxicidade na avaliação aos 7 DAA.

O diuron causou fitotoxicidade nas doses de 1229,50 e 2599,00 g i.a. ha⁻¹ em todas as épocas avaliadas, sendo que na dose de 2599,00 g i.a. ha⁻¹ a partir dos 60 DAP os sintomas aumentaram, superando 30% aos 120 DAP (Tabela 4). Para a dose de 649,75 g i.a. ha⁻¹ as injúrias foram leves ($\leq 6,25\%$) apenas com clorose nas folhas. No cultivo convencional de

cana-de-açúcar Barela e Christoffoleti (2006) observaram que a aplicação em pré-emergência de diuron ($2250 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e diuron + hexazinone ($1066 + 134 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) apresentaram fitotoxicidade ($\sim 13\%$) na RB867515 aos 15 DAA recuperando-se aos 60 DAA. A tolerância da cana-de-açúcar a aplicação de diuron é inerente à cada cultivar (Millhollon e Matherne, 1968). Este fato pode ser constatado por Liu et al. (1978) em cana-de-açúcar, em que a absorção do diuron aumentou com o tempo, a cultivar tolerante PR980 absorveu maior quantidade do herbicida conseguindo metabolizá-lo e a cultivar suscetível PR1048 teve maior taxa transpiratória inicial decaindo até os 10 DAA, contudo nenhuma das cultivares apresentou fitotoxicidade. Além da cultivar, as características do herbicida aplicado e do ambiente também estão relacionadas, dessa forma esses três fatores estão em equilíbrio para que haja seletividade do herbicida.

Foram observados sintomas de fitotoxicidade na cana-de-açúcar para todas as doses do hexazinone aos 90 e 120 DAP (Tabela 4). Em relação ao fator época, a partir dos 60 DAP a fitotoxicidade causada pelas doses de $345,00$ e $690,00 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ aumentou e aos 120 DAP causaram a maior fitotoxicidade ($18,75\%$). Por outro lado, Clement et al. (1979) relataram que o hexazinone na dose de $628 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ não foi fitotóxico à cana-de-açúcar CB-45-3 e que na dose de $954 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ causou fitotoxicidade até 78 DAA recuperando-se aos 111 DAA, o que pode estar associado a cultivar de cana-de-açúcar utilizada no estudo. Cruz e Gurgel (1983) observaram que a aplicação de hexazinone ($300, 350, 450$ e $640 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) em plantio convencional causou injúrias à cana-de-açúcar aos 15 DAA nas maiores doses, mas recuperou-se aos 100 DAA.

A aplicação de aminocyclopyrachlor causou fitotoxicidade à cana-de-açúcar em todas as doses aplicadas aos 60, 90 e 120 DAP (Tabela 4). Analisando as épocas de avaliação, apenas aos 120 DAP as doses de $40,25$ e $161,00 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ diferiram estatisticamente, sendo que quando aplicado $161,00 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ a maior fitotoxicidade observada foi de $16,25\%$. Até o momento estudos sobre os efeitos do aminocyclopyrachlor em cana-de-açúcar não constam na literatura. O aminocyclopyrachlor é um mimetizador de auxinas e é fitotóxico para eudicotiledôneas e seletivo para monocotiledôneas, devido as características como arranjo de tecido vascular em feixes, presença de meristemas intercalares, metabolização e exsudação pelas raízes (Flessner et al., 2011). Guerra et al. (2014) ao estudar possíveis bioindicadores para o aminocyclopyrachlor aplicado no solo relataram que milho, sorgo e milheto não apresentaram fitotoxicidade e a dose necessária para inibir em 50% seu crescimento (I_{50}) foi superior a $50 \text{ g i.a. ha}^{-1}$. Outros estudos com milho, aveia, trigo, centeio e cevada mostraram

que espécies monocotiledôneas são tolerantes ao aminocyclopyrachlor, com I_{25} de 64 g i.a. ha⁻¹ (Strachan et al., 2010; Strachan et al., 2011).

Tabela 4 – Fitotoxicidade (%) da cana-de-açúcar RB966928 cultivada no campo e submetida a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses. Iracemápolis - SP, 2018

herbicidas	dose (g i.a. ha ⁻¹)	15	30	60	90	120
		DAP ¹				
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	0 Ac ²	0 Ab	0 Ab	0 Ac	0 Ad
	324,88 + 86,25 + 20,13	2,50 Abc	2,50 Aab	3,75 Aa	5,00 Ab	2,50 Adc
	649,75 + 172,50 + 40,25	3,75 Aab	3,75 Aa	6,25 Aa	7,50 Aab	6,25 Abc
	1299,50 + 345,00 + 80,50	6,25 ABab	3,75 Ba	6,25 ABa	10,00 Aab	11,25 Aab
	2599,00 + 690,00 + 161,00	7,50 Ba	5,00 Ba	8,75 Ba	13,75 Aa	16,25 Aa
	CV (%) ³	22,11				
	$F_{\text{dose}} = 59,21^{**}$	$F_{\text{época}} = 14,09^{**}$			$F_{\text{época} \times \text{dose}} = 3,17^{**}$	
diuron	0	0 Ac	0 Ab	0 Ad	0 Ad	0 Ad
	324,88	0 Ac	0 Ab	0 Ad	0 Ad	0 Ad
	649,75	0 Bc	0 Bb	3,75 Ac	5,00 Ac	6,25 Ac
	1299,50	3,75 Cb	6,25 BCa	8,75 ABb	11,25 Ab	11,25 Ab
	2599,00	7,50 Ca	7,50 Ca	13,75 Ba	17,50 Ba	32,50 Aa
	CV (%)	17,07				
	$F_{\text{dose}} = 311,87^{**}$	$F_{\text{época}} = 69,48^{**}$			$F_{\text{época} \times \text{dose}} = 26,05^{**}$	
hexazinone	0	0 Aa	0 Aa	0 Ab	0 Ab	0 Ac
	86,25	1,25 Ba	2,50 Ba	2,50 Bab	5,00 ABa	8,75 Ab
	172,50	1,25 Ca	2,50 Ca	5,00 BCa	8,75 ABa	12,50 Aab
	345,00	2,50 Ca	3,75 Ca	7,50 BCa	11,25 Ba	18,75 Aa
	690,00	2,50 Ca	3,75 Ca	7,50 BCa	12,50 Ba	18,75 Aa
	CV (%)	26,06				
	$F_{\text{dose}} = 36,23^{**}$	$F_{\text{época}} = 45,03^{**}$			$F_{\text{época} \times \text{dose}} = 4,15^{**}$	
aminocyclopyrachlor	0	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ac
	20,13	0 Cb	0 Cb	3,75 Ba	6,25 ABa	8,75 Ab
	40,25	0 Cb	2,50 Cab	3,75 BCa	7,50 Ba	12,50 Aab
	80,50	1,25 Cab	3,75 BCa	5,00 Ba	7,50 ABa	13,75 Aab
	161,00	3,75 Ca	3,75 Ca	6,25 BCa	8,75 Ba	16,25 Aa
	CV (%)	21,32				
	$F_{\text{dose}} = 43,69^{**}$	$F_{\text{época}} = 67,91^{**}$			$F_{\text{época} \times \text{dose}} = 5,05^{**}$	

¹DAP – dias após o plantio, ²médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, ³CV – coeficiente de variação, ⁴**significativo a 1% de probabilidade.

Em geral, a associação do diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor aplicada no campo foi igualmente ou menos fitotóxica comparada aos herbicidas isolados aos 120 DAP ($\leq 16,25\%$) (Tabela 4). Sintomas visuais de fitotoxicidade de até 20% na cana-de-açúcar eram aceitos, desde que não influenciassem na produtividade e nas características tecnológicas ($^{\circ}$ Brix, Pol (%) caldo, Pol (%) cana, fibra (%) e pureza (%)) (Rolim e Christoffoleti, 1982; Velini et al., 1993). Entretanto, com mais informação a respeito das técnicas de controle de plantas daninhas, a adequação das cultivares de acordo com o ambiente de plantio e a seletividade de herbicidas em cana-de-açúcar, a fitotoxicidade aceita é inferior a 10%, sempre com o objetivo de diminuir esse valor para que não haja injúrias causadas por herbicidas em cana-de-açúcar.

Na análise do índice SPAD a interação entre os fatores dose do herbicida e data de avaliação não foram estatisticamente significativos para a associação diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor e para o diuron e o hexazinone isolados (Tabela 5). Para esses tratamentos apenas a época de aplicação apresentou diferença estatística.

De acordo com os valores médios, a aplicação de diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor, diuron e hexazinone apresentou decréscimo do índice SPAD a partir de 30 DAP. Faria et al. (2013) não observaram redução do índice SPAD da cana-de-açúcar RB867515 e SP81-3250 aos 90 dias após a aplicação (DAA) quando aplicado diuron (3200 g i.a. ha⁻¹) e diuron + hexazinone (1404 + 396 g i.a. ha⁻¹) em pré-emergência em cultivo convencional. Quando aplicado em pós-emergência tardia em cana-de-açúcar Azania et al. (2005) relataram que diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) afetaram o índice SPAD aos 30 DAA.

Houve interação entre os fatores dose e época para o aminocyclopyrachlor aplicado isolado (Tabela 5). Dentre as épocas, o índice SPAD foi maior aos 15 DAP e diminuiu a partir dos 30 DAP para as doses de 80,50 e 161,00 g i.a. ha⁻¹, contudo isto também foi observado para o controle.

Tabela 5 – Índice SPAD da cana-de-açúcar RB966928 cultivada no campo e submetida a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses. Iracemápolis - SP, 2018

herbicidas	dose (g i.a. ha ⁻¹)	15	30	60	90	120	média
		DAP ¹					
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	42,7	38,0	37,3	36,6	35,8	38,1
	324,88 + 86,25 + 20,13	41,8	37,4	36,4	35,3	35,4	37,2
	649,75 + 172,50 + 40,25	41,0	39,3	37,2	35,1	35,4	37,6
	1299,50 + 345,00 + 80,50	40,6	39,0	37,6	36,1	35,7	37,8
	2599,00 + 690,00 + 161,00	41,9	37,1	36,4	35,7	34,6	37,1
	média	41,6 A	38,1 B	37,0 BC	35,7 C	35,4 C	
	CV (%) ²	4,70					
		F _{dose} = 0,93 ^{ns}		F _{época} = 39,68**		F _{dose x época} = 0,56 ^{ns}	
Diuron	0	42,7	38,0	37,3	36,6	35,8	38,1
	324,88	42,3	39,9	36,8	34,6	35,6	37,7
	649,75	41,8	39,6	37,3	35,6	35,2	37,9
	1299,50	41,2	38,7	37,0	35,3	34,7	37,4
	2599,00	40,6	38,5	36,3	34,2	36,2	37,1
	média	41,7 A	38,7 B	36,9 C	31,2 D	35,6 CD	
	CV (%)	4,81					
		F _{dose} = 0,84 ^{ns}		F _{época} = 43,57**		F _{dose x época} = 0,50 ^{ns}	
hexazinone	0	42,7	38,0	37,3	36,6	35,8	38,1
	86,25	41,0	39,0	37,3	35,6	35,2	37,6
	172,50	41,9	38,3	37,0	35,6	36,8	37,9
	345,00	41,1	39,4	37,0	34,5	35,2	37,4
	690,00	38,9	37,4	36,6	35,9	33,9	36,5
	média	41,1 A	38,4 B	37,0 BC	35,6 C	35,4 C	
	CV (%)	5,52					
		F _{dose} = 1,62 ^{ns}		F _{época} = 25,65**		F _{dose x época} = 0,61 ^{ns}	
aminocyclopyrachlor	0	42,7 Aa ³	38,0 Bab	37,3 Ba	36,6 Ba	35,8 Ba	38,1
	20,13	39,7 ABb	37,6 Aab	37,4 ABa	35,1 Ba	32,2 Cb	36,9
	40,25	42,0 Aa	40,6 ABa	38,6 BCa	36,7 DCa	35,8 Da	38,9
	80,50	40,2 Aab	37,0 Bb	36,1 BCa	35,2 BCa	33,5 Cab	36,6
	161,00	41,3 Aa	38,3 Bab	37,1 BCa	35,8 BCa	34,6 Cab	37,5
	média	41,1	38,7	37,5	36,3	34,4	
	CV (%)	3,75					
		F _{dose} = 11,01**		F _{época} = 61,79**		F _{dose x época} = 2,27*	

¹DAP – dias após o plantio, ²CV – coeficiente de variação, *significativo a 5% de probabilidade, **significativo a 1% de probabilidade, ns – não significativo, ³médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 6 – Altura (cm) da cana-de-açúcar RB966928 cultivada no campo e submetida a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses. Iracemápolis - SP, 2018

herbicidas	dose (g i.a. ha ⁻¹)	15	30	60	90	120
		DAP ¹				
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	7,53 a ²	8,80	25,65	45,08	73,35
	324,88 + 86,25 + 20,13	7,03 ab	8,60	25,52	42,90	72,42
	649,75 + 172,50 + 40,25	6,75 b	8,28	25,65	39,70	71,53
	1299,50 + 345,00 + 80,50	6,78 b	8,07	25,00	42,23	71,63
	2599,00 + 690,00 + 161,00	6,80 b	8,20	25,10	42,35	71,68
	média	7,00	8,39	25,39	42,45	72,12
	CV (%) ³	5,27	8,83	11,56	12,46	6,20
	F _{calc}	2,97*	0,66 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,53 ^{ns}	0,12 ^{ns}
diuron	0	7,53	8,80	25,65	45,08	73,35 a
	324,88	7,50	8,80	24,73	40,70	73,47 a
	649,75	7,48	8,75	24,30	40,85	73,00 ab
	1299,50	7,40	8,65	24,98	41,55	73,33 a
	2599,00	7,10	8,80	22,70	37,90	66,72 b
	média	7,40	8,76	24,47	41,22	71,98
	CV (%)	11,11	8,39	8,18	9,28	4,65
	F _{calc}	0,18 ^{ns}	0,03 ^{ns}	1,22 ^{ns}	1,81 ^{ns}	3,09*
hexazinone	0	7,53	8,80	25,65	45,08	73,35 a
	86,25	7,53	8,60	25,45	43,15	73,08 a
	172,50	7,42	8,72	24,80	40,55	72,18 ab
	345,00	7,00	8,00	24,70	40,90	71,13 ab
	690,00	7,02	8,20	24,10	40,75	69,03 b
	média	7,30	8,47	24,94	42,09	71,75
	CV (%)	8,71	6,00	10,52	11,49	2,86
	F _{calc}	0,70 ^{ns}	1,88 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,67 ^{ns}	2,93*
aminocyclopyrachlor	0	7,53	8,80	25,65	45,08	73,35
	20,13	7,25	8,48	25,23	44,60	72,10
	40,25	7,43	8,32	24,28	44,08	70,68
	80,50	7,50	7,90	24,58	43,90	70,75
	161,00	7,15	7,88	24,42	42,88	70,80
	média	7,37	8,28	24,83	44,11	71,54
	CV (%)	8,91	6,67	10,8	12,39	7,20
	F _{calc}	0,25 ^{ns}	2,03 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,21 ^{ns}

¹DAP – dias após o plantio, ²médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, *significativo a 5% de probabilidade, ns – não significativo, ³CV – coeficiente de variação.

Ao avaliar a altura não foi observado efeito das diferentes doses do aminocyclopyrachlor isolado em nenhuma das avaliações (Tabela 6). No entanto, as MPBs de cana-de-açúcar cultivadas em solo com doses superiores a 649,75 + 172,50 + 40,25 g i.a. ha⁻¹ de diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor aos 15 DAP, e do diuron na dose de 2599,00 g i.a. ha⁻¹ e hexazinone na dose de 690,00 g i.a. ha⁻¹ aos 120 DAP, diferiram do controle (0 g i.a. ha⁻¹) apresentando menor altura. Essa informação pode ser relacionada aos dados de número de perfilhos (Tabela 7) e fitotoxicidade (Tabela 4) do diuron e do hexazinone.

Em aplicação de diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) Dias et al. (2017) não observaram efeito na altura das MPBs de cana-de-açúcar cultivares CTC7, CTC14 e RB966928 até os 63 DAP. Por outro lado, em MPB de cana de açúcar RB966928 Sabbag et al. (2017) relataram que na avaliação aos 60 DAA houve redução na altura quando a associação formulada diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) foi aplicada aos 3 DAP e nenhuma redução na altura na aplicação aos 10 DAP. Para o hexazinone (337,5 g i.a. ha⁻¹) isolado Azania et al. (2016) relataram que a aplicação em pós-plantio de MPB cultivar IACSP95-5000 aos 7 e 40 DAP não afetaram a altura das plantas.

Na contagem do número de perfilhos não houve diferença estatística em nenhuma das avaliações para a aplicação do diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor e aminocyclopyrachlor isolado (Tabela 7). O diuron (2599 g i.a. ha⁻¹) e o hexazinone (690 g i.a. ha⁻¹) apresentaram efeito na cana-de-açúcar aos 120 DAP, reduzindo o número de perfilhos comparado ao controle. Dias et al. (2017) em aplicação em pré-plantio de MPB comparou o efeito da aplicação de diuron + hexazinone sobre o número de perfilhos aos 28 e 42 DAA das cultivares CTC 7, CTC 14 e RB966928, e a RB966928 foi a única que não sofreu redução do número de perfilhos. A aplicação de diuron em pré (2500 g i.a. ha⁻¹) e pós-emergência (1250 g i.a. ha⁻¹) de cana-de-açúcar RB835089 em plantio convencional não afetou o número de perfilhos produzidos (Montório et al., 2005).

O número médio de perfilhos observados neste estudo não foi afetado, havendo um aumento de acordo com o crescimento e desenvolvimento da cana-de-açúcar, mesmo que estatisticamente não tenha sido comparado entre as épocas (Tabela 7). Essa é uma característica intrínseca da cultivar RB966928, classificada como alto perfilhamento (RIDESA, 2010).

Tabela 7 – Número médio de perfilhos da cana-de-açúcar RB966928 cultivada no campo e submetida a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses. Itacemópolis - SP, 2018

herbicidas	dose (g i.a. ha ⁻¹)	15	30	60	90	120
		DAP ¹				
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	1,7	6,1	8,6	11,1	12,9
	324,88 + 86,25 + 20,13	1,7	5,4	8,4	10,7	11,2
	649,75 + 172,50 + 40,25	1,5	5,2	8,2	10,2	11,3
	1299,50 + 345,00 + 80,50	1,6	5,1	8,0	10,3	11,9
	2599,00 + 690,00 + 161,00	1,6	5,0	8,0	10,2	11,2
	média	1,6	5,3	8,2	10,5	11,7
	CV (%) ²	12,20	7,92	8,95	12,85	8,10
F _{calc}		0,04 ^{ns}	0,76 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,32 ^{ns}	2,38 ^{ns}
diuron	0	1,7	6,1	8,6	11,1	12,9 a ³
	324,88	1,7	5,9	8,6	10,1	11,4 ab
	649,75	1,6	5,8	8,4	10,1	11,7 ab
	1299,50	2,4	5,7	8,0	10,1	11,5 ab
	2599,00	1,3	5,3	6,9	8,6	9,2 b
	média	1,7	5,7	8,1	10	11,3
	CV (%)	17,16	13,68	14,71	16,92	13,31
F _{calc}		0,67 ^{ns}	0,60 ^{ns}	1,38 ^{ns}	1,08 ^{ns}	3,14*
hexazinone	0	1,7	6,1	8,6	11,1	12,9 a
	86,25	2	6,1	8,3	10,2	11,8 ab
	172,50	2,2	5,7	8,7	11,6	11,9 ab
	345,00	1,8	5,9	8,9	12	11,6 ab
	690,00	2,1	5,2	7,9	10	10,6 b
	média	1,9	5,8	8,5	10,9	11,5
	CV (%)	13,55	7,97	11,24	8,14	7,84
F _{calc}		0,32 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,73 ^{ns}	0,85 ^{ns}	4,26*
aminocyclopyrachlor	0	1,7	6,1	8,6	11,1	12,9
	20,13	1,6	5,7	8,3	8,8	11,1
	40,25	1,6	5,7	8,4	8,8	11,3
	80,50	1,4	5,2	7,6	8,4	10,8
	161,00	1,6	5,4	7,7	7,7	10,8
	média	1,6	5,6	8,1	8,9	11,4
	CV (%)	7,88	12,99	8,01	8,60	13,07
F _{calc}		0,25 ^{ns}	0,80 ^{ns}	0,36 ^{ns}	2,10 ^{ns}	1,41 ^{ns}

¹DAP – dias após o plantio, ²CV – coeficiente de variação, ³médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, *significativo a 5% de probabilidade, ns – não significativo.

A avaliação da produtividade de cana-de-açúcar no sistema MPB é apresentada através de gráficos de regressão em curvas dose-resposta (Figuras 2-5) e dos parâmetros (a , k) das equações das curvas (Tabela 8). Na associação diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor o limite superior (a) da curva (Tabela 8) indica que dentre as doses utilizadas a maior produtividade estimada foi de 102,11 t ha⁻¹. Para os herbicidas aplicados de forma isolada diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor as produtividades máximas estimadas foram de 106,70, 104,51 e 97,27 t ha⁻¹, respectivamente (Figuras 3 a 5). Nota-se que o parâmetro k que indica a declividade da curva tem maior valor para o aminocyclopyrachlor (Figura 5) e menor valor para o diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor (Figura 2), isso indica que a variação de dose do aminocyclopyrachlor isolado impacta mais rapidamente a produtividade de cana-de-açúcar no sistema MPB comparado a associação dos herbicidas diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor.

Essa informação é comprovada pelo cálculo da redução de produtividade (RP) (Tabela 8). As doses dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados necessárias para reduzir a produtividade em 5, 10 e 15% são menores quando comparadas com as doses que compõem a associação dos três herbicidas. As doses do diuron, do hexazinone e do aminocyclopyrachlor são 3,77, 3,14 e 2,11 vezes maiores, respectivamente, quando associados em relação a aplicação isolada dos herbicidas. Essa informação pode ser relacionada com a fitotoxicidade avaliada no campo (Tabela 7), onde o diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor obtiveram notas iguais ou superiores aos herbicidas associados.

Simões et al. (2016) observaram que no plantio convencional a aplicação de diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) não reduziu a produtividade das cultivares CTC 4, CTC 9 e CTC 17, sendo que para a RB867515 houve aumento de produtividade comparado ao controle. Para a IACSP95-5000 Campos (2017) observou que a aplicação de diuron + hexazinone (702 + 198 g i.a. ha⁻¹) e diuron + hexazinone + s-metolachlor (702 + 198 + 2880 g i.a. ha⁻¹) não reduziram a produtividade quando aplicados em MPB-IAC, Plene PB e no plantio convencional de IACSP95-5000. Em plantio convencional Montório et al., (2005) relataram que a produtividade não diminuiu quando aplicado diuron isolado em pré (2500 g i.a. ha⁻¹) e pós-emergência (1250 g i.a. ha⁻¹) de cana-de-açúcar RB835089.

Tabela 8 – Parâmetros da regressão não-linear exponencial relativos a dose-reposta e doses estimadas para redução da produtividade da cana-de-açúcar RB966928 submetida a aplicação de diuron, hexazinone aminocyclopyrachlor isolados e associados. Iracemápolis - SP, 2018

parâmetros	diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ³	diuron	hexazinone	aminocyclopyrachlor
$a \pm s^1$	$102,11 \pm 1,93$	$106,70 \pm 2,24$	$104,51 \pm 2,53$	$97,27 \pm 2,52$
$k \pm s$	$2,19 \times 10^{-5} \pm 1,36 \times 10^{-6}$	$0,0003 \pm 7,67 \times 10^{-5}$	$0,0001 \pm 1,79 \times 10^{-5}$	$0,001 \pm 4,00 \times 10^{-4}$
RP ₅ ²	$1791,27 + 475,58 + 111,05$	474,95	151,16	52,41
RP ₁₀ (g i.a. ha ⁻¹)	$3679,42 + 976,88 + 228,10$	975,59	310,49	107,70
RP ₁₅	$7792,59 + 2068,92 + 482,63$	2066,20	657,58	228,00

¹s – desvio padrão, ²RP% – redução de produtividade em 5, 10 e 15%.

Figura 2 – Curva de dose-resposta da aplicação da associação diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor na produtividade da cana-de-açúcar RB966928. Iracemápolis - SP, 2018. *D = 1299,50 + 345,00 + 80,50 g i.a. ha⁻¹

Figura 3 – Curva de dose-resposta da aplicação do diuron na produtividade da cana-de-açúcar RB966928. Iracemápolis - SP, 2018. *D = 1299,50 g i.a. ha⁻¹

Figura 4 – Curva de dose-resposta da aplicação do hexazinone na produtividade da cana-de-açúcar RB966928. Iracemápolis - SP, 2018. *D = 345,00 g i.a. ha⁻¹

Figura 5 – Curva de dose-resposta da aplicação do aminocyclopyrachlor na produtividade da cana-de-açúcar RB966928. Iracemápolis - SP, 2018. *D = 80,50 g i.a. ha⁻¹

2.3.2 Experimento em casa de vegetação

As MPBs de cana-de-açúcar cultivadas em casa de vegetação em solo com aplicação de diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor sofreram injúrias nas doses de 1299,50 + 345,00 + 80,50 e 2599,00 + 690,00 + 161,00 g i.a. ha⁻¹ i.a. a partir dos 35 DAP (Tabela 9). Para a dose de 2599,00 + 690,00 + 161,00 g i.a. ha⁻¹ as injúrias foram mais acentuadas, aumentando até os 63 DAP, os sintomas observados foram clorose uniforme das folhas, aparecimento de estrias cloróticas e estrias de coloração avermelhada. Simões et al. (2016) relataram que a aplicação de diuron + hexazinone causou fitotoxicidade às cultivares CTC 4, CTC 9, CTC 17 e RB867515 proporcional a dose aplicada (585 + 165, 1170 + 330 e 2340 + 660 g i.a. ha⁻¹).

Quando aplicado diuron houve fitotoxicidade nas doses de 649,75, 1299,50 e 2599,00 g i.a. ha⁻¹ aos 35 DAP, havendo aumento da fitotoxicidade proporcional ao aumento da dose (Tabela 9). Para o fator época, aos 35 DAP foi observada fitotoxicidade na dose de 2599,00 g i.a. ha⁻¹. Na dose de 172,50 g i.a. ha⁻¹ o hexazinone causou leve fitotoxicidade apenas aos 35 DAP (3,75%), na dose de 345,00 g i.a. ha⁻¹ foi observada fitotoxicidade até os 42 DAP e na dose de 690,00 g i.a. ha⁻¹ em todas as épocas avaliadas, com leve aumento aos 35 DAP. Nota-se que a partir dos 49 DAP a cana-de-açúcar foi capaz de se recuperar das injúrias causadas pelo hexazinone. Todas as doses do aminocyclopyrachlor causaram leve fitotoxicidade aos 35 DAP (Tabela 9). Na dose de 161,00 g i.a. ha⁻¹ foi observada fitotoxicidade em todas as épocas avaliadas.

Nas análises de massa seca da parte aérea (MSPA) e de raiz (MSR) o diuron e o aminocyclopyrachlor isolados não apresentaram diferença para nenhuma das variáveis (Tabela 10). O diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor reduziram em 72 e 70% a MSPA e MSR, respectivamente, apenas na maior dose aplicada (2599,00 + 690,00 + 161,00 g i.a. ha⁻¹) quando comparada ao controle. O mesmo foi observado para o hexazinone que reduziu a MSR em 41% comparado ao controle, não havendo diferença para a MSPA.

Simões et al. (2016) em estudo com CTC 4, CTC 9, CTC 17 e RB867515 relataram que a massa seca da parte aérea reduziu com o aumento da dose da associação diuron + hexazinone (585 + 165, 1170 + 330 e 2340 + 660 g i.a. ha⁻¹), com redução mais acentuada para a maior dose. Sabbag et al. (2017) observaram que em pós-plantio a MSPA da cultivares RB867515 e RB855156 não foi afetada ao aplicar diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹), contudo a MSPA da RB966928 e RB975201 diminuiu. No trabalho de Dias et al. (2017) a

aplicação de diuron + hexazinone em pré-plantio de MPBs não afetou o acúmulo de MSPA e de MSR, no entanto ao comparar as cultivares a RB966928 teve um acúmulo de MSPA menor que a CTC 7 e CTC 14.

Tabela 9 – Fitotoxicidade (%) da cana-de-açúcar RB966928 cultivada em casa-de-vegetação e submetida a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em diferentes doses. Piracicaba - SP, 2018

dose (g i.a. ha ⁻¹)		21	28	35	42	49	56	63
		DAP ¹						
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	0 Ac ²	0 Ac	0 Ac	0 Ac	0 Ad	0 Ac	0 Ac
	324,88 + 86,25 + 20,13	0 Ac	0 Ac	2,50 Ac	2,50 Ac	2,50 Acd	0 Ac	0 Ac
	649,75 + 172,50 + 40,25	2,50 Abc	2,50 Abc	2,50 Ac	2,50 Ac	3,75 Ac	2,50 Ac	2,50 Ac
	1299,50 + 345,0 + 80,50	5,00 Cb	6,25 Cb	10,00 BCb	12,50 BCb	15,00 ABb	15,00 ABb	26,25 Ab
	2599,00 + 690,00 + 161,00	21,25 Ea	32,50 Da	45,00 BCa	36,25 CDa	52,50 Ba	55,00 Ba	70,00 Aa
	CV (%) ³	21,48						
		F _{dose} = 422,38** F _{época} = 18,20** F _{dose x época} = 8,88**						
diuron	0	0 Aa	0 Ac	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ab
	324,88	0 Aa	0 Ac	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ab
	649,75	0 Ba	2,50 ABbc	5,00 Aa	2,50 ABab	2,50 ABab	0 Bb	0 Bb
	1299,50	0 Ca	3,75 ABab	6,25 Aa	3,75 ABa	2,50 BCab	2,50 BCab	2,50 BCab
	2599,00	2,50 Ca	6,25 Ba	10,00 Aa	5,00 BCa	3,75 BCa	3,75 BCa	3,75 BCa
	CV (%)	29,51						
		F _{dose} = 51,53** F _{época} = 11,93** F _{dose x época} = 2,46**						
hexazinone	0	0 Ab	0 Ab	0 Ac	0 Ac	0 Ab	0 Ab	0 Ab
	86,25	0 Ab	0 Ab	0 Ac	0 Ac	0 Ab	0 Ab	0 Ab
	172,50	0 Bb	0 Bb	3,75 Ab	0 Bc	0 Bb	0 Bb	0 Bb
	345,00	2,50 Ba	2,50 Ba	5,00 Ab	2,50 Bb	0 Cb	0 Cb	0 Cb
	690,00	2,50 Ba	7,50 Ba	11,25 Aa	11,25 Aa	11,25 Aa	10,00 Aa	8,75 Aa
	CV (%)	22,73						
		F _{dose} = 314,17** F _{época} = 13,57** F _{dose x época} = 8,78**						
aminocyclopyrachlor	0	0 Ab	0 Ab	0 Ab	0 Ac	0 Ab	0 Ab	0 Ab
	20,13	2,50 ABab	2,50 ABab	5,00 Aa	2,50 ABbc	0 Bb	0 Bb	0 Bb
	40,25	2,50 BCab	5,00 ABa	7,50 Aa	3,75 Bab	0 Cb	0 Cb	0 Cb
	80,50	3,75 ABa	3,75 ABa	7,50 Aa	2,50 BCbc	2,50 BCb	2,50 BCab	0 Cb
	161,00	3,75 Ca	3,75 Ca	8,75 Aa	7,50 ABa	7,50 ABa	5,00 BCa	5,00 BCa
	CV (%)	26,71						
		F _{dose} = 48,93** F _{época} = 18,25** F _{dose x época} = 3,44**						

¹DAP – dias após o plantio, ²médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, ³CV – coeficiente de variação, **significativo a 1% de probabilidade.

Tabela 10 – Massa seca da parte aérea e das raízes da cana-de-açúcar RB966928 cultivadas em casa de vegetação e submetidas a aplicação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados. Piracicaba - SP, 2018

herbicidas	dose (g i.a. ha ⁻¹)	MSPA ¹	MSR ²
		g	
diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor ⁴	0	24,58 a ³	9,30 a
	324,88 + 86,25 + 20,13	18,30 ab	7,79 ab
	649,75 + 172,50 + 40,25	17,72 ab	8,48 ab
	1299,50 + 345,00 + 80,50	15,32 ab	6,03 ab
	2599,00 + 690,00 + 161,00	6,77 b	2,79 b
	média	16,54	6,88
	CV (%) ⁴	26,58	19,26
	F _{calc}	3,37*	4,04*
diuron	0	24,58	9,3
	324,88	21,61	8,32
	649,75	22,83	8,36
	1299,50	20,92	8,44
	2599,00	18,67	8,43
	média	21,72	8,57
	CV (%)	15,65	18,85
	F _{calc}	0,40 ^{ns}	0,26 ^{ns}
hexazinone	0	24,58	9,30 a
	86,25	22,64	8,73 ab
	172,50	24,73	8,68 ab
	345,00	24,2	8,99 ab
	690,00	18,25	5,48 b
	média	22,88	8,24
	CV (%)	15,51	19,24
	F _{calc}	0,57 ^{ns}	3,89*
aminocyclopyrachlor	0	24,58	9,3
	20,13	24,35	8,79
	40,25	22,28	8,77
	80,50	22,76	8,71
	161,00	17,74	6,54
	média	22,34	8,42
	CV (%)	15,82	11,68
	F _{calc}	0,57 ^{ns}	0,97 ^{ns}

¹MSPA – Massa seca da parte aérea, ²MSR – Massa seca de raiz, ³médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, ⁴CV – coeficiente de variação, *significativo a 5% de probabilidade, ns - não significativo.

De modo geral, no experimento em campo os herbicidas diuron e o hexazinone isolados, principalmente quando aplicados nas maiores doses, prejudicaram o desenvolvimento da cana em relação à altura (Tabela 5) e ao número de perfilhos (Tabela 6), já a associação dos herbicidas diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor não afetou esses parâmetros. Houve mais sintomas de fitotoxicidade nas maiores doses aplicadas (1299,50, 345,0, 80,50 e 2599,0, 690,0 e 161,0 g i.a. ha⁻¹) dos herbicidas tanto associados quanto isolados aos 90 e 120 DAP (Tabela 7). No experimento em casa de vegetação, a fitotoxicidade foi avaliada em um período menor e em datas diferentes quando comparado ao campo com o intuito de acompanhar o crescimento das MPBs, sendo observado que a fitotoxicidade foi menor para os herbicidas isolados e maior para os herbicidas associados (Tabela 9). Isso se deve as condições controladas da casa de vegetação, como irrigação constante, e ao espaço restrito do vaso para o sistema radicular se desenvolver, estando o herbicida o tempo todo em contato com as raízes da planta e contido no vaso. O índice SPAD não foi afetado por nenhum dos tratamentos aplicados (Tabela 4).

A associação dos herbicidas diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor foi mais seletiva à MPB de cana-de-açúcar RB966928, comparada aos herbicidas isolados, prejudicando menos a altura e o número de perfilhos e impactando menos a produtividade com a variação de dose. Por isso a avaliação dos sintomas visuais não deve ser o único fator a ser observado ao avaliar a seletividade de herbicidas, pois existem herbicidas que reduzem a produtividade da cultura sem ocasionar sintomas visuais, ou ainda os que permitem que a cultura expresse seu potencial produtivo mesmo causando injúrias à planta (Negrisoli et al., 2004).

De acordo com os resultados deste estudo pode-se afirmar que a associação de diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor na dose de 1299,50 + 345,00 + 80,50 g i.a. ha⁻¹ não causou fitotoxicidade à cana-de-açúcar. Outros estudos suportam esta afirmação, visto que a associação diuron + hexazinone (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹) é seletiva para a aplicação em MPBs de cana-de-açúcar (Dias et al., 2017; Sabbag et al., 2017) e até associados a um terceiro herbicida (Inoue et al., 2007; Sabbag et al., 2017; Campos, 2017). O aminocyclopyrachlor é um herbicida com potencial para o controle de plantas daninhas nos canaviais brasileiros e seu estudo isolado ou associado em diferentes doses é importante para conhecer sua eficácia e seletividade.

2.4 Conclusão

Os herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor associados foram seletivos a cultivar de cana-de-açúcar RB966928 quando aplicado em pré-plantio no sistema de mudas pré-brotadas até a dose de 1299,50 + 345,00 + 80,50 g i.a. ha⁻¹ em condições de campo. Em casa de vegetação os herbicidas diuron (649,75 g i.a. ha⁻¹), hexazinone (172,50 g i.a. ha⁻¹) e aminocyclopyrachlor (40,25 g i.a. ha⁻¹) isolados e associados foram seletivos em menores doses devido as condições de cultivo. Para o parâmetro produtividade a associação dos herbicidas causou menor impacto na produtividade comparado a aplicação dos herbicidas isolados.

Referências

- ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; MORAES, G.; LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- AZANIA, C.A.; BORGES, I.S.; AZANIA, A.P.; CARLIN, S.D.; VITORINO, R. Seletividade de herbicidas aplicados em pós-emergência sobre mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. In: 10º CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 2016, Ribeirão Preto. *Anais...* Ribeirão Preto: STAB, 2016. p. 249.
- AZANIA, C.A.M.; AZANIA, A.A.P.M.; VITORINO, R.; BORGES, I.S.; SILVA, T.P. MPB no canavial. *Revista Cultivar*, n. 185, p. 40-41, 2014.
- AZANIA, C.A.M.; ROLIM, J.C.; CASAGRANDE, A.A.; LAVORENTI, N.A.; AZANIA, A.A.P.M. Seletividade de herbicidas: II-aplicação de herbicidas em pós-emergência inicial e tardia da cana-de-açúcar na época das chuvas. *Planta Daninha*, v. 23, n. 4, p. 669-675, 2005.
- BARELA, J.F.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência da cultura da cana-de-açúcar (RB867515) tratada com nematicidas. *Planta Daninha*, v. 24, n. 2, p. 371-378, 2006.
- BIDOIA, M.A.P.; BIDOIA, M.A.P. Instalação, condução e colheita de experimentos. In: DINARDO-MIRANDA, L.L.; VASCONCELOS, A.C.M.; LANDELL, M.G.A. (Eds.). *Cana-de-açúcar*. Ribeirão Preto: Centro de Cana – Instituto Agrônomo, 2010. p. 821-338.

CAMPOS, B.F. Seletividade de herbicidas para mudas pré-brotadas IAC e Plene PB de cana-de-açúcar avaliadas por características fitotécnicas e marcadores isoenzimáticos. 2017. Dissertação (Mestrado em agricultura tropical e subtropical). Instituto Agronômico, Campinas.

CLEMENT, A.A.; LAMMEL, J.S.; BARBOSA, J.C. Controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) com hexazinone e suas misturas com diuron, em pré-emergência. Planta Daninha, v. 2, n. 2, p. 85-88, 1979.

CRUZ, L.S.P.; GURGEL, M.N.A. Efeitos de hexazinone e diuron, e suas misturas, no controle de capim-de-colchão (*Digitaria sanguinalis* (L.) Scop) em cana-de-açúcar (*Saccharum* spp). Planta Daninha, v. 6, n. 1, p. 15-20, 1983.

DIAS, J.L.C.S.; SILVA JUNIOR, A.C.; QUEIROZ, J.R.G.; MARTINS, D. Herbicides selectivity in pre-budded seedlings of sugarcane. Arquivos do Instituto Biológico, v.84, e0112015, 2017.

DUPONT. DPX-MAT28: herbicide. Technical Bulletin. Wilmington, 2009. Disponível em <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf>. Acessado em 21 ago 2018.

EDWARDS, R. The effects of DPX-KJM44 on native and non-native Colorado rangeland species. Proceeding Western Society Weed Science Abstracts, v. 61, n. 5, 2008.

EWRC - EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC – Committee of methods in Weed Research. Weed Research, Oxford, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

FAGLIARI, J.R.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J. Métodos de avaliação da seletividade de herbicidas para a cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.). Acta Scientiarum, v. 23, n. 5, p. 1229-1234, 2001.

FARIA, A.T.; SARAIVA, D.T.; PEREIRA, A.M.; ROCHA, P.R.R.; SILVA, A.A.; SILVA, D.V.; BENEVENUTE, S.S. Atividade fisiológica da cana-de-açúcar após a aplicação de herbicidas em pré-emergência. Revista Brasileira de Herbicidas, v. 12, n. 2, p. 171-178, 2013.

FLESSNER, M.L.; DUTE, R.R.; MCELROY, J.S. Anatomical response of St. Augustinegrass to aminocyclopyrachlor treatment. Weed science, v. 59, n. 2, p. 263-269, 2011.

GROSSMANN, K. Auxin herbicides: current status of mechanism and mode of action. *Pest Management Science*, v. 66, n. 2, p. 113-120, 2009.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; BRAZ, G.B.P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N.; OLIVEIRA NETO, A.M.; OLIVEIRA, J.R.; CONSTANTIN, J.; TAKANO, H.K. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. *Planta Daninha*, v. 32, n. 3, p. 609-617, 2014.

INOUE, M.H.; SANTIN, A.J.; DALLACORT, R.; POSSAMAI, A.S.; SANTANA, D.C. Performance de associações de herbicidas em cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 6, n. 2, p. 32-41, 2007.

LIU, L.C.; SHIMABUKURO, R.H.; NALEWAJA, J.D. Diuron metabolism in two sugarcane (*Saccharum officinarum*) cultivars. *Weed Science*, v. 26, n. 6, p. 642-646, 1978.

MILLHOLLON, R.W.; MATHERNE, R.J. Tolerance of sugarcane varieties to herbicides. *Weed Science*, v. 16, n. 3, p. 300-303, 1968.

MONTÓRIO, G.A.; CONSTANTIN, J.; VELINI, E.D.; MONTÓRIO, T. Seletividade de herbicidas sobre as características de produção da cana-de-açúcar utilizando-se duas testemunhas. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 4, n. 1, p. 146-155, 2005.

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 de cana-de-açúcar tratada com nematicidas. *Planta Daninha*, v. 22, n. 4, p. 567-575, 2004.

PEREZ, L.L. Seletividade de sulfentrazone e clomazone aplicados em pré-plantio de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar CTC 11. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área concentração Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

PPDB – PESTICIDE PROPERTIES DATABASE. Diuron, hexazinone, aminocyclopyrachlor. University of Hertfordshire, Reino Unido. Disponível em <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acessado em 10 ago 2018.

RIDESA - Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroalcooleiro. Catálogo nacional de variedades “RB” de cana-de-açúcar. 2010. Disponível em https://docs.wixstatic.com/ugd/097ffc_e328a69f7b78434088b21262cab3c75f.pdf. Acessado em 08 ago 2018.

RITZ, C.; KNISS, A.R.; STREIBIG, J.C. Research methods in weed science: statistics. *Weed Science*, v. 63, n. SP1, p. 166-187, 2015.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. 7ª ed. Londrina, PR, 2018. 764 p.

ROLIM, J.C.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Tolerância de variedades de cana-de-açúcar ao herbicida tebutiurum. Piracicaba: IAA-Planalsucar, p. 1-21, 1982.

ROLIM, J.C. Proposta de utilização da escala EWRC modificada em ensaios de campo com herbicidas. Araras: IAA/PLANALSUCAR. Coordenadoria Regional Sul, 1989. 3 p.

SABBAG, R.S.; MONQUERO, P.A.; HIRATA, A.C.S.; SANTOS, P.H.V. Crescimento inicial de mudas pré brotadas de cana-de-açúcar submetidas a aplicação de herbicidas. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 16, n. 1, p. 38-49, 2017.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos - SiBCS. 3ª ed. EMBRAPA, Brasília - DF, 2013. 353 p.

SILVA, G.S.; SILVA, A.F.M.; GIRALDELI, A.L.; GHIRARDELLO, G.A.; VICTORIA FILHO, R.; TOLEDO, R. E. B. Manejo de plantas daninhas no sistema de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 17, n. 1, p. 86-94, 2018.

SIMÕES, P.S.; CARBONARI, C.A.; NASCENTES, R.F.; STASIEVSKI, A.; VELINI, E.D. Selectivity of herbicides inhibitors of photosystem II for sugarcane cultivars. *Planta Daninha*, v. 34, n. 4, p. 803-814, 2016.

SOUZA, J.R.; PERECIN, D.; AZANIA, C.A.M.; SCHIAVETTO, A.R.; PIZZO, I V.; CANDIDO, L.S. Tolerância de cultivares de cana-de-açúcar a herbicidas aplicados em pós-emergência. *Bragantia*, v. 68, n. 4, p. 941-951, 2009.

STRACHAN, S.D.; CASINI, M.S.; HELDRETH, K.M.; SCOCAS, J.A.; NISSEN, S.J.; BUKUN, B.; LINDENMAYER, R.B.; SHANER, D.L.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Vapor movement of synthetic auxin herbicide: aminocyclopyrachlor, aminocyclopyrachlor-methyl ester, dicamba and aminopyralid. *Weed Science*, v. 58, n. 2, p. 103-108, 2010.

STRACHAN, S.D.; NANITA, S.C.; RUGGIERO, M.; CASINI, M.S.; HELDRETH, K.M.; HAGEMAN, L.H.; FLANIGAN, H.A.; FERRY, N.M.; PENTZ, A.M. Correlation of chemical analysis of residual levels of aminocyclopyrachlor in soil to biological responses of alfalfa, cotton, soybean, and sunflower. *Weed Technology*, v. 25, n. 2, p. 239-244, 2011.

TORRES, L.G.; FERREIRA, E.A.; ROCHA, P.R.R.; FARIA, A.T.; GONÇALVES, V.A.; GALON, L.; SILVA, A.F.; SILVA, A.A. Alterações nas características fisiológicas de Cultivares de cana-de-açúcar submetida à aplicação de herbicidas. *Planta Daninha*, v. 30, n. 3, p. 581-587, 2012.

VASSIOS, J.D.; DOUGLASS, C.; BRIDGES, M.; LINDENMAYER, B.; NISSEN, S. Native grass tolerance to aminopyralid and DPX-KJM44. *Proceeding Weed Science Society of America Abstracts*, v. 49, n. 153, 2009. p.153.

VELINI, E.D.; FREDERICO, L.A.; MORELLI, J.L.; KOJIMA, K. Avaliação dos efeitos do herbicida clomazone, aplicado em pós-emergência, sobre o crescimento e produtividade de soqueiras de nove cultivares de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 1993, Águas de São Pedro. *Anais...* Águas de São Pedro: STAB, 1993. p. 125-128.

VICTORIA FILHO, R.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. *Visão Agrícola*, n. 1, p. 32-37, 2004.

3 LIXIVIAÇÃO DE DIURON, HEXAZINONE E AMINOCYCLOPYRACHLOR APLICADOS ISOLADOS E ASSOCIADOS EM SOLO ARGILOSO

Resumo

A lixiviação de herbicidas pode causar fitotoxicidade às culturas agrícolas ao serem absorvidos pelo sistema radicular, caso não sejam seletivos. O objetivo foi estudar a lixiviação do diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados quando aplicados em condições de campo em solo argiloso, na cultura da cana-de-açúcar. O trabalho foi composto de duas etapas, a primeira etapa ocorreu em campo, onde os herbicidas foram aplicados isolados e associados em área de produção de cana-de-açúcar em sistema de mudas pré-brotadas. Amostras de solo foram coletadas aos 30, 60 e 90 dias após a aplicação, nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30 cm, secas a temperatura ambiente, peneiradas e armazenadas a -20 °C. A segunda parte do trabalho ocorreu em laboratório, onde as amostras de solo foram analisadas por LC/MS/MS para a determinação da concentração dos herbicidas presentes nas diferentes camadas do perfil do solo em cada época de coleta. Foram pesadas amostras de 20 g em duplicata em tubos de teflon e passaram por duplo processo de extração sólido-líquido, agitadas, centrifugadas, concentradas e filtradas. Amostras de 1 mL foram colocadas em vials e analisadas em cromatógrafo líquido acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo. A associação do diuron ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor minimizou a lixiviação do herbicida ficando mais retido de 0-10 cm em todas as avaliações. O hexazinone isolado ou associado lixiviou não havendo diferença entre os modos de aplicação. O aminocyclopyrachlor isolado ou associado lixiviou, com maior concentração na camada de 20-30 cm aos 90 DAA. A aplicação associada dos herbicidas não impediu o movimento descendente no perfil do solo, mas diminuiu a intensidade da lixiviação no tempo.

Palavras-chave: Pré-emergência; Herbicida no solo; LC/MS/MS; Cromatografia líquida; Ácido pirimidinocarboxílico

Abstract

Herbicide leaching can cause phytotoxicity to agricultural crops by being absorbed by the root system if they are not selective. The aim was to study the leaching of diuron, hexazinone and aminocyclopyrachlor isolated and associated when applied under field conditions in clayey soil, in the sugarcane crop. The work was composed of two stages, the first stage occurred in the field, where the herbicides were applied isolated and associated in area of sugarcane production in a system of pre-sprouted seedlings. Soil samples were collected at 30, 60 and 90 days after application, at 0-10, 10-20 and 20-30 cm depths, dried at natural temperature, sieved and stored at -20 °C. The second stage was carried out in a laboratory, where the soil samples were analyzed by LC/MS/MS to determine the concentration of the herbicides present at the different layers of the soil profile in each season. Samples with 20 g were weighed in duplicate in teflon tubes and occurred a double process solid-liquid extraction, shaken, centrifuged, concentrated and filtered. Samples of 1 mL were placed in vials and analyzed in a liquid chromatograph coupled to a mass spectrometer triple quadrupole. The association of diuron to hexazinone and to aminocyclopyrachlor minimized the leaching of the herbicide retaining more in the 0-10 cm soil layer in all evaluations. The isolated or associated hexazinone leached with no difference between the modes of application. The isolated or associated aminocyclopyrachlor leached, with a higher

concentration in the 20-30 cm soil layer at 90 DAA. The associated application of the herbicides did not prevent the downward movement in the soil profile but decreased the intensity of the leaching in the time.

Keywords: Pre-emergence; Soil herbicide; LC/MS/MS; Liquid chromatography; Pirimidinecarboxylic acid

3.1 Introdução

Os herbicidas aplicados em pré-emergência são muito eficazes no controle de plantas daninhas, principalmente em culturas que permanecem extenso período no campo, como culturas perenes, espécies florestais e cana-de-açúcar. Sendo uma eficiente ferramenta de controle durante o período crítico de competição, devido ao seu efeito residual (Inoue et al., 2012) e para o manejo de plantas daninhas resistentes (Claus et al., 2008; Turner et al., 2009). A associação de herbicidas tem sido uma prática que visa aumentar o espectro de controle das plantas daninhas em diferentes épocas do ano, aliando o período residual de cada molécula com suas características físico-químicas.

As diferentes características de cada herbicida influenciam no potencial de lixiviação, permitindo que estes permaneçam em uma faixa mais profunda da camada do solo e não apenas superficialmente, controlando as plantas daninhas que germinam em profundidade (Blanco, 2003). Outro benefício da associação de herbicidas é a otimização da aplicação, por fazer menor número de pulverizações e atingir maior período de controle. Quando feita a associação entre hexazinone e diuron ocorre um incremento no controle do diuron, tendo este uma maior eficiência sobre as eudicotiledôneas, e o hexazinone o controle das monocotiledôneas (Kruse et al., 2000). Na associação tripla entre o diuron, o hexazinone e o aminocyclopyrachlor, o aminocyclopyrachlor é um herbicida que também tem foco no controle de eudicotiledôneas (Guerra et al., 2013), contudo aliado ao hexazinone é possível fazer o controle do banco de sementes numa profundidade maior que o diuron, além das características de solubilidade, proporcionando controle de plantas daninhas em época seca e semiseca.

O período residual e a disponibilidade dos herbicidas na solução do solo são regulados por fatores como sorção, degradação e ou transformação biológica e lixiviação, influenciando dessa forma a persistência do herbicida no solo (Inoue et al., 2011). A lixiviação é um processo de transporte vertical do herbicida (Gebler e Spadoto, 2008) que pode auxiliar no controle de plantas daninhas. No entanto, pode perder a eficácia de controle por não atingir o alvo levando o herbicida para fora de seu local de ação (Regitano et al., 2002; Garcia et al., 2012). O transporte no perfil do solo pode fazer com que o herbicida atinja o sistema radicular

da cultura, seja absorvido, ocorrendo a perda da seletividade (Silva et al., 2018). As culturas que são implantadas através de mudas e as que possuem o sistema radicular próximo a superfície são mais suscetíveis aos impactos da lixiviação de herbicidas.

O potencial de lixiviação está relacionado as características físico-químicas do solo e do herbicida, seja ele iônico (básico ou ácido) ou não-iônico (neutro) (Inoue et al., 2003). Herbicidas não iônicos e bases fracas são influenciados pelo teor de carbono orgânico do solo e os herbicidas ácidos fracos pelo pH e textura do solo (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Silva et al., 2014). O diuron e o hexazinone são herbicidas não-iônicos e o aminocyclopyrachlor é ácido fraco. O diuron é um herbicida inibidor do fotossistema II, possui baixa solubilidade em água ($S_w = 42,0 \text{ mg L}^{-1}$), é muito lipofílico ($K_{ow} = 589$), sorção moderada ($K_{oc} = 480 \text{ mL g}^{-1}$) e tempo de meia vida ($T_{1/2}$) em torno de 90 dias. O hexazinone tem como mecanismo de ação a inibição do fotossistema II, é altamente solúvel em água ($S_w = 33000 \text{ mg L}^{-1}$), baixa sorção ($K_{oc} = 54,0 \text{ mL g}^{-1}$) e $T_{1/2}$ de aproximadamente 90 dias. O aminocyclopyrachlor é pertencente ao grupo químico ácido pirimidinocarboxílico e é um mimetizador de auxinas, é muito solúvel em água ($S_w = 4200 \text{ mg L}^{-1}$), $pK_a = 4,65$, baixa sorção ($K_{oc} = 28,0 \text{ mL g}^{-1}$) e $T_{1/2}$ variando de 37 a 128 dias, de acordo com as condições do ambiente (Rodrigues e Almeida, 2018; PPDB, 2018).

A aplicação de herbicidas com moléculas associadas em formulação pode fazer com que cada molécula tenha uma dinâmica no solo diferente comparado a aplicação isolada, de modo que a mobilidade dos herbicidas no solo seja variável, tendo cada herbicida um transporte característico no perfil do solo. Garcia et al. (2012) estudando diuron, hexazinone e sulfometuron isolados e associados, relataram que o diuron e o sulfometuron não apresentaram tendência de lixiviação nos solos arenoso e argiloso, e o hexazinone e a associação das três moléculas apresentaram potencial de lixiviação no solo arenoso. Também com esta associação de herbicidas, Inoue et al. (2016) relataram que em solo argiloso a lixiviação ocorreu em menor profundidade (15 cm) comparado ao solo arenoso (30 cm), mesmo nas maiores precipitações simuladas.

Em estudo de lixiviação com o aminocyclopyrachlor Guerra et al. (2016) relataram que a lixiviação do herbicida aumentou quando a precipitação simulada passou de 30 para 60 mm. Resultados semelhantes foram relatados, havendo maior lixiviação quando aplicado aminocyclopyrachlor em solo franco-argiloarenoso (23% de argila) comparado ao solo muito argiloso (73% de argila), sendo a lixiviação intensificada quando simulada uma precipitação de 60 mm (Guerra et al., 2016). Francisco et al. (2017) em condições de laboratório detectaram o aminocyclopyrachlor em todas as camadas (0-30 cm) dos três solos estudados

(13,8, 40,4 e 74,1% de argila), classificando-o como potencialmente lixiviável por apresentar baixa sorção e alta dessorção. Oliveira Jr et al. (2013) ao estudar o aminocyclopyrachlor em solos norte-americanos (19, 23 e 60 % de argila) relataram que o herbicida é potencialmente lixiviável se o $T_{1/2}$ for maior que 12,7 dias.

Estudos com a associação de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor são escassos, sendo fonte de informação para o conhecimento da dinâmica destas moléculas quando associadas. Dessa forma, o objetivo foi estudar a lixiviação do diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados quando aplicados em condições de campo em solo argiloso, na cultura da cana-de-açúcar.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Campo

O experimento foi realizado no município de Iracemápolis, São Paulo, (22°33'09,7" S 47°30'09,0" O) em área de produção de cana-de-açúcar no período de fevereiro de 2016 a fevereiro de 2017. De acordo com os dados climáticos, a temperatura média para o período do experimento foi de 22,7 °C e a pluviosidade acumulada de 1867,0 mm (Figura 1). A classificação climática de Köppen é Cwa com clima temperado úmido, inverno seco e verão quente (Alvares et al., 2013).

Figura 1 – Temperatura e precipitação pluvial no período de fevereiro de 2016 a fevereiro de 2017. Iracemápolis - SP, 2018. (Fonte: Usina Iracema e Agritempo)

O solo da área experimental foi classificado como Latossolo Vermelho eutrófico (Santos et al., 2013), de textura argilosa. As análises química e física do solo são apresentadas em três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm) de acordo com o trabalho realizado (Tabela 1).

Tabela 1 – Análises química e física do solo da área do experimento em diferentes profundidades. Iracemápolis - SP, 2018

profundidade	P	K	Ca	Mg	pH	MO ¹	H+Al	SB ²	CTC ³	V ⁴
Cm	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³				g dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³			%
0 - 10	66,0	2,3	34,0	20,0	5,3	32,0	28,0	56,3	84,3	67,0
10 - 20	58,0	1,6	14,0	7,0	4,5	24,0	42,0	22,6	64,6	35,0
20 - 30	47,0	1,8	19,0	10,0	4,6	32,0	31,0	30,8	61,8	50,0
	areia		silte		argila		textura			
			g kg ⁻¹							
0 - 10	491,0		77,0		432,0					
10 - 20	480,0		63,0		457,0		argiloso			
20 - 30	474,0		46,0		481,0					

pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, P extraído em resina. ¹MO – matéria orgânica, ²SB – soma de bases, ³CTC – capacidade de troca de cátions, ⁴V – saturação por bases.

3.2.2 Aplicação e plantio

Não houve cultivo mecânico para o preparo da área, sendo realizado o cultivo mínimo. O sulcador adaptado preparou apenas a linha de plantio, adicionando o composto orgânico contendo 50% de torta de filtro (P) e 50% de raspa de chaminé (K) na profundidade entre 35 e 40 cm. Após a adição do composto orgânico, foi realizada a aplicação dos tratamentos com pulverizador costal pressurizado com CO₂ a 200 kPa, equipado com barra de 6 bicos espaçados de 50 cm, com pontas de pulverização tipo leque TT11002, a uma altura de 50 cm em relação ao alvo e volume de calda de aproximadamente 200 L ha⁻¹.

O plantio das MPBs de cana-de-açúcar cultivar RB966928 foi realizado mecanicamente, com plantadora de duas linhas semimecanizada, três dias após a aplicação dos herbicidas. As parcelas tinham a dimensão de 8 m de comprimento por 9 m de largura, constituídas de 6 linhas de MPBs, com espaçamento entre linhas de 1,5 m e entre plantas de 0,7 m. A área útil da parcela considerada foi de 4 linhas de cana com 5 m de comprimento cada, totalizando 30 m².

3.2.3 Delineamento e avaliações

O experimento foi realizado em delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições. Os tratamentos foram arranjados em esquema fatorial 5x3, sendo o primeiro fator

correspondente aos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados, mais o controle isento da aplicação de herbicidas (Tabela 2), e o segundo fator correspondente as 3 profundidades do solo analisadas, 0-10, 10-20 e 20-30 cm.

Tabela 2 – Herbicidas isolados e associados aplicados no experimento e suas respectivas doses. Iracemápolis - SP, 2018

produto comercial	ingrediente ativo (i.a.)	dose (g i.a. ha ⁻¹)
controle	-	0
DPX-RYR68 ¹	diuron + hexazinone + aminocyclopyrachlor	1299,50 + 345,00 + 80,50
Karmex [®] 500	diuron	1299,50
Broker [®] 750 WG	hexazinone	345,00
DPX-MAT28 ¹	aminocyclopyrachlor	80,50

¹RET – Registro especial temporário.

As coletas de solo foram realizadas aos 30, 60 e 90 dias após a aplicação (DAA) dos tratamentos no campo. As coletas eram feitas alternadamente nas duas linhas centrais, no espaço entre plantas, com trado tipo holandês. Retirava-se de cada parcela uma amostra de cada profundidade, totalizando três amostras por parcela. As amostras foram levadas para o laboratório, secas a sombra em temperatura ambiente, posteriormente peneiradas em peneiras de 2 mm, acondicionadas em sacos plásticos em amostras de aproximadamente 200g e armazenadas em freezer a -20 °C para posterior análise cromatográfica.

3.2.4 Laboratório

As análises laboratoriais para quantificação das moléculas de herbicidas nos solos coletados no experimento de campo foram realizadas no Laboratório de Ecotoxicologia, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP).

3.2.5 Padrões analíticos e reagentes

A partir do padrão analítico de cada um dos herbicidas, diuron (99,5% de pureza, Chem Service, EUA), hexazinone (99,9% de pureza, Sigma-Aldrich, Alemanha) e aminocyclopyrachlor (99,5% de pureza, Spectracer, EUA), foram preparadas separadamente três amostras padrão com concentração de 50 µg mL⁻¹ em acetonitrila (ACN) 99,9% grau HPLC (J.T. Baker, EUA) e estocadas sob refrigeração a -20 °C. A partir das amostras padrão, foram preparadas quatro soluções estoque com concentração de 5 µg mL⁻¹ de cada uma das

moléculas herbicidas (diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor) e uma amostra composta da mistura das três moléculas.

A curva de calibração foi feita a partir de cada uma das três soluções estoque, nas concentrações de 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03 e 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os tempos de retenção de cada molécula estão na tabela 4. E as curvas de separação de cada herbicida a partir da amostra composta estão na figura 2.

Figura 2 – Cromatograma de separação das moléculas de diuron (12,21 min), hexazinone (11,37 min) e aminocyclopyrachlor (6,13 min) e os respectivos tempos de retenção. Piracicaba - SP, 2018. (Fonte: Agilent Mass Hunter versão B.04.00).

As fortificações foram feitas no solo sem aplicação de herbicida, coletados na mesma área em que foi realizado o experimento de campo e previamente avaliado a ausência de moléculas herbicidas. Os níveis de fortificação variaram de 0,05 a 0,0125 mg kg^{-1} de solo,

com todas as leituras estando de acordo com as concentrações limites das curvas de calibração.

O limite de quantificação (LOQ) e o limite de detecção (LOD) foram estimados com base na injeção de soluções na concentração de $0,001 \mu\text{g mL}^{-1}$ e expressas como um e vinte vezes a relação sinal/ruído (S/N), respectivamente, do íon de quantificação.

3.2.6 Extração

As amostras de solo contendo as moléculas dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor, coletadas no campo foram extraídas utilizando-se duas soluções extratoras. A solução extratora A era composta de uma proporção 80:20 (ACN:H₂O + 0,02% de ácido fórmico) e a solução extratora B era composta de uma proporção 70:30 (ACN:H₂O + 0,15 M de acetato de amônio).

Amostras de 20 g de solo foram pesadas em tubos de teflon (50 mL) em duplicatas e procederam-se as extrações. Na primeira extração, adicionou-se 20 mL da solução extratora A e as amostras foram agitadas por 20 min a 200 rpm em mesa agitadora horizontal (Tecnal TE-140, Brasil), colocadas em banho de ultrassom por 20 min (Branson 2510, EUA), centrifugadas por 10 min a 7000 rpm e 4 °C (Hitachi CF 16RXII, Japão) e retirado o sobrenadante e colocados em tubos de ensaio. Nas mesmas amostras, realizaram-se a segunda extração, adicionando 20 mL da solução extratora B e repetindo as mesmas etapas da primeira extração.

Os tubos de ensaio contendo os extratos foram colocados em evaporador de nitrogênio em banho maria a 45 °C (Caliper TurboVap LV, EUA) até concentrar a solução em volume de aproximadamente 2,5 mL. Posteriormente, o extrato foi eluído a 5 mL com acetonitrila em proveta graduada, agitado em agitador de tubos (Phoenix AP-56, Brasil), filtrado em filtro PTFE 0,2 μm (Agilent Technologies, China) acoplados em seringas. De cada amostra após a filtração foi pipetado 1 mL e adicionado em vial, que posteriormente foram levados ao evaporador de nitrogênio em banho maria a 45 °C até secagem completa. Foi adicionado 1 mL de fase móvel 1:9 (ACN:H₂O + 0,1% de ácido fórmico) nas amostras e então analisadas em LC/MS/MS.

3.2.7 Parâmetros do LC/MS/MS

As análises foram realizadas utilizando sistema LC-ESI-MS/MS cromatógrafo líquido Agilent série 1200 (Agilent Technologies, EUA) equipado com bomba binária G1312A e injetor automático G1329A. A coluna cromatográfica utilizada foi Agilent Zorbax Eclipse

Plus C18 (4,6 x 100 mm x 3,5 μm) (Agilent Technologies, EUA). Foi utilizado um gradiente de fases móveis (Tabela 3), sendo a fase móvel A constituída de metanol e 0,1% de ácido fórmico e a fase móvel B constituída de água ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA) e 0,1% de ácido fórmico. O tempo de corrida para cada amostra foi de 16 minutos, com pós tempo de corrida de 2 minutos. O fluxo permaneceu constante a 0,5 mL min⁻¹, a temperatura da coluna foi de 35 °C e o volume de injeção foi de 15 μL .

Tabela 3 – Gradiente de fluxo das fases móveis usado para quantificação dos analitos. Piracicaba - SP, 2018

tempo (min)	fluxo (mL min ⁻¹)	fase móvel A (%) ¹	fase móvel B (%) ²
0	0,5	10	90
3	0,5	70	30
8	0,5	95	5
12	0,5	10	90
14,5	0,5	10	90

¹Fase móvel A - metanol + 0,1% de ácido fórmico, ²Fase móvel B - água ultrapura + 0,1% de ácido fórmico.

O detector do equipamento era um espectrômetro de massas Triplo Quadrupolo 6410. Os parâmetros do modo de ionização ESI positivo foram fluxo do gás (N₂ 99,9%) 11 L min⁻¹, temperatura do gás 350 °C, pressão do nebulizador de 344 kPa e voltagem do capilar de 3500 V. Para a seleção da energia de colisão, energia de fragmentação, íon precursor e íon produto (Tabela 4) foram injetados 15 μL da solução padrão contendo uma mistura de diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor na concentração de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada herbicida em acetonitrila.

Tabela 4 – Parâmetros de aquisição usados para quantificação dos analitos durante a validação do método no espectrômetro de massas. Piracicaba - SP, 2018

herbicida	íon precursor	íon produto	Dwell	EF (V) ¹	EC (V) ²	polaridade	TR (min) ³
diuron	233	46/72	200	50	16/20	+	12,21
hexazinone	253,2	71/171,1	200	50	36/12	+	11,37
aminocyclopyrachlor	214	68/101	200	50	35/40	+	6,13

¹EF – energia de fragmentação em volts, ²EC – energia de colisão em volts, ³TR – tempo de retenção em minutos.

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância pelo teste t ($p \leq 0,05$) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, representados em gráficos de barra de acordo com cada época de coleta. O software utilizado no LC/MS/MS para aquisição dos dados foi Agilent Mass Hunter versão B.04.00 (Agilent Technologies, EUA), o software

estatístico foi o Sisvar versão 5.6 (Daniel Furtado Ferreira – DEX/UFLA, Brasil) e o software gráfico foi o SigmaPlot versão 12.0 (Systat Software, EUA).

3.3 Resultados e discussão

Na avaliação aos 30 DAA o diuron associado ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor foi detectado em maior concentração na camada de 0-10 cm, a mesma dinâmica foi observada para o diuron aplicado isolado (Figura 3). Na camada de 0-10 cm o diuron associado em formulação ficou retido em maior concentração ($63,77 \mu\text{g kg}^{-1}$) comparado ao diuron isolado ($53,10 \mu\text{g kg}^{-1}$).

O hexazinone aplicado tanto associado quanto isolado teve a mesma dinâmica no perfil do solo com maior concentração na camada de 0-10 cm e menor concentração na camada de 20-30 cm (Figura 3). Estatisticamente o hexazinone associado ou isolado aos 30 DAA não apresentou diferença para as mesmas camadas do solo. Contudo, ao observar as concentrações na camada de 0-10 cm o hexazinone associado ($14,79 \mu\text{g kg}^{-1}$) ficou mais retido comparado ao herbicida isolado ($10,15 \mu\text{g kg}^{-1}$). Aos 30 DAA as concentrações do aminocyclopyrachlor foram maiores na camada de 0-10 cm tanto na aplicação associada ($2,73 \mu\text{g kg}^{-1}$) quanto isolada ($1,68 \mu\text{g kg}^{-1}$), não diferindo estatisticamente na comparação entre as camadas do solo.

Em estudo com lixiviação de diuron ($1330 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) isolado em lisímetros Imache et al. (2008) relataram que o diuron lixiviou na camada de 0-20 cm em solo areno-argiloso. Garcia et al. (2012) observaram que a lixiviação de diuron isolado ($1386,9 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) não ultrapassou 10 cm no perfil dos solos argiloso e arenoso estudados, sendo que no solo argiloso ao simular precipitação de 40 mm não aumentou a lixiviação, mas aumentou a disponibilidade do diuron elevando controle de 20 para 55% do bioindicador *Ipomoea triloba*. No mesmo trabalho os autores também relataram que o hexazinone isolado ($391 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) lixiviou até 10 cm no perfil do solo argiloso independente da precipitação e que aos 30 dias após a semeadura (DAS) de *I. triloba* o herbicida lixiviou até 30 cm após precipitação de 40 mm, obtendo 80% de controle do bioindicador. Ao estudar a lixiviação do aminocyclopyrachlor em solos contrastantes Francisco et al. (2017) relataram que 69% do herbicida aplicado em solo argiloso (74,1% de argila) foi detectado na camada 0-5 cm.

Figura 3 – Concentrações dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em formulação de acordo com cada profundidade de coleta aos 30 DAA. Piracicaba - SP, 2018.

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre as profundidades do mesmo herbicida e maiúsculas comparando a mesma profundidade entre os mesmos herbicidas isolados e associados não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O diuron aos 60 DAA foi detectado em maior concentração na camada de 0-10 cm tanto isolado quanto associado, não diferindo nas camadas de 10-20 e 20-30 cm (Figura 4). Ao aplicar o diuron associado ($51,85 \mu\text{g kg}^{-1}$) ficou mais retido na camada de 0-10 cm comparado a aplicação do herbicida isolado ($28,44 \mu\text{g kg}^{-1}$). O hexazinone isolado e associado aos 60 DAA não diferiu estatisticamente entre as camadas do perfil do solo (0-30 cm). Ao analisar as concentrações do hexazinone aos 60 DAA na camada de 20-30 cm tanto isolado ($3,46 \mu\text{g kg}^{-1}$) quanto associado ($4,14 \mu\text{g kg}^{-1}$) foram maiores em comparação a avaliação aos 30 DAA, $0,85$ e $1,92 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, observando o potencial de lixiviação do herbicida.

Guerra et al. (2016) realizaram estudo com duas associações de diuron + hexazinone, sendo uma delas com maior teor de hexazinone ($1106 + 134$ e $936 + 264 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e observaram que ao simular precipitação de 60 mm a associação de herbicidas com maior teor de hexazinone atingiu 20 cm de profundidade e teve o mesmo controle que o hexazinone aplicado isolado.

O aminocyclopyrachlor aos 60 DAA não diferiu estatisticamente em profundidade e nem na comparação ao modo de aplicação (Figura 4). No entanto, é importante observar a diferença em concentração do herbicida associado que ficou mais retido na camada de 0-10 cm ($1,21 \mu\text{g kg}^{-1}$) e em menor concentração na camada de 10-20 cm ($0,33 \mu\text{g kg}^{-1}$). Na aplicação isolada o aminocyclopyrachlor foi detectado na concentração de $0,62 \mu\text{g kg}^{-1}$ de 0-10 cm e $0,64 \mu\text{g kg}^{-1}$ na camada de 10-20 cm. Observa-se que o aminocyclopyrachlor associado ao diuron e ao hexazinone ficou mais retido na camada de 0-10 cm. Já quando aplicado isoladamente apresenta maior potencial de lixiviação entre 0-20 cm aos 60 DAA.

Diversos estudos apresentam o potencial de lixiviação do aminocyclopyrachlor isolado em diferentes tipos de solo (Oliveira Jr. et al., 2013; Hall et al., 2015; Francisco et al., 2017; Silva et al., 2018). Quando simulado precipitação de 60 mm Guerra et al. (2016) relataram que o aminocyclopyrachlor isolado lixiviou até 25 cm nos solos argiloso e arenoso estudados. Silva et al. (2018) relataram a lixiviação do aminocyclopyrachlor isolado até a camada de 25-30 cm sob precipitação de 200 mm.

Figura 4 – Concentrações dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em formulação de acordo com cada profundidade de coleta aos 60 DAA. Piracicaba - SP, 2018.

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre as profundidades do mesmo herbicida e maiúsculas comparando a mesma profundidade entre os mesmos herbicidas isolados e associados não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Aos 90 DAA o diuron também ficou mais retido na camada de 0-10 cm (Tabela 5) quando aplicado associado. O diuron isolado ficou distribuído entre as camadas de 0-10 ($16,39 \mu\text{g kg}^{-1}$) e 10-20 cm ($14,09 \mu\text{g kg}^{-1}$). Na camada de 0-10 cm o diuron associado ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor ficou mais retido ($49,95 \mu\text{g kg}^{-1}$) comparado a aplicação isolada ($16,39 \mu\text{g kg}^{-1}$) na mesma camada.

O hexazinone foi detectado em maior concentração aos 90 DAA na camada de 0-10 cm ao ser aplicado associado. Quando aplicado isolado, o hexazinone ficou distribuído nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-30 cm nas concentrações de 6,25, 6,27 e $5,15 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Ao observar as concentrações do hexazinone em cada camada nas avaliações aos 30, 60 e 90 DAA, o herbicida tanto isolado quanto associado lixiviou. Contudo, o herbicida isolado lixiviou para a camada de 20-30 cm nas avaliações entre 60 DAA ($3,46 \mu\text{g kg}^{-1}$) e 90 DAA ($5,15 \mu\text{g kg}^{-1}$), essa dinâmica foi observada de maneira mais sutil na aplicação do hexazinone associado, $4,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ (60 DAA) e $4,53 \mu\text{g kg}^{-1}$ (90 DAA).

Em solos de vinhedo no Chile Alister e Kogan (2010) relataram que aos 90 DAA o diuron lixiviou até 90 cm, sendo que aproximadamente 91% da concentração inicial aplicada estava entre 0-15 cm. Quando associados em formulação diuron + hexazinone ($1330 + 160 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) lixiviam até 20 cm no perfil do Latossolo Vermelho escuro sob precipitação de 40 mm e até 25 cm sob precipitação de 80 mm (Monquero et al., 2008). Os autores estudaram a associação diuron + hexazinone ($1170 + 330 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) com formulação contendo maior teor de hexazinone e observaram que sob precipitação de 80 mm o diuron + hexazinone lixiviou até 35 cm.

Mendes et al. (2013) ao simular precipitação de 100 mm observou a lixiviação da associação diuron + hexazinone ($396,0 + 1404,0 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) até 25 cm, não diferindo da lixiviação do hexazinone isolado ($375,0 \text{ g i.a. ha}^{-1}$). Garcia et al. (2012) em estudo com a associação formulada de diuron + hexazinone + sulfometuron ($1386,9 + 391,0 + 33,35 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) em solo de textura argilosa observaram a lixiviação da associação dos herbicidas até 13 cm após simular precipitação de 40 mm. Os autores relataram que a maior lixiviação da associação é causada pelo hexazinone que possui elevada solubilidade, pois quando comparado a dinâmica do hexazinone isolado e a associação de diuron + hexazinone + sulfometuron tem resultados próximos.

Reis et al. (2017) observaram que a lixiviação do hexazinone foi mais intensa no solo arenoso em comparação com o argiloso, sendo que no solo argiloso foi detectada a presença do herbicida até 30 cm com maiores concentrações na profundidade de 15-20 cm. Os autores relataram que a CTC do solo argiloso é maior quando comparada ao solo arenoso, o que

favorece a adsorção do herbicida ao solo argiloso por sua maior quantidade de cargas e por ser aplicado isolado e não associado a outros herbicidas.

Outros autores citam que o elevado potencial de lixiviação do hexazinone é explicado por sua alta solubilidade em água ($S_w = 33000 \text{ mg L}^{-1}$) e pelo fato de estar mais presente na forma molecular na faixa de pH entre 4,0 e 6,5, bastante encontrados em solos brasileiros (Pessoa et al., 2007; Queiroz et al., 2009; Garcia et al., 2012). Além disso, é um herbicida não-iônico o qual tem a sorção relacionada com o teor de carbono orgânico do solo, porém a interação com o carbono orgânico é fraca sendo classificado como baixa sorção ($K_{oc} = 54,0 \text{ mL g}^{-1}$), explicando o elevado potencial de lixiviação do hexazinone ($GUS = 4,43$) (Junior et al., 2015). De acordo com estas características e os dados coletados neste estudo, a lixiviação do herbicida provavelmente foi intensificada devido ao aumento na pluviosidade no mês da coleta (mai/2016) (Figura 1).

A dinâmica no solo observada para o diuron está correlacionada com os atributos químicos e físicos do solo utilizado no estudo, a camada de 0-10 cm apresenta maiores valores de pH e matéria orgânica comparada a camada de 10-20 cm (Tabela 1). Rocha et al. (2013) relataram que a maior sorção do diuron ocorreu com o aumento da matéria orgânica e que a elevação do pH, mesmo no Latossolo Vermelho com baixo teor matéria orgânica ($0,8 \text{ dag kg}^{-1}$), aumentou a sorção do herbicida. Liu et al. (2010) em estudo com seis diferentes solos da China observaram que a matéria orgânica é fator chave no processo de sorção e dessorção do diuron e que o pH é indiferente nestes processos. Utilizando solo de textura argilosa com teor de matéria orgânica (16 g dm^{-3}) próxima ao utilizado neste estudo (18 g dm^{-3}) (Tabela 1) a lixiviação do diuron não passou da camada de 0-5 cm (Inoue et al., 2008). Assim, com o aumento da sorção do diuron ocorre a diminuição de seu potencial de lixiviação no perfil do solo.

O aminocyclopyrachlor aos 90 DAA foi detectado em maior concentração na camada de 20-30 cm tanto associado quanto isolado. Ao comparar as camadas de 0-10 cm, maior concentração foi observada na aplicação associada ($0,47 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) comparada a isolada ($0,17 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). Tanto isolado quanto associado, o aminocyclopyrachlor lixiviou para a camada de 20-30 cm aos 90 DAA ($0,78$ e $1,05 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente) comparado a avaliação de 30 DAA ($0,23$ e $0,01 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente). O aminocyclopyrachlor foi detectado por Francisco et al. (2017) até 30 cm no perfil do solo (0-30 cm), sendo que quanto menor eram os teores de argila no solo, maiores eram as concentrações observadas em profundidade. A sorção do aminocyclopyrachlor está relacionada com o conteúdo de argila do solo e o herbicida possui capacidade de dessorção, além de possuir elevada solubilidade (Oliveira Jr.

et al., 2011; Oliveira Jr. et al., 2013; Francisco et al., 2017). Outros estudos mostram o potencial de lixiviação do aminocyclopyrachlor de acordo com a precipitação, podendo ser detectado até 25 cm quando simulada precipitação de 60 mm (Guerra et al., 2014) e até 70 cm com precipitação de 150 mm (Adams e Lym, 2015).

Figura 5 – Concentrações dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor isolados e associados em formulação de acordo com cada profundidade de coleta aos 90 DAA. Piracicaba - SP, 2018.

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre as profundidades do mesmo herbicida e maiúsculas comparando a mesma profundidade entre os mesmos herbicidas isolados e associados não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O diuron isolado e associado aos 90 DAA apresentou uma diminuição na concentração na camada de 20-30 cm, comparada a avaliação aos 60 DAA. O diuron possui $T_{1/2}$ de aproximadamente 90 dias, podendo variar de acordo com as condições do ambiente além de possuir degradação microbiana no solo (Rodrigues e Almeida, 2018). Na instalação do experimento no campo na profundidade de aproximadamente 35-40 cm foi adicionado composto orgânico o que pode ter elevado a carga microbiana nesta região do solo, facilitando dessa forma a degradação microbiana do herbicida. Maiores teores de matéria orgânica no solo promove a biodegradação de compostos (Cox et al., 1997) por fornecer carbono e nutrientes para o crescimento microbiano (Morrill et al., 1982). Grande número de

microrganismos no solo são capazes de degradar compostos orgânicos e também moléculas de herbicidas (Oliveira e Brighenti, 2011).

Reis (2017) em estudo com mineralização de diuron, hexazinone e sulfometuron relataram que a evolução do $^{14}\text{CO}_2$ de mineralização destes herbicidas foi maior em solo argiloso com maior teor de matéria orgânica, comparado ao solo arenoso. Para o diuron o $^{14}\text{CO}_2$ evoluído foi aproximadamente de 7,0% e 11,0% nos solos arenoso e muito-argiloso, respectivamente, aos 70 dias após o tratamento (DAT). Para os mesmos tipos de solo Dias (2012) obteve mineralização de 12,4% e 41,3% aos 70 DAT, respectivamente. Ao adicionar vinhaça ao solo para o estudo da mineralização do diuron foi observado maior desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ (15%) para a Terra Roxa com maior teor de carbono orgânico (14,3 g dm^{-3}) comparado ao Latossolo Vermelho (3,5% $^{14}\text{CO}_2$) com menor teor de carbono orgânico (4,0 g dm^{-3}) (Prata et al., 2000).

A maior diminuição na concentração do diuron neste estudo pode ser devido a utilização de solos coletados em área de cultivo de cana-de-açúcar, onde anteriormente tenha ocorrido a aplicação de diuron, visto que os herbicidas tanto isolados quanto associados são de uso comum na cana-de-açúcar. Aplicações repetidas do mesmo princípio ativo em uma área podem selecionar uma microbiota específica, havendo degradação mais rápida do herbicida (Oliveira e Brighenti, 2011; Villaverde et al., 2017).

Além da interação com os fatores do ambiente, os componentes da formulação dos herbicidas, isolados ou associados, podem influenciar na sua dinâmica. Na associação formulada de herbicidas, há outros componentes como os ingredientes inertes e os adjuvantes, que somados as características físico-químicas do ingrediente ativo pode alterar a dinâmica do produto no solo. Assim, ao aplicar um herbicida isolado ou mesmo fazer mistura em tanque dos herbicidas individualmente, a dinâmica no solo poderá ser diferente comparada a associação formulada dos herbicidas.

A formulação é a mistura do ingrediente ativo, dos ingredientes inertes e dos adjuvantes a fim de que o produto final possa cumprir eficientemente sua finalidade, mantendo essas condições durante seu armazenamento, transporte e aplicação, sem a perda de suas propriedades herbicidas (Matuo, 1990; Nicolai e Christoffoleti, 2014). Kissman (1997) relata que na formulação de um herbicida além do ingrediente ativo, podendo ser mais de um, há também os ingredientes inertes que podem ser de dezesseis tipos diferentes, cada um com uma ação físico-química no produto.

Os adjuvantes auxiliam na ação do herbicida no alvo e na dinâmica no ambiente, como por exemplo, a penetração de um herbicida aplicado em pós-emergência na superfície foliar,

minimizar o potencial de lixiviação, diminuir a volatilização, estabilizar o pH, dentre outros. Em estudo com a adição de óleo mineral ao herbicida sulfentrazone e amicarbazone sob diferentes precipitações Bachega et al. (2009) observaram que o sulfentrazone lixiviou até 10 cm independente da presença do óleo mineral, já o herbicida amicarbazone quando adicionado óleo mineral a calda ficou retido na camada superficial do solo somente na precipitação de 67 mm. Almeida et al. (2017) relataram que a aplicação de sulfentrazone com óleo mineral em pré-emergência não auxiliou no controle de *Ipomoea hederifolia* e de *Panicum maximum*. Desse modo, a presença de adjuvantes pode alterar a dinâmica do herbicida aplicado em pré-emergência, alterando sua eficácia de controle e ou causando fitotoxicidade à cultura.

De modo geral, o diuron ficou retido na camada de 0-10 cm em todas as avaliações, com maiores valores de concentração para o diuron associado, sendo detectado em menores concentrações na camada de 10-20 e 20-30 cm. Foi observado que a lixiviação do diuron foi minimizada quando associado ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor em formulação até a avaliação de 90 DAA. O hexazinone isolado ou associado lixiviou entre as camadas do solo avaliadas (0-30 cm) até os 90 DAA, com pequena diferença em concentração na camada de 0-10 cm quando associado aos 90 DAA. O aminocyclopyrachlor lixiviou tanto isolado quanto associado, com maior concentração na camada de 20-30 cm quando associado aos 90 DAA.

A análise da concentração de cada herbicida no perfil do solo é muito importante para compreender a dinâmica no ambiente, a eficácia de controle e o potencial de causar fitotoxicidade à cultura. Carbonari (2007) ao analisar a concentração de amicarbazone no solo constatou que apenas $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ eram suficientes para obter 95% de controle de *Bidens pilosa* e $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ para *Panicum maximum*. Neste estudo as concentrações dos herbicidas no solo variaram de 0,12 (aminocyclopyrachlor) a $63,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ (diuron), o que nos proporciona o entendimento da dinâmica do herbicida no perfil do solo no tempo e se a associação de herbicidas influencia nesta dinâmica.

3.4 Conclusão

A associação do diuron ao hexazinone e ao aminocyclopyrachlor minimizou a lixiviação do herbicida ficando mais retido de 0-10 cm em todas as avaliações. O hexazinone isolado ou associado lixiviou não havendo diferença entre os modos de aplicação. A aplicação do aminocyclopyrachlor isolado ou associado não reteve o herbicida nas camadas superiores do solo, com maior concentração na camada de 20-30 cm aos 90 DAA. A aplicação associada

dos herbicidas não impediu o movimento descendente no perfil do solo, mas diminuiu a intensidade da lixiviação no tempo.

Referências

- ADAMS, J.W.; LYM, R.G. Quinclorac and aminocyclopyrachlor movement in sandy soils. *Invasive Plant Science and Management*, v. 8, n. 3, p. 269-275, 2015.
- ALISTER, C.; KOGAN, M. Rainfall effect on dissipation and movement of diuron and simazine in a vineyard soil. *Planta Daninha*, v. 28, n. spe, p. 1059-1071, 2010.
- ALMEIDA, D.P.; COSTA FERREIRA, M.; LEITE, G.J.; VELLOSO, C.P.; GRIESANG, F.; SILVA SANTOS, R.T. Volumes de calda, uso de adjuvante e intervalos sem chuva no controle de plantas-daninhas com sulfentrazone. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 16, n. 2, p. 163-172, 2017.
- ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; MORAES, G.; LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BACHEGA, T.F.; PAVANI, M.C.M.D.; ALVES, P.L.C.A.; SAES, L.P.; BOSCHIERO, M. Lixiviação de sulfentrazone e amicarbazone em colunas de solo com adição de óleo mineral. *Planta daninha*, p. 363-370, 2009.
- BLANCO, F.M.G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9., 2003, Catanduva. *Anais...* Catanduva: Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.
- CARBONARI, C.A. Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. 2009. Tese (Doutorado em Agronomia – Proteção de Plantas) – Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu.
- CLAUS, J.S.; TURNER, R.G.; HOLLIDAY, M. DuPont aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28/KJM44) herbicide for use in turf, IWC, bare-ground, and brush markets. In: *Proceedings of International Weed Science Congress*, v. 1, n. 654, 2008. p. 22-27.
- COX, L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M.C.; BECKER, A.; CORNEJO, J. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 65, n. 2, p. 151–161, out. 1997.

DIAS, A.C.R. Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos. 2012. Tese (Doutorado em Ciências - Área concentração Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

FRANCISCO, J.G.; MENDES, K.F.; PIMPINATO, R.F.; TORNISIELO, V.L.; GUIMARÃES, A.C. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

GARCIA, D.B.; ALVES, S.N.R.; CASON, J.B.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 11, n. 2, p. 222-230, 2012.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C.A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In. VARGAS, L.; ROMAN, E.S. (Ed.). *Manual de manejo e controle de plantas daninhas*. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008, p. 39-69.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M.; GEMELLI, A.; PEREIRA JUNIOR, D. M.; GUERRA, A. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures 1. *Planta Daninha*, v. 34, n. 2, p. 345-356, 2016.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; BRAZ, G.B.P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: seletividade, controle e comportamento no ambiente. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; GEMELLI, T.M.D.C.J.; GUERRA, A. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. *Campo Digital*, v. 11, n. 1, 2016.

GUERRA, N.; OLIVEIRA NETO, A.M.; OLIVEIRA, J.R.; CONSTANTIN, J.; TAKANO, H.K. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. *Planta Daninha*, v. 32, n. 3, p. 609-617, 2014.

HALL, K.E.; RAY, C.; KI, S.J.; SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. *Journal of environmental management*, v. 159, p. 227-234, 2015.

IMACHE, A.E.; DAHCHOUR, A.; ELAMRANI, B.; DOUSSET, S.; POZZONNI, F.; GUZZELLA, L. Leaching of diuron, linuron and their main metabolites in undisturbed field lysimeters. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 44, n. 1, p. 31-37, 2008.

INOUE, M.H.; MENDES, K.F.; GOULART, M.O.; MERTENS, T.B.; SOUZA, O.C.; ZUBKO, M.A. Potencial de lixiviação e efeito residual de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl em solos de textura contrastante. *Revista de Ciências Agrárias/Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*, v. 58, n. 4, p. 418-426, 2016.

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*, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

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*, v. 30, n. 5, 2008.

INOUE, M.H.; SANTANA, C.T.C.; OLIVEIRA JR, J.R.; POSSAMAI, A.C.S.; SANTANA, D.C.; ARRUDA, R.A.D.; DALLACORT, R.; SZTOLTZ, C.L. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. *Planta Daninha*, v. 29, n. 2, p. 429-435, 2011.

INOUE, M.H.; TSCHOPE, M.C.; MENDES, K.F.; MATOS, A.K.A.; GOULART, B.F.; BEN, R. Seleção de bioindicadores para herbicidas residuais aplicados em pré-emergência. *Revista de Ciências Agro-Ambientais*, v. 10, n. 2, p. 173-182, 2012.

KISSMANN, K.G. Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. In: GUEDES, J.V.C.; DORNESSES, S.B. (Org.). *Tecnologia e segurança na aplicação de agrotóxicos: novas tecnologias*. Santa Maria: Departamento de Defesa Fitossanitária, Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. P. 39-51.

KRUSE, N.D.; TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A. Herbicidas inibidores do EPSPS: Revisão de literatura. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 1, n. 2, p. 139-146, 2000.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

- MATUO, T. Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 139p.
- MENDES, K.F.; GOULART, B.F.; POSSAMAI, A.C.S.; INOUE, M.H.; MATOS, A.K.A.; TSCHOPE, M.C. Lixiviação do hexazinone e da mistura hexazinone + diuron em colunas de solos com texturas distintas. *Revista Agro@mbiente On-line*, v. 7, n. 2, p. 218-224, 2013.
- MONQUERO, P.A.; AMARAL, L.R.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. *Planta Daninha*, v. 26, n. 2, p. 403-409, 2008.
- MORRILL, L.G.; MAHILUM, B.C.; MOHIUDDIN, S.H. *Organic Compounds in Soils: Sorption, Degradation, and Persistence*. Michigan: Ann Arbor, 1982.
- NICOLAI, M. CHRISTOFFOLETI, P.J. Tecnologia de aplicação de herbicidas. In: *Aspectos da biologia e manejo de plantas daninhas*. São Carlos: RiMa, 2014. p. 307-350.
- OLIVEIRA JR, R.S.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; PAPIERNIK, S.K. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.
- OLIVEIRA JR.; R.S.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 59, n. 8, p. 4045-4050, 2011.
- OLIVEIRA JR.; R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds.). *Química e mineralogia do solo*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 187-248.
- OLIVEIRA, M.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR.; R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Eds.). *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Curitiba: Ompipax, 2011. p. 263–304.
- PEREIRA-JUNIOR, E.V.; GIORI, F.G.; NASCIMENTO, A.L.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Effects of soil attributes and straw accumulation on the sorption of hexazinone and tebuthiuron in tropical soils cultivated with sugarcane. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 50, n. 4, p. 238-246, 2015.
- PESSOA, M.C.P.Y.; SCRAMIN, S; CHAIM, A. Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos screening e planilha eletrônica. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, 44. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 2007. 24 p.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE – PPDB. Diuron, hexazinone, aminocyclopyrachlor. University of Hertfordshire, Reino Unido. Disponível em <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acessado em 31 jul 2018.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. *Revista Brasileira de Ciências dos Solo*, v. 24, p. 217–233, 2000.

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

REGITANO, J.B.; PRATA, F.; ROCHA, W.S.D.; TORNISIELO, V.L.; LAVORENTI, A. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. *Weed Research*, v. 42, n. 4, p.271-279, 2002.

REIS, F.C. Sorção, biodegradação e lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura e efeitos nos microrganismos dos solos. 2017. Tese (Doutorado em Ciências - Área concentração Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

REIS, F.C.; TORNISIELO, V.L.; PIMPINATO, R.F.; MARTINS, B.A.; VICTORIA FILHO, R. Leaching of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

ROCHA, P.R.R.; FARIA, A.T.; BORGES, L.G.F.C.; SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A.; FERREIRA, E.A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. 7ª ed. Londrina, PR, 2018. 764 p.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos - SiBCS. 3ª ed. EMBRAPA, Brasília - DF, 2013. 353 p.

SILVA, A.A.; D'ANTONINO, L.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R.S. Comportamento de herbicidas no solo. In. MONQUERO, P.A. Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas. São Carlos: RIMA, p. 167-216, 2014.

SILVA, G.S.; SILVA, A.F.M.; GIRALDELI, A.L.; GHIRARDELLO, G.A.; VICTORIA FILHO, R.; TOLEDO, R.E.B. Manejo de plantas daninhas no sistema de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. Revista Brasileira de Herbicidas, v. 17, n. 1, p. 86-94, 2018.

TURNER, R.G.; CLAUS, J.S.; HIDALGO, E.; HOLLIDAY, M.J.; ARMEL, G.R. Technical introduction of the new DuPont vegetation management herbicide aminocyclopyrachlor. Proceeding South Society Weed Science Abstracts, v. 62, p. 405, 2009.

VILLAYERDE, J.; RUBIO-BELLIDO, M.; MERCHÁN, F.; MORILLO, E. Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium. Journal of Environmental Management, New York, v. 188, n. 1, p. 379-386, 2017.

4 INFLUÊNCIA DA PLAHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA LIXIVIAÇÃO DO AMINOCYCLOPYRACHLOR NO SISTEMA DE COLHEITA DE CANA-CRUA

Resumo

A presença de palha sobre o solo no sistema de colheita de cana crua age como barreira física à ação dos herbicidas aplicados em pré-emergência, contudo alguns herbicidas possuem características físico-químicas que permitem ultrapassar a palha carregados pela água. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência de diferentes densidades de palha de cana-de-açúcar sobre a transposição e a lixiviação do aminocyclopyrachlor em um solo tropical (Latosolo Vermelho) em sistema de colheita de cana crua. O experimento foi realizado com colunas de vidro preenchidas com solo, com e sem palha de cana-de-açúcar (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹) sobre o solo, onde foi aplicado ¹⁴C-aminocyclopyrachlor e simulado chuva de 200 mm durante 48 h. O herbicida foi detectado em todas as camadas do solo (0-30 cm) e também no lixiviado (>30 cm) em quantidades traços ($\leq 0,21\%$) em todos os tratamentos, mostrando que o aminocyclopyrachlor possui elevada lixiviação no solo argiloso. Na ausência de palha, maiores concentrações (39%) do herbicida ficaram na camada superior da coluna (0-5 cm). Na presença de palha, o herbicida ficou distribuído no perfil do solo, principalmente na camada de 0-25 cm. O herbicida ficou 40% mais retido na palha quando aplicado sobre 20 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, mostrando que a palha pode ser uma barreira física à deposição do herbicida no solo. Dessa forma, conclui-se que a presença de palha em maiores quantidades retém o aminocyclopyrachlor, contudo não impede que atinja o solo, sendo que a alta solubilidade do herbicida e a intensidade de chuva em um curto período de tempo são fatores que contribuem para transpor essa barreira.

Palavras-chave: Ácido pirimidinocarboxílico; Cobertura vegetal; Herbicida em pré-emergência; Dinâmica no solo

Abstract

The presence of straw on the soil in the green cane harvesting system acts as a physical barrier to the action of the pre-emergence herbicides. However, some herbicides have physico-chemical characteristics that allow the straw to be crossed by the water. The aim of this work was to evaluate the influence of different densities of sugarcane straw on the leaching of aminocyclopyrachlor in a tropical soil (Oxisol - Typic Hapludox) in a system of green cane harvesting. The experiment was carried out with glass columns filled with soil, with and without sugarcane straw (0, 5, 10 and 20 t ha⁻¹) on the soil, where ¹⁴C-aminocyclopyrachlor and simulated rain of 200 mm for 48 h. The herbicide was detected in all soil layers (0-30 cm) and in leachate (> 30 cm) in trace amounts ($\leq 0.21\%$) in all treatments, showing that aminocyclopyrachlor has high leaching in the clayey soil. In the absence of straw, higher concentrations (39%) of the herbicide remained in the upper layer of the column (0-5 cm). In the presence of straw, the herbicide was distributed in the soil profile, mainly in the 0-25 cm layer. The herbicide was 40% more retained in the straw when applied on 20 t ha⁻¹ of sugarcane straw, showing that the straw can be a physical barrier to the deposition of the herbicide in the soil. Thus, it is concluded that the presence of straw in high amounts retains aminocyclopyrachlor, but does not prevent it from reaching the soil, and the high solubility of the herbicide and the rainfall intensity in a short period of time are factors that contribute to the transposition this barrier.

Keywords: Pyrimidinecarboxylic acid; Vegetal cover; Pre-emergence herbicide; Soil behavior

4.1 Introdução

Na cultura da cana-de-açúcar os herbicidas aplicados em pré-emergência são os mais utilizados e possuem longo efeito residual no solo, com o objetivo de controlar as plantas daninhas ao longo do tempo (Monquero et al., 2008). Devido ao período mais prolongado de exposição no ambiente, os herbicidas podem sofrer inúmeros processos de retenção e transporte, como sorção, dessorção, runoff, volatilização e lixiviação, podendo ser carreados para águas superficiais e subterrâneas (Arias-Estévez et al., 2008; Alonso et al., 2011).

Tanto a eficácia no controle de plantas daninhas quanto o destino final no ambiente são controlados pela forma com que os ingredientes ativos se comportam no solo (Inoue et al., 2011). Dessa forma, nas análises de localização do herbicida no solo, a lixiviação é um importante processo de transporte, onde a substância transportada pela solução do solo irá variar de acordo com as características físicas e químicas do herbicida como solubilidade em água (S_w), tempo de meia vida ($t_{1/2}$), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), constante de dissociação eletrolítica (pK_a), dentre outros, as propriedades do solo (porosidade, textura, teor de carbono orgânico e pH) e as condições ambientais (temperatura e pluviosidade) (Oliveira e Brighenti, 2011; Hall et al., 2015).

O aminocyclopyrachlor é o primeiro herbicida sintetizado do grupo químico ácido pirimidinocarboxílico, pertence à classe das auxinas sintéticas (Rossi, 2010). Possui ação em pré e pós-emergência (Turner et al., 2009) com amplo espectro de controle de plantas daninhas de folha larga e tem potencial de controlar plantas resistentes aos herbicidas glyphosate, acetolactato sinatse, e triazina (Bukun et al., 2020), além de que é utilizado em baixas doses e apresenta baixa toxicidade para mamíferos (Claus et al., 2010).

No entanto, o aminocyclopyrachlor tem baixa sorção ($K_{oc} = 24 \text{ L Kg}^{-1}$) e elevado potencial de lixiviação ($GUS = 3,91$) além de ser ambientalmente persistente ($t_{1/2} = 31$ dias) (Oliveira Jr. et al., 2011; Rittenhouse et al., 2014; PPDB, 2018). Estudos realizados em colunas com cinco solos arenosos norte-americanos, o aminocyclopyrachlor lixiviou mais que o quinclorac, permanecendo 10% da concentração inicial nos 5 cm da camada superficial e o restante percolando até 65 cm de profundidade (Adams e Lym, 2015).

Além da aplicação de herbicidas diretamente sobre o solo, em alguns sistemas de produção também ocorre à aplicação de herbicidas sobre a palha, a qual é resto cultural do processo de colheita. No caso da colheita mecanizada no sistema de cana-crua é feita a

retirada dos colmos e deixa na área os restos vegetais, havendo um grande acúmulo de palha. Essa cobertura age como barreira física sobre o solo, sendo que a quantidade de palha deixada sobre o solo após a colheita pode ser de até 20 t ha⁻¹ (Cerri et al., 2011; Leal et al., 2013). Isto tem sido problema para aplicação de herbicidas em pré-emergência como amicarbazone (Toledo et al., 2009) e tebuthiuron (Toniêto et al., 2016), pois para sua ação é necessário passar a palha e atingir o solo, para haver um controle efetivo das plantas daninhas, sendo que no solo ainda permanece ativo o banco de sementes de plantas daninhas.

O aminocyclopyrachlor na cultura da cana-de-açúcar possui eficácia no controle de plantas daninhas quando aplicado direto no solo e quando aplicado sobre 10 t ha⁻¹ de palha da cana (Guerra et al., 2015). Entretanto, ainda falta informação na literatura necessária para elucidar o quanto a presença da palha influencia na lixiviação do aminocyclopyrachlor no solo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar sobre a lixiviação do aminocyclopyrachlor em um solo tropical (Latossolo Vermelho) em sistema de colheita de cana crua.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Coleta do solo

O solo utilizado foi coletado de área de produção de cana-de-açúcar, na cidade de Iracemápolis, São Paulo (22°33'14.3"S and 47°30'06.8"W). A coleta foi realizada na primeira camada do solo (0-10 cm), com prévia limpeza da camada vegetal. No laboratório, o solo foi disposto em bandejas, onde permaneceu a temperatura ambiente por 3 dias para secagem. Após a secagem foram peneirados em peneiras de 2,0 mm, armazenados a temperatura ambiente em embalagens plásticas, devidamente identificadas. Após as análises físico-químicas o solo foi classificado como Latossolo Vermelho eutroférico (Santos et al., 2013) (Tabela 1).

4.2.2 Palha da cana-de-açúcar

A palha de cana-de-açúcar utilizada foi da cultivar RB 966928 coletada em campo no sistema de colheita mecanizada de cana-crua, previamente limpa, seca em estufa a 65 °C e submetida a análise física e química (Tabela 1).

Tabela 1 – Análises químicas e físicas do solo e da palha utilizados no experimento. Piracicaba - SP, 2018

Solo								
CO ¹	pH ²	P	K	Ca	Mg	SB ³	H+Al	CTC ⁴
(%)	(CaCl ₂)	(mg dm ⁻³)	(mmol _c dm ⁻³)					
1,86	5,3	66	2,3	34	20	56,3	28	84,3
silte		areia		argila		textura		
-----		(g Kg ⁻¹)		-----				
77		491		432		argiloso		
Palha								
CO	pH	densidade		CC ⁵		CTC		C/N
(%)	(CaCl ₂)	(g cm ⁻³)		(%)		(mmol _c Kg ⁻¹)		
44.3	6.5	0.11		208.6		290		39

¹CO – carbono orgânico, ²pH in CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, ³SB – soma de bases, ⁴CTC – capacidade de troca de cátions, ⁵CC – capacidade de campo.

Após preenchida a coluna com solo, foi adicionado na superfície do solo 0; 0,98; 1,96 e 3,92 g de palha de cana-de-açúcar, quantidades proporcionais a 0; 5; 10 e 20 t ha⁻¹ de palha, respectivamente, calculados a partir do topo da coluna de vidro, com área de 19,63 x 10⁻⁴ m².

4.2.3 Aminocyclopyrachlor

O ¹⁴C-aminocyclopyrachlor foi cedido pela DuPont (Wilmington, DE, USA). A molécula de [pyrimidine-2-¹⁴C]aminocyclopyrachlor apresentou atividade específica de 1,57 MBq mg⁻¹ e 99,5% de pureza radioquímica. As soluções foram preparadas em 0,01 mol L⁻¹ de cloreto de cálcio (CaCl₂). Na superfície de cada coluna, sobre a palha, foi aplicada 200 µL da solução de ¹⁴C-aminocyclopyrachlor (22,51 kBq de radioatividade).

4.2.4 Estudo de lixiviação em colunas de solo

A metodologia empregada foi estabelecida conforme as diretrizes da OECD - 312 "Leaching in Soil Columns" (OECD, 2004). O solo foi acondicionado uniformemente em colunas de vidro de 50 cm de altura e 5 cm de diâmetro, em duplicata. A extremidade inferior de cada coluna foi preenchida com lã de vidro, as partes cônicas com areia fina (lavada com HCl e seca em estufa a 100°C) e o perfil da coluna com aproximadamente 30 cm de solo. Após preenchida a coluna, foram adicionadas as diferentes quantidades de palha na superfície do solo. O estudo foi realizado em sala semiescura com temperatura controlada a 20 ± 2°C.

As colunas foram inseridas em provetas de 2 L contendo solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,01 mol L⁻¹, e sob fluxo ascendente umedecidas até o nível da solução alcançar o

topo da coluna. Permaneceram inundadas por 30 min e em seguida retiradas das provetas e instaladas nos suportes para drenagem do excesso da solução de CaCl_2 por 2 horas.

Após aplicação da solução com ^{14}C -aminocyclopyrachlor, as colunas foram cobertas com disco de lã de vidro, e sobre a lã, com um funil invertido, onde foram conectados os tubos plásticos da bomba peristáltica pela qual a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi transferida para as colunas em um fluxo de $8,4 \text{ mL h}^{-1}$ durante 48 h, simulando uma chuva artificial de aproximadamente 200 mm.

4.2.5 Análise do aminocyclopyrachlor lixiviado

O ^{14}C -aminocyclopyrachlor lixiviado foi avaliado através da coleta da solução de CaCl_2 lixiviado a cada 8 h, totalizando 6 coletas de aproximadamente 60,0 mL cada, correspondente a 33,33 mm de chuva. Em triplicata, alíquotas de 10 mL do lixiviado foram transferidas para frascos de cintilação com adição de 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus e em seguida as misturas foram homogeneizadas e analisadas em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) – contador Tri-Carb 2910 TR (LSA PerkinElmer, Waltham, MA, USA).

4.2.6 Análise da lixiviação do aminocyclopyrachlor no perfil do solo

Ao término das 48 h, as colunas foram retiradas dos suportes e colocadas na posição horizontal. Na extremidade inferior da coluna foi aplicado um fluxo de ar comprimido para a retirada do solo, que foi seccionado em 6 partes de igual tamanho (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm), coletados individualmente em recipientes de alumínio para secagem a temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras de solo foram pesadas, homogeneizadas e moídas em moinho mecânico (Marconi MA330, Piracicaba, SP, Brasil). Subamostras de cada camada foram pesadas em triplicata (0,2 g em base seca) para oxidação em oxidador biológico (OX500, RJ Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, USA) para quantificação da radioatividade total, e posteriormente correlacionada ao peso total da amostra inicial de cada camada de solo.

Os resultados foram expressos como porcentagem de radioatividade encontrada nos lixiviados e nas camadas de solo em relação àquela aplicada inicialmente. A recuperação do estudo foi expressa como a somatória das porcentagens dos herbicidas encontrados na palha, nas camadas do solo e no lixiviado.

4.2.7 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 8x4 (uma camada de palha; seis profundidades: 0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30; e uma solução total lixiviada) e quatro densidades de palha (0; 5; 10 e 20 t ha⁻¹), com duas repetições.

4.2.8 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância e para efeito significativo pelo teste F foi aplicado o teste de Scott-Knott ($p \leq 0,01$) para comparações das médias para os valores do aminocyclopyrachlor encontrado na camada de palha, perfil do solo e lixiviado. Os valores médios e os desvios padrões obtidos do herbicida na coluna de solo foram demonstrados através de gráficos de barras horizontais com as respectivas letras da análise estatística, utilizando o software SigmaPlot (versão 12.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, USA).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Balanço de massa

Os valores do balanço de massas foram entre 93 e 110% para todos os tratamentos, e estiveram dentro do intervalo de recuperação aceitável entre 90 a 110% para estudos utilizando substâncias radiomarcadas (OECD, 2004). Portanto, todos os dados descritos nas próximas seções são confiáveis.

4.3.2 Lixiviação do aminocyclopyrachlor no perfil do solo

Na ausência de palha o aminocyclopyrachlor foi aplicado diretamente sobre o solo e permaneceu em maior quantidade (39%) na camada de 0-5 cm, sendo que cerca de 92% do herbicida foi detectado entre 0-20 cm, e nas camadas de 20-25 e 25-30 cm observaram-se quantidades inferiores a 5% (Figura 1a). Em estudo de lixiviação do aminocyclopyrachlor em diferentes solos, Francisco et al. (2017) observaram correlação positiva entre o teor de argila no solo e a sorção do aminocyclopyrachlor, sendo para os solos de textura argilosa (40,4 e 74,1% de argila) aproximadamente 69% do herbicida permaneceu na camada de 0-5 cm. Outro estudo também mostrou que a sorção do aminocyclopyrachlor tem uma correlação positiva com o conteúdo de argila e de carbono orgânico no solo (Oliveira Jr. et al., 2011). Adams e Lym (2015) relataram que o aminocyclopyrachlor, aplicado diretamente no solo, foi detectado numa concentração média de 20 µg kg⁻¹ (10% da concentração inicial) na camada

superior até 5 cm nos solos arenosos estudados (2-6% argila), sendo que o baixo teor de argila do solo utilizado neste estudo, possivelmente seja o responsável pela baixa retenção do herbicida no solo.

Figura 1 – Porcentagem de distribuição do ^{14}C -aminocyclopyrachlor no perfil do solo argiloso quando aplicado sobre 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 20 (d) t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, em colunas de solo com seis profundidades (0-30 cm), após a chuva simulada de 200 mm por 48 h. Piracicaba - SP, 2018.

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula para cada profundidade do solo e letra maiúscula para cada quantidade de palha não diferem pelo teste de Scott-Knott ($p \leq 0,01$). As barras horizontais associadas com cada coluna representam o desvio padrão (SD) de cada valor médio ($n=2$).

As interações com os componentes do solo, como o teor de argila e o conteúdo de carbono orgânico, estão diretamente relacionadas à retenção do aminocyclopyrachlor no perfil do solo. Contudo, o aminocyclopyrachlor possui elevada solubilidade em água ($S = 4200 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C) (PPDB, 2018) podendo haver variação na intensidade da lixiviação de acordo com o volume de chuva. Em estudo com diferentes solos arenosos em dois regimes contrastantes de chuvas ($\sim 0,34$ e $3,13 \text{ mm h}^{-1}$), sendo um deles próximo ao deste trabalho ($\sim 4,16 \text{ mm h}^{-1}$), em média 11% do aminocyclopyrachlor aplicado lixiviou em todos os solos

estudados até 65 cm de profundidade (Adams e Lym, 2015). Em outro estudo, quando simuladas precipitações de 30 e 60 mm houve movimento do aminocyclopyrachlor até 25 cm de profundidade na coluna tanto para o solo argiloso (29% de argila) quanto para o solo muito argiloso (76% argila) (Guerra et al., 2015).

Quando aplicado sobre uma quantidade de palha de cana-de-açúcar proporcional a 5 t ha⁻¹, o herbicida apresentou maior mobilidade sobre a palha e lixiviou até 30 cm de profundidade, estando em maior concentração (~54,7%) entre 5-25 cm de profundidade (Figura 1b). Do mesmo modo, o aminocyclopyrachlor aplicado sobre 10 t ha⁻¹ de palha lixiviou até 30 cm, sendo que estatisticamente a maior quantidade (35,4%) do herbicida ficou retido na camada entre 10-20 cm e também na palha (Figura 1c), com aplicação de 200 mm de chuva em curto período de tempo (48 h). Guerra et al. (2015) concluíram que com apenas 20 mm de chuva foi suficiente para haver o transporte do aminocyclopyrachlor quando aplicado sobre 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar com eficiente controle de *Ipomoea triloba* e *Euphorbia heterophylla*.

No tratamento com 20 t ha⁻¹, cerca de 36% do herbicida aplicado ficou retido na camada em que continha a palha, sendo que assim como os outros tratamentos com palha, o aminocyclopyrachlor foi transportado e detectado até 30 cm, isto é, percolou por todo o perfil do solo na coluna (Figura 1d). Dessa forma, foi observado que a palha reteve em média 26% da concentração inicial do herbicida aplicado, independente da quantidade de palha, e que a maior concentração em média (74%) do aminocyclopyrachlor ficou retido no solo sendo detectado em todas as camadas (0-30 cm).

4.3.3 Interação da palha com o aminocyclopyrachlor

Neste estudo, a palha funcionou como barreira física de modo que o herbicida aplicado sobre a palha fosse liberado lentamente junto com a água da chuva simulada, havendo uma distribuição gradual no perfil do solo. Dentre os tratamentos com palha (5, 10 e 20 t ha⁻¹), a quantidade de palha existente sobre o solo não influenciou a distribuição do aminocyclopyrachlor no perfil do solo (Figuras 1 b, c, e d, respectivamente). De acordo com Christoffoleti et al. (2009) os herbicidas polares ou hidrofílicos ($K_{ow} < 10$), como é o caso do aminocyclopyrachlor (Log $K_{ow} = -2,48$), tem baixa afinidade por compostos lipídicos, ou seja, baixa adsorção à palha devido a sua alta solubilidade (PPDB, 2018).

A quantidade de aminocyclopyrachlor que ficou parcialmente retido na palha pode ser devido ao teor de carbono orgânico (44,33%) contido na palha utilizada neste estudo, proporcional a quantidade de palha utilizada (t ha⁻¹). No entanto, devido à relação C/N (39)

(Tabela 1) mostrar elevado teor de material vegetal imobilizado, isto é, lignina e compostos lipídicos, o herbicida não ficou totalmente retido na palha, por ser hidrofílico, ter alta solubilidade e baixa afinidade por compostos lipídicos, como já relatado anteriormente. Estudando a sorção de herbicidas (2,4-MCPA, isoproturon e napropamide) aplicados sobre o solo, sedimentos vegetais e palha, Valée et al. (2014) concluíram que houve maior sorção na palha comparado aos sedimentos vegetais e ao solo, os autores relacionam essa dinâmica ao conteúdo de carbono orgânico (35,9%) da palha utilizada no estudo.

A aplicação do aminocyclopyrachlor diretamente sobre o solo proporciona maior controle das plantas daninhas do que quando aplicado sobre a palha (Guerra et al., 2015), pois permanece em maior concentração na camada (0-10 cm) onde se encontra o banco de sementes. Todavia, a colheita mecanizada de cana crua deixa sobre o solo elevadas quantidades de palha, sendo que a aplicação de herbicidas sobre a palha é um manejo comumente utilizado. No caso de herbicidas com alta mobilidade, como o aminocyclopyrachlor, há a necessidade de estudos com adequação de doses para que haja eficiente controle de plantas daninhas e reduza a concentração da molécula no perfil do solo, de modo que não atinja camadas mais profundas do solo e entre em contato com águas subterrâneas.

4.3.4 Aminocyclopyrachlor detectado no lixiviado

Na solução lixiviada coletada, foram detectadas apenas pequenas quantidades de aminocyclopyrachlor. Quando aplicado o herbicida sobre 0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de palha foi observado no lixiviado 0,17; 0,18; 0,19 e 0,21% da concentração inicial do herbicida, respectivamente (Figuras 1 a, b, c, d, respectivamente). De acordo com a coleta realizada a cada 8 horas, foram detectadas quantidades ínfimas de aminocyclopyrachlor 48 e 40 horas após a aplicação para os tratamentos com e sem palha, respectivamente. Assim, devido às baixas quantidades encontradas no lixiviado, optou-se por fazer a média dos dados nos tempos de coleta, de acordo com cada tratamento (Figura 1). Em condições similares a este estudo, Francisco et al. (2017) relataram aproximadamente 0,06% do aminocyclopyrachlor no lixiviado coletado a partir dos solos argilo-arenoso e argiloso (40,4 e 74,1% de argila, respectivamente), sendo o solo argilo-arenoso com quantidade de argila próxima ao usado neste estudo. Assim, deve ser feita uma recomendação correta do herbicida, adequando a quantidade de ingrediente ativo utilizado em relação a composição do solo que será aplicado, para não haver a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas e de causar

fitotoxicidade à cultura por meio da lixiviação, principalmente quando há a possibilidade de ocorrer alto volume de chuva em curto período de tempo.

4.4 Conclusão

O aminocyclopyrachlor foi detectado em todo o perfil do solo e pequena quantidade no lixiviado (<0,2%), independente da quantidade de palha de cana-de-açúcar. A palha não impediu que o herbicida atingisse o solo, com alta intensidade de chuva em um curto período de tempo. Contudo, a maior quantidade de palha (20 t ha⁻¹) aumentou a dificuldade do herbicida em ultrapassar a barreira formada pelo material, ficando mais retido.

Referências

- ADAMS, J.W.; LYM, R.G. Quinclorac and aminocyclopyrachlor movement in sandy soils. *Invasive Plant Science and Management*, v. 8, n. 3, p. 269-275, 2015.
- ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. C. GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.
- BUKUN, B.; LINDENMAYER, R.B.; NISSEN, S.J.; WESTRA, P.; SHANER, D.L.; BRUNK, G. Absorption and translocation of aminocyclopyrachlor and aminocyclopyrachlor-methyl ester in Canada thistle (*Cirsium arvense*). *Weed science*, v. 58, n. 2, p. 96-102, 2010.
- CERRI, C.C.; GALDOS, M.V.; MAIA, S.M.F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B.J.; POWLSON, D.; CERRI, C.E.P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. *European Journal of Soil Science*, v. 62, n. 1, p. 23-28, 2011.
- CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO, S.J.P.; NICOLAI, M. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. Piracicaba: CP, v. 2, 2009.
- CLAUS, J.; TURNER, R.; MEREDITH, J.; HOLLIDAY, M.; WILLIAMS, C.S. Aminocyclopyrachlor development and registration update. Denver, CO: Weed Science Society of America., v. 64, p. 128, 2010.

FRANCISCO, J.G.; MENDES, K.F.; PIMPINATO, R.F.; TORNISIELO, V.L.; GUIMARÃES, A.C. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; PUTON, G.; GARRIDO, T.H.P. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. *Planta Daninha*, v. 33, n. 3, p. 535-542, 2015.

HALL, K.E.; RAY, C.; KI, S.J.; SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. *Journal of environmental management*, v. 159, p. 227-234, 2015.

INOUE, M.H.; SANTANA, C.T.C.; OLIVEIRA, J.R.; POSSAMAI, A.C.S.; SANTANA, D.C.; ARRUDA, R.A.D.; SZTOLTZ, C.L. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. *Planta Daninha*, p. 429-435, 2011.

LEAL, M.R.L.; GALDOS, M.V.; SCARPARE, F.V.; SEABRA, J.E.; WALTER, A., OLIVEIRA, C.O. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. *Biomass and Bioenergy*, v. 53, p. 11-19, 2013.

MONQUERO, P.A.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V.; AMARAL, L.R. Eficiência de herbicidas pré-emergentes após períodos de seca. *Planta daninha*, v. 26, n. 1, p. 185-193, 2008.

OLIVEIRA JR., R.S.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, C.W. Sorption–Desorption of Aminocyclopyrachlor in Selected Brazilian Soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 59, n. 8, p. 4045-4050, 2011.

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

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Test Nº. 312: Leaching in soil columns; Paris, 2004, 15 p.

PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE - PPDB. Developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU); University of Hertfordshire. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1668.htm#none>. Acessado em Jun 2018.

RITTENHOUSE, J.L.; RICE, P.J.; SPOKAS, K.A.; KOSKINEN, W.C. Assessing biochar's ability to reduce bioavailability of aminocyclopyrachlor in soils. *Environmental pollution*, v. 189, p. 92-97, 2014.

ROSSI, L. Proposed registration of aminocyclopyrachlor on non-crop areas, sod farms, and residential lawns. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs Registration Division: Washington DC, 2010.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos - SiBCS. 3ª ed. EMBRAPA, Brasília - DF, 2013. 353 p.

TOLEDO, R.E.B.; PERIM, L.; NEGRISOLI, E.; CORRÊA, M.R.; CARBONARI, C.A.; ROSSI, C.V.S.; VELINI, E.D. Eficácia do herbicida amicarbazone aplicado sobre a palha ou no solo no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, p. 319-326, 2009.

TONIÊTO, T.A.P.; PIERRI, L.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 64, n. 20, p. 3960-3966, 2016.

TURNER, R.G.; CLAUS, J.S.; HIDALGO, E.; HOLLIDAY, M.J.; ARMEL, G.R. Technical introduction of the new DuPont vegetation management herbicide aminocyclopyrachlor. In. *Proceedings of Western Society Weed Science*; Albuquerque – New Mexico, v. 62, p. 405, 2009.

VALLÉE, R.; DOUSSET, S.; BILLET, D.; BENOIT, M. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 7, p. 4895-4905, 2014.

5 CONCLUSÃO GERAL

Para a cultivar de cana-de-açúcar RB966928 no sistema de mudas pré-brotadas, os herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor associados em formulação foram seletivos até a dose de $1299,50 + 345,00 + 80,50$ g i.a. ha^{-1} em condições de campo, não afetando o índice SPAD, a altura e o número de perfilhos. Para o parâmetro produtividade a associação dos herbicidas causou menor impacto comparado a aplicação dos herbicidas isolados.

A associação formulada dos herbicidas diuron, hexazinone e aminocyclopyrachlor diminuiu a intensidade da lixiviação no tempo comparada aos herbicidas isolados, mas não impediu. O diuron associado lixiviou menos, retido em maior concentração na camada de 0-10 cm, o hexazinone ficou distribuído no perfil do solo (0-30 cm) e o aminocyclopyrachlor lixiviou, com maior concentração na camada de 20-30 cm aos 90 DAA.

O aminocyclopyrachlor aplicado sobre a palha de-cana-de-açúcar pode ser transportado para o solo. No entanto, quanto maior for a quantidade de palha maior será o impedimento para o herbicida atingir o solo, como observado no experimento em que 20 t ha^{-1} de palha reteve mais o aminocyclopyrachlor. Ao atingir o solo, o aminocyclopyrachlor tem potencial de lixiviação, o que pode ser constatado através de suas características físico-químicas.