**SORÇÃO, DESSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA
¹⁴C-DICLOSULAM EM UM LATOSSOLO VERMELHO SOB
SISTEMAS DE PLANTIO CONVENCIONAL E DIRETO**

ADERBAL ALMEIDA ROCHA

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Dezembro – 1999

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Rocha, Aderbal Almeida

Sorção, dessorção e degradação do herbicida ¹⁴C-diclosulam em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional e direto / Aderbal Almeida Rocha. - Piracicaba, 1999.

76 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1999.
Bibliografia.

1. Degradação microbiana 2. Dessorção 3. Herbicida 4. Latossolo Vermelho 5. Plantio 6. Química do solo 7. Sorção I. Título

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

A meus pais

Lindolfo Pereira de Almeida "*in memorian*" & Maria da Rocha Almeida

OFEREÇO

"O futuro do Brasil está ligado a sua terra.
O manejo adequado de seus solos é a chave
mágica para a prosperidade e bem estar geral."
(Artur Primavesi)

Aos manos(as): João Batista, Ademar, Maria de
Fátima, Geraldina, Sônia, Sonilda, Aldimeia e
Claudinéia. Aos sobrinhos(as): Márcia, Juliana,
Marcos Roberto, Patrícia, Priscila, Neucy, Leandro
Jesus, Guilherme e Rodrigo. Aos cunhados:
Guilhemar, Ercy, Nivaldo e a cunhada Fatinha.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar o dia a dia, renovando as esperanças e sonhos.

Aos contribuintes da nação brasileira, que permitiram ao CNPq fornecer-me a bolsa de estudos.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, em especial aos Departamentos de Solos e Nutrição de Plantas e de Ciências Exatas e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), pela oportunidade oferecida para realização do curso.

Ao professor Dr. Arquimedes Lavorenti, pela orientação, amizade, paciência e incentivos no transcorrer de todo o curso.

Ao Dr. Valdemar Luis Tornisielo e a Dra. Jussara Borges Regitano, pela amizade e paciência de ensinar as técnicas utilizadas neste trabalho.

À empresa Dow AgroSciences pela colaboração e auxílio, em especial à Ricardo Boeker, Ricardo Henrique Montewka, Otávio Balderrama e Lêda C. Amaral.

Ao amigo Marcelo Alves, pela constante ajuda desde os tempos de Viçosa.

Aos moradores da vila da pós-graduação, pelo convívio e amizade, em especial à Casa 02 “Os Bonitão®”: Jailson Fagundes, Antônio Baptista, Evandro Righi, Robinson Andrade e João Araújo, pelas comemorações a cada vitória.

Aos amigos(as) que sempre deram aquela força e proporcionaram-me momentos de muita alegria: Márcia Simonete, Cláudia Teixeira, Quelmo, Timm, César de Castro, João Batista, Jonas/Luciana, Regis/Selma, José C. Verle, Gláucia, Gerbson, Allan, Sebastião, Adonis, Rafael, Cinthia, Carla Rossi, Carla Freire, Silvino, Silvânio, Pedro, Wadson, Márcia Soares, Corazza, Moisés, Flávio, Moema, Cristina, Dinis, Êder, Kenia e Cris.

Aos colegas do curso Solos e Nutrição de Plantas: Cristiano, Fábio Vale, Edna, Oscarlina, Fátima Peixoto, Fernando, Marchiori, Ana Rosa, Adriana, Fábio Prata, Tadeu, Nívea, Jeane, Jean e Genelício.

Aos pós-graduandos do CENA/USP: Ana Cella, Rosana, Cidinha, Glauco, Ana Maria, Priscila e Márcia; aos funcionários: Rosângela Rocha e Carlos A. Dorelli e aos estagiários(as): Solange Chitolina, Fernanda, Mariana, Júlio, Renato, Juliano, Eduardo Petri e Gilberto, pela colaboração e convivência harmoniosa.

Aos funcionários(as) do Laboratório de Química: Angélica, Armelinda, Gê, Carlos, Janaina, Lenita, Rita e aos estagiários(as): Simoni, Fernando, Fernanda, Mauricio, Aline, Frederico e Daniel, pela colaboração e convivência harmoniosa.

Aos professores(as): Maria Emília, Rodella, Beauclair, Chitolina, Alcarde, Sônia, Elke Cardoso, Regina Monteiro, Marisa e Brigitte, pela colaboração.

Aos amigos Benício, Mauro Camacho, Wilson, José e Júnior Fava pela valiosa ajuda, incentivos e orientação desde o início da vida acadêmica.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, em especial aos professores Liovando M. da Costa, Antônio C. Ribeiro e Ivo Juckson e aos amigos doutores Josias Miranda, Gilson Moura Filho e Paulo Cesar Gomes, pela orientação nos projetos de iniciação científica, amizade e incentivo.

Aos amigos(as) que a distância concederam-me muita força e otimismo: André Bottan, Ana Paula, Andréa, Lane Mabel, Eduardo Sanches, Pedro, Luis Gueratto, Cidália Gabriela, Ivanete, Helena e Valmira.

À bibliotecária Marília do CENA/USP, pela colaboração.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, minha formação pessoal e profissional.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
CURRICULUM VITAE.....	xi
RESUMO.....	xii
SUMMARY.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Diclosulam.....	3
2.2 Comportamento de herbicidas no solo.....	4
2.2.1 Degradação de herbicidas.....	5
2.2.2 Sorção e dessorção.....	10
2.2.3 Resíduos ligados.....	11
2.3 Sistemas de plantio convencional e direto.....	13
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1 Solos.....	16
3.2 Teor de água no solo.....	18
3.3 Herbicida.....	18
3.4 Experimento de atividade microbiana.....	19
3.5 Experimento de degradação do ¹⁴ C-diclosulam.....	20
3.5.1 Mineralização.....	21
3.5.2 Extração e dessorção.....	21
3.5.3 Caracterização e quantificação do diclosulam e metabólitos.....	22
3.5.4 Determinação dos resíduos ligados.....	23

3.6 Experimento de sorção e dessorção.....	24
3.6.1 Preparo das soluções de herbicida.....	24
3.6.2 Determinação das quantidades sorvida e dessorvida.....	25
3.6.3 Cálculo das quantidades de herbicida sorvida e dessorvida.....	25
3.6.4 Isotermas de sorção e dessorção.....	26
3.6.5 Cálculos dos coeficientes K_d e K_{oc}	27
3.7 Cálculo da meia vida.....	27
3.8 Determinação do potencial de lixiviação.....	28
3.9 Análise estatística.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Atividade microbiana.....	30
4.2 Mineralização do ^{14}C -diclosulam.....	33
4.3 Quantidades extraída e dessorvida.....	35
4.4 Identificação do diclosulam e metabólitos.....	38
4.5 Resíduos ligados.....	45
4.6 Recuperação do herbicida.....	47
4.7 Meia vida.....	48
4.8 Sorção e dessorção.....	48
4.9 Potencial de lixiviação.....	52
5 CONCLUSÕES.....	53
REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
APÊNDICES.....	63

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Processo de degradação aeróbica do herbicida diclosulam proposto por Yoder et al. (1999).....	8
2 Estrutura molecular do herbicida diclosulam (N-[2,6-diclorofenil]-5-etoxi-7-fluoro(1,2,4)triazolo-[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida).....	19
3 Frasco de Bartha & Pramer (1965), utilizado para incubar os solos nos experimentos de atividade microbiana e degradação.....	19
4 Atividade microbiana de um Latossolo Vermelho, sem (SH) e com (CH) aplicação de diclosulam. Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).....	31
5 Influencia do sistema de manejo do solo na atividade microbiana de um Latossolo Vermelho, sob sistema de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).....	32
6 Percentagem de mineralização acumulada ($^{14}\text{CO}_2$), do total aplicado de diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).....	34
7 Percentagem do diclosulam extraída do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,05$).....	36

8	Percentagem do diclosulam dessorvida do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).....	37
9	Percentagem do diclosulam extraída (E) e dessorvida + extraída (D+E) do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).....	38
10	Percentagem de diclosulam e metabólito, extraídos com solução de acetona:HCl, em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).....	39
11	Cromatogramas dos extratos concentrados de diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), 0- 35 dias de incubação.....	40
12	Cromatogramas dos extratos concentrados de diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), 36-119 dias de incubação.....	41
13	Percentagem do diclosulam e metabólitos dessorvidos em relação ao total aplicado do herbicida diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).....	42
14	Cromatogramas dos extratos dessorvidos de diclosulam com solução de CaCl_2 5 mmol L^{-1} , em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).....	43
15	Metabólitos de diclosulam identificados pelo processo de cromatografia	

15	Metabólitos de diclosulam identificados pelo processo de cromatografia de camada delgada. A) 5-hydroxy-DE-564 e; B) 8-Cl-diclosulam.....	44
16	Percentagem de resíduos ligados de diclosulam do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F(P < 0,01).....	46
17	Percentagem total de recuperação do herbicida ¹⁴ C-diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), nas extrações (E) e dessorções + extrações (D+E).....	47
18	Curvas de sorção e dessorção do diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob plantio convencional.....	50
19	Curvas de sorção e dessorção do diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistema de plantio direto.....	51
20	Cromatograma do último extrato de dessorção do experimento de sorção e dessorção.....	52

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Características químicas do Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e plantio direto (PD).....	17
2 Características da granulometria do Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e plantio direto (PD).....	17
3 Parâmetros de sorção e dessorção do herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).....	49

CURRICULUM VITAE

Aderbal Almeida Rocha, filho de Lindolfo Pereira de Almeida e Maria da Rocha Almeida, nasceu em 30 de março de 1974, no Distrito de Santo Antônio do Rio Verde, Município de Catalão – Goiás.

Cursou ginásio agrícola na Escola Agrícola de Catalão – Goiás (86/89), colegial em Técnico Agropecuária na Escola Agrotécnica Federal de Uberlândia – Minas Gerais (90/92). Formou-se em Engenheiro Agrônomo na Universidade Federal de Viçosa – Minas Gerais (93 a 97). Em fevereiro/98 ingressou no curso pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, concluindo em fevereiro de 2000.

Na graduação foi bolsista de trabalho no Departamento de Solos da UFV (mai/93 a jul/94); da FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (jul/94 a jul/95); do PIBIC/CNPq/UFV (jul/95 a jul/97), nas áreas de química, manejo e conservação do solo e da água. Foi Monitor de Construções Rurais e Ambiência (ago/97 a nov/97) no Departamento de Engenharia Agrícola da UFV. No curso de pós-graduação foi estagiário do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da Universidade de São Paulo, PAE/USP (fev/99 a jul/99), na disciplina de graduação, LCE 108 - Química Inorgânica e Analítica.

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA
¹⁴C-DICLOSULAM EM UM LATOSSOLO VERMELHO SOB
SISTEMAS DE PLANTIO CONVENCIONAL E DIRETO**

Autor: ADERBAL ALMEIDA ROCHA

Orientador: Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

RESUMO

O herbicida diclosulam, N-[2,6-diclorofenil]-5-etoxi-7-fluoro(1,2,4)-triazolo [1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida, é aplicado em pré-plantio incorporado ou pré-emergência para o controle de dicotiledôneas na cultura da soja. Foi lançado no mercado brasileiro na safra 97/98, com isso poucas informações foram encontradas relatando seu comportamento no solo. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram de estudar a degradação, os processos de sorção, dessorção e o efeito do diclosulam na atividade microbiana, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional e direto. Para tanto, foram coletadas amostras deste solo na profundidade de 0 a 5 cm, em áreas adjacentes com sistemas de plantio convencional e direto (10 anos consecutivos de cultivo de milho, soja e milheto). Os ensaios foram desenvolvidos em laboratório. No experimento de atividade microbiana foram incubados 80 g de solo em frascos de Bartha, em sala escura climatizada à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, conduzido no delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial 2×2 , sendo os fatores sistema de manejo (plantio convencional e direto) e herbicida (presença e ausência), com três repetições por tratamento. Nos tratamentos com herbicida aplicou-se o equivalente 87 g ha^{-1} do ingrediente ativo, na forma de produto técnico. A atividade microbiana foi determinada nos seguintes dias de incubação: 0, 2, 7, 14, 28, 63, 91 e 119.

Para o estudo da degradação do ^{14}C -diclosulam foram incubados 80 g de solo em frascos de Bartha, em sala escura climatizada à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, conduzido no delineamento inteiramente casualizado, com duas repetições por tratamento e o teor de água nos solos mantidos a 60 % da capacidade de campo. Foi aplicado a dose equivalente a 87 g ha^{-1} do ingrediente ativo radiomarcado ($28,4\text{ mCi mmol}^{-1}$). A mineralização, quantificação de produto original e metabólitos de ^{14}C -diclosulam foram efetuadas nos seguintes dias após a aplicação do herbicida: 2, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 63, 77, 91, 105 e 119. A mineralização foi quantificada por cintilometria líquida, em que o $^{14}\text{CO}_2$ desprendido foi absorvido em solução de NaOH 200 mmol L^{-1} . A extração do produto original e dos metabólitos foi realizada com solução de acetona:HCl 100 mmol L^{-1} (9:1, v/v). A dessorção foi feita com solução de CaCl_2 5 mmol L^{-1} , com o objetivo de determinar a biodisponibilidade do herbicida, nos dias 0, 7, 14, 28, 63, 91 e 119 de incubação. O produto original e os metabólitos de ^{14}C -diclosulam foram separados por cromatografia de camada delgada e determinados por radio-scanner. No solo residual após os processos de extração e dessorção/extração foi determinado os resíduos ligados formados, por combustão seca. O experimento de sorção e dessorção foi conduzido em triplicata, no delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial 2×5 , sendo dois sistemas de manejo (plantio convencional e direto) e cinco doses (concentrações) do herbicida ($0,057$; $0,114$; $0,228$; $0,456$ e $0,912\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$). A quantificação do ^{14}C -diclosulam na solução de equilíbrio foi feita por meio de cintilometria líquida. Conclui-se que: 1) A degradação, atividade microbiana e resíduos ligados foram superiores no solo sob sistema de plantio direto; 2) O diclosulam nas condições estudadas não apresentou efeito tóxico aos microrganismos heterotróficos do solo e; 3) Os sistemas de manejo não influenciaram os processos de sorção e dessorção do herbicida no solo e verificou-se histerese nas curvas de dessorção.

SORPTION, DESORPTION AND DEGRADATION OF ^{14}C -DICLOSULAM HERBICIDE IN RHODIC HAPLUDOX UNDER TILLAGE AND NO- TILLAGE SYSTEMS

Author: ADERBAL ALMEIDA ROCHA

Adviser: Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

SUMMARY

Diclosulam herbicide, N-[2,6-dichlorophenyl]-5-etoxi-7-fluor(1,2,4)-triazol [1,5c]-pirimidine-2-sulfonamida, is applied as pre-planting and incorporated and also as pre-emergency for the control of broad leaf in soybeans. It was introduced into the brazilian market on 1997/1998 and there is a lack of information concerning its behavior under tropical conditions. The aim of this work was to study the sorption/desorption, degradation and microbial activity in a Rhodic Hapludox soil under tillage and no-tillage systems. Soil samples were collected at 0-5 cm depth, in parallel areas with 10 subsequent years of tillage and no-tillage systems with corn and soybeans. The experiments were made under laboratory conditions. A microbial activity experiment with technical product was carried using a random factorial design of 2×2 where tillage and no-tillage systems and the presence and absence of herbicide were the variables, with three replicates per treatment, 80 grams of each soil were incubated in the dark in Bartha flasks at $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ and 60% of water holding capacity and was used 87 g ha^{-1} doses of the active ingredient in the form of technical product. The microbial activity was evaluated at 0, 2, 7, 14, 28, 63, 91 and 119 days after application. For the ^{14}C -diclosulam degradation study, 80 grams of each soil were incubated in the dark in Bartha flasks at $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ and 60% of water holding capacity, using random

design with two replicates per treatment. It was used 87 g ha⁻¹ doses of the radiolabelled compound (28.4 mCi mmol⁻¹). The mineralization and parent compound and/or metabolites characterization were evaluated at 2, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 63, 77, 91, 105 and 119 days after application. Liquid scintillation counting (LSC) was used to measure the radioactivity. ¹⁴CO₂ evolved was collected in NaOH 200 mmol L⁻¹ solution and the extraction of the parent compound and/or metabolites was made with acetone:HCl 100 mmol L⁻¹ solution (9:1, v/v). Desorption was made using CaCl₂ 5 mmol L⁻¹ solution in order to verify the bioavailability of the compound, after 0, 7, 14, 28, 63, 91 and 119 days of incubation. Parent compound and/or metabolites were separated by thin layer chromatography (TLC) and determined by radioscanner. After the extraction and the desorption/extraction steps, the bound residues were evaluated through combustion. Sorption and desorption experiment were carried out at random factorial design of 2 x 5 where tillage and no-tillage systems and five different doses (0,057; 0,114; 0,228; 0,456 and 0,912 µg mL⁻¹) were the variables, with three replicates per treatment. With the results obtained it was possible to conclude: 1) the diclosulam degradation, microbial activity, diclosulam bound residues formation were higher in the soil under no-tillage system; 2) diclosulam was not influenced the soil microbial activity; 3) the management of the soil system did not influence the sorption and desorption of the diclosulam herbicide.

1 INTRODUÇÃO

O controle químico de plantas daninhas é o mais utilizado na agricultura, devido os herbicidas apresentarem alta eficiência agronômica e econômica, ação rápida e efeitos prolongados. O aumento da área cultivada e a escassez e custo da mão-de-obra inviabilizam outras formas de controle.

Atualmente é de suma importância que se utilizem sistemas de manejo do solo, que minimizem os impactos ambientais advindos da agricultura intensiva. Nesse sentido o sistema de plantio direto é o mais indicado.

No sistema de plantio direto, a ausência de revolvimento do solo e a manutenção dos restos culturais proporcionam acúmulo de material orgânico na superfície do solo. A decomposição lenta e gradual favorece o aumento do teor de matéria orgânica e da biomassa microbiana em relação ao sistema convencional.

O comportamento dos herbicidas e/ou pesticidas no solo está intimamente relacionado com os fatores climáticos, as propriedades físico-químicas e biológicas do solo e do herbicida, do sistema de manejo adotado e da planta cultivada.

Os herbicidas podem ser aplicados de duas formas: diretamente ao solo, antes da emergência das plantas daninhas ou sobre as plantas daninhas, após sua emergência. No segundo caso, parte do produto aplicado atinge a superfície do solo e outra parte é adicionada ao solo pela morte das plantas daninhas tratadas ou pelo escoamento (lavagem) do produto das folhas, no

momento da aplicação ou pela ação das chuvas, de uma forma ou outra o depósito final dos herbicidas é o solo.

No solo, os herbicidas apresentam comportamento complexo, que é resultante de numerosas interações com os constituintes das diferentes frações do solo. O conhecimento dos processos de interação entre o produto aplicado e o solo é de suma importância agrônômica, tanto no aspecto da viabilidade econômica, como do ponto de vista da proteção ambiental.

A sorção e dessorção são processos importantes envolvidos no comportamento dos herbicidas no solo, devido estarem diretamente relacionados aos processos de transporte e transformação das moléculas. Como os solos são distintos entre si, além dos diferentes tipos de manejo, espera-se que a natureza e intensidade dos processos sortivos e dessortivos sejam distintos. Assim sendo, na prática se torna difícil estabelecer a dose mínima adequada para o controle efetivo das plantas daninhas nessas condições e garantir o mínimo de impacto ambiental.

O herbicida diclosulam pertence ao grupo químico triazolo pirimidina sulfonilidas, cujo nome químico é N-[2,6-diclorofenil]-5-etoxi-7-fluoro(1,2,4) triazolo[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida. É aplicado em pré-plantio incorporado ou pré-emergência, tem ação seletiva para a cultura da soja, controlando plantas daninhas de folhas largas. Foi lançado recentemente no mercado brasileiro (safra 97/98), com isso poucas informações foram encontradas relatando seu comportamento no solo.

Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram: estudar a degradação e os processos de sorção e dessorção e avaliar o efeito do herbicida diclosulam na atividade microbiana em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional e direto. As seguintes hipóteses foram formuladas: 1) A degradação e a sorção do diclosulam são maiores neste solo sob sistema de plantio direto? 2) A dessorção do diclosulam é menor neste solo sob sistema de plantio direto? e; 3) O diclosulam tem efeito tóxico aos microrganismos heterotróficos do solo?

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Diclosulam

O diclosulam é um herbicida sistêmico recomendado para aplicação em pré-plantio incorporado ou pré-emergência, formulação grânulos dispersíveis em água, concentração 840 g kg⁻¹, fabricado pela empresa Dow AgroSciences. Tem ação seletiva para a cultura da soja, pertence ao grupo químico triazolo pirimidina sulfonanilidas, cujo nome químico é N-[2,6-diclorofenil]-5-etoxi-7-fluoro(1,2,4) triazolo[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida. Sua solubilidade em água a pH 7,0 é de 124 mg L⁻¹ e a pH 5,0 se reduz para 117 mg L⁻¹. A pressão de vapor 5,0 x 10⁻¹⁵ mm Hg a 25 °C, pK_a 4,09 e K_{ow} de 1,42. A DL₅₀ via oral para ratos é maior que 5000 mg kg⁻¹ e a dérmica é maior que 2000 mg kg⁻¹ da formulação 840 g kg⁻¹ (Rodrigues & Almeida, 1998).

O diclosulam é registrado no Brasil somente para a cultura da soja, para controlar plantas daninhas dicotiledôneas. É absorvido pela planta por meio do caulículo das plântulas em germinação/emergência, o qual é translocado para os pontos de crescimento ou meristemas apicais e inibe a enzima ALS - acetolactato sintetase, a qual é essencial para a síntese dos aminoácidos valina, leucina e isoleucina, aminoácidos essenciais ao desenvolvimento das plantas (Rodrigues & Almeida, 1998).

No solo a sorção é influenciada principalmente pelos teores de água e matéria orgânica. A degradação é principalmente microbiana e as perdas por fotodecomposição e/ou volatilização são insignificantes (Rodrigues & Almeida, 1998).

2.2 Comportamento de herbicidas no solo

O comportamento é a maneira de uma molécula (herbicida) se interagir em determinado ambiente, de acordo com as propriedades físico-químicas da molécula e do ambiente, juntamente com a influência climática durante as interações (Lavorente, 1996).

Os herbicidas são compostos que aplicados às plantas sensíveis reagem com seus constituintes morfológicos ou interferem nos seus sistemas bioquímicos, promovendo efeitos morfológicos ou fisiológicos de graus variáveis, podendo levá-las a morte (Camargo, 1986).

O comportamento de herbicidas no solo é governado por três fatores principais: estrutura química e propriedades dos compostos; características físicas, químicas e biológicas e; condições ambientais (Luchini, 1987). Portanto, em razão das numerosas interações entre as fases sólidas, líquidas e gasosas do solo fica difícil entender a natureza precisa das interações. Por exemplo, a sorção dos herbicidas nas superfícies sólidas do solo depende principalmente das interações herbicida-colóide, no entanto outras interações também ocorrem simultaneamente. A explicação dessas interações é complicada, devido à diversidade das propriedades físico-químicas dos herbicidas, da complexidade da superfície coloidal e pela composição variável da solução do solo (Green, 1974).

Os processos que influenciam o comportamento dos herbicidas no solo segundo Rodrigues (1985), são: decomposição microbiana; decomposição química; fotodecomposição; volatilização; lixiviação; sorção nos colóides do solo e remoção pelas culturas. As propriedades físicas e químicas do herbicida, as propriedades físicas e químicas do solo e o método de aplicação do herbicida também são importantes no comportamento dos herbicidas no solo.

A maioria dos herbicidas utilizados na agricultura são moléculas orgânicas sintetizadas pelo homem, que na maioria das vezes sofre biodegradação rápida no ambiente. Os mecanismos pelos quais eles são

biodegradados na natureza são similares aos que ocorrem naturalmente com as moléculas orgânicas (Ashton, 1982).

O uso seguro e eficiente de herbicidas aplicados ao solo requer o conhecimento da duração de sua atividade; dos processos que controlam sua persistência no meio; dos fatores que afetam sua disponibilidade para as plantas; de sua seletividade entre as culturas e as plantas daninhas e possíveis efeitos secundários sobre os microrganismos do solo. Do herbicida que chega ao solo, somente parte fica disponível para as plantas. Esta situação é resultante das interações que ocorrem entre o herbicida e o solo, em função de sua natureza química, formulação e dosagem aplicada (Blanco, 1979).

Na estimativa da persistência de um produto químico nas diferentes situações, devemos conhecer como as taxas de degradação são afetadas pelo solo e os fatores ambientais. Dos muitos estudos referentes a persistência de herbicidas no solo, a maioria deles não fornece informações necessárias para caracterizar o processo de degradação em si (Ponchio, 1990).

A persistência é o intervalo de tempo a partir da aplicação dos pesticidas (herbicidas) e o tempo que estes permanecem ativos no solo (Klingman & Ashton, 1975). Ela é uma das principais características que afeta a eficácia dos herbicidas aplicados ao solo, no controle de plantas daninhas e seu impacto na qualidade do ambiente (Cheng & Lehmann, 1985).

A persistência dos herbicidas não é propriedade fixa, mas é influenciada por fatores como o tipo de solo, condições climáticas após a aplicação e por alguns tratos culturais como a adição de matéria orgânica (Costa, 1992; Souza, 1994 e Prata, 1998).

2.2.1 Degradação de herbicidas

A degradação ou transformação refere-se a combinação de transformações químicas, fotoquímicas e biológicas de moléculas no solo, subsequente a sua aplicação, sendo eventualmente decomposto a subprodutos

finais inorgânicos como CO_2 , H_2O , sais minerais (mineralização) e substâncias húmicas (metabólitos naturalmente encontrados no solo) (Ponchio, 1990).

A degradação dos pesticidas no solo ocorre em função de várias reações bióticas e abióticas que compreendem: reações primárias (oxidação, redução, hidrólise) e secundárias (conjugações e reações com constituintes do solo), sendo que o grau de persistência é influenciado pelas condições ambientais (temperatura, teor de água, tipo de solo, aeração etc.), presença de outros pesticidas e características químicas da molécula (Scheunert et al., 1992).

Os herbicidas são inativados no ambiente por meios biológicos, químicos e físicos. A inativação normalmente envolve a degradação das moléculas, que dependem da natureza desta e das condições do ambiente (Ashton & Grafts, 1973). Em geral, a biodegradação das moléculas dos herbicidas é dominante, no entanto, certamente há trocas químicas ou modificações físicas.

A taxa de metabolismo microbiano de pesticidas no solo varia em função da disponibilidade da molécula para os microrganismos e do sistema de enzimas capaz de degradá-la. Além desses fatores, o teor de água no solo, a temperatura, a aeração, o pH e os níveis de nutrientes também afetam este processo (Anderson & Domisch, 1978). A biodegradação é um dos processos mais importantes na dissipação dos herbicidas no solo. O processo é dependente de ação catalítica de enzimas específicas produzidas pelos microrganismos. Essas enzimas podem estar presentes dentro dos microrganismos ou podem ser secretadas ou liberadas para a solução do solo, onde entram em contato ou reagem com a molécula do herbicida (Rodrigues, 1985). Correlação positiva entre biomassa microbiana e taxa de degradação de dois herbicidas tiocarbamatos foi relatada por Anderson (1981).

Durante a degradação, inúmeros produtos podem ser formados, alguns podem ser persistentes e/ou tóxicos. Desse modo, se o produto intermediário é persistente e tóxico, o risco ambiental deve ser considerado (Alexander, 1972). Em muitos estudos sobre pesticidas a ênfase é dada ao composto original, no entanto, alguns metabólitos também podem ser tóxicos (Hallberg, 1989).

A degradação de herbicidas no solo é determinada por processos físico-químicos e biológicos que são afetados por dois importantes grupos de fatores: o inerente a estabilidade dos compostos (relacionado com a estrutura molecular) e as propriedades do solo. Como há grande variedade de produtos químicos e diferentes tipos de solo, fica extremamente difícil encontrar uma relação geral entre persistência no solo e estrutura molecular (Albuquerque, 1991).

Os seguintes fatores influenciam na degradação dos pesticidas no solo: climáticos (temperatura e umidade); do solo (pH, matéria orgânica, argila, óxido de ferro e de alumínio, tipo de população microbiana, estrutura, porosidade e fertilidade); solubilidade e estrutura-química do produto (Kaufman, 1974; Rodrigues, 1985).

Reddy et al. (1995) verificaram maior mineralização do herbicida chlorimuron em solos sob plantio direto. Explicaram os resultados relatando que são maiores os teores de carbono orgânico, população microbiana e atividade das enzimas nos solos sob sistema de plantio direto, comparado ao sistema convencional.

Moléculas não iônicas polares são mais facilmente degradadas do que aquelas não iônicas e apolares, porque as apolares tem menor solubilidade em água e alta sorção pela matéria orgânica, as quais afetam a biodisponibilidade, que as protegem dos ataques microbianos (Goring et al., 1975).

Na degradação aeróbica do herbicida diclosulam proposta por Yoder et al. (1999), a molécula é transformada em três metabólitos principais(Figura 1):

- Aminosulfonil triazolpirimidina (**ASTP**);
- N-[2,6-diclorofenil]-5-hidroxi-7-fluoro[1,2,4]-triazolo[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida (**5-OH-diclosulam**) e;
- N-[2,6-diclorofenil]-5-hidroxi-7-fluoro-8-cloro-[1,2,4]-triazolo[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida (**8-Cl-diclosulam**).

Figura 1 – Processo de degradação aeróbica do herbicida diclosulam proposto por Yoder et al. (1999).

A atividade microbiana é reconhecida como o fator mais importante na degradação de herbicidas no solo. A função dos microrganismos do solo na transformação de herbicidas tem sido demonstrada em vários trabalhos (Freitas et al., 1979; Rocha et al., 1995; Monteiro, 1997 e Prata, 1998).

A atividade microbiana é influenciada pelas condições do solo, tais como: pH, teor de água, temperatura, sistema de manejo, as quais também afetam a degradação de herbicidas no solo. As práticas de manejo do solo também influenciam a atividade microbiana, com reflexos em suas características físicas, químicas e biológicas, como ocorre em solos sob sistemas de plantio convencional e direto. A calagem e a adubação mineral ou orgânica favorecem o desenvolvimento microbiano de forma direta, pelo aumento do pH e disponibilidade de nutrientes às células microbianas e de forma indireta, pela maior produção vegetal, que acarreta aumento da atividade rizosférica. O manejo dos restos culturais e o grau de preparo do solo afetam sua temperatura, umidade, aeração e distribuição desses resíduos (Cattelan & Vidor, 1990).

A atividade microbiana do solo representa a atividade dos microrganismos heterotróficos do solo, a qual pode ser determinada por radiorespirometria. Esse método é baseado no desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$, resultado das transformações do substrato radiomarcado com ^{14}C pelos microrganismos heterotróficos do solo. O uso de compostos radiomarcados podem fornecer valiosas informações a respeito da atividade metabólica do solo. Poucos métodos apresentam precisão na determinação da atividade microbiana do solo em condições normais, tendo em vista que a adição de quantidades excessivas de substrato levam a proliferação e conseqüente favorecimento de alguns grupos de microorganismos. Contudo, a radiorespirometria permite rápida e confiável avaliação dos microrganismos heterotróficos ativos do solo, utilizando pequena quantidade de substrato (Freitas et al., 1979).

Os herbicidas quando aplicados ao solo podem apresentar efeitos diversos a população microbiana e à atividade da mesma. Estes efeitos podem ser deletérios, estimulantes e/ou inexistentes.

2.2.2 Sorção e dessorção

Adsorção, em geral, é o termo utilizado para descrever o processo reversível, envolvendo a atração e retenção de uma substância química na superfície de partículas do solo por período de tempo que depende da afinidade entre ambas. A diferença entre adsorção (fenômeno de superfície), precipitação (fenômeno químico de acúmulo de partículas sólidas) e absorção pelos colóides do solo e organismos é difícil. Com isso, tem sido muito utilizado o termo sorção para descrever esses processos (Koskinen & Harper, 1990). Portanto, sorção refere-se ao processo geral, sem diferir os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação.

A sorção influencia diretamente os processos de transformação química e biológica, transporte de pesticidas para a atmosfera e meio aquático. Portanto, a sorção é o principal fator que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo (Oliveira Junior, 1998).

As propriedades dos herbicidas que mais interferem no processo de sorção descritos por Russel (1973) são: carga molecular, forma, configuração, constante de ionização e solubilidade em água.

A fração orgânica dos solos é responsável pela sorção da maioria dos compostos, principalmente os hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros poluentes não polares. A extensão desta retenção está diretamente correlacionada com a percentagem de carbono orgânico no solo e com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) da molécula, que é a medida da hidrofobicidade do composto químico (Alexander, 1994). Normalmente, quanto maior o teor de matéria orgânica do solo, maior a sorção dos herbicidas hidrofóbicos.

Kretova et al. (1986), verificaram que o processo de sorção diminuiu a velocidade de degradação de ^{14}C -atrazina, quando comparado com o estado não sorvido do herbicida. Observaram também que nos solos com baixos teores de matéria orgânica a velocidade de degradação foi maior que em solos com altos teores.

A sorção de vários herbicidas foi determinada por Felsot & Dahm (1979) em 5 solos com diferentes teores de matéria orgânica. Os autores obtiveram alta correlação entre o processo de sorção e o teor de matéria orgânica. Mostraram também que, em geral, a sorção diminuiu e a dessorção aumentou, quando a matéria orgânica destes foi oxidada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Day et al. (1968), correlacionaram os valores de sorção com diversas características de 65 solos e o herbicida simazina, obtendo boas correlações para o teor de argila, areia, silte, matéria orgânica, CTC e baixa correlação para o pH do solo. Concluindo que alta sorção implica em baixa disponibilidade do herbicida em solução, portanto, nestes casos exige dosagem proporcionalmente maior do herbicida para se obter a mesma eficiência.

O efeito da matéria orgânica na sorção pode influenciar na eficiência agronômica dos herbicidas. Para controlar 80 % de plantas daninhas com trifluralina é necessário que a dose seja aumentada em $0,29 \text{ kg ha}^{-1}$ a cada 1 % de aumento da matéria orgânica do solo (Peter & Weber, 1985).

O processo de dessorção disponibiliza o herbicida aos processos de absorção, degradação e transporte. A dessorção do herbicida pode afetar culturas sensíveis ao mesmo.

2.2.3 Resíduos ligados

Resíduos ligados representam compostos (herbicidas) em solos, plantas e animais que persistem na matriz na forma de composto original ou de metabólito(s) após extrações. O método de extração não deve alterar substancialmente os próprios compostos ou a estrutura da matriz. A natureza da ligação pode ser esclarecida em parte por métodos de extração que alteram a matriz com técnicas sofisticadas. Em geral, a formação de resíduos ligados diminui significativamente a biodisponibilidade (Führ & Ophoff, 1998). Khan

(1982) sugeriu que resíduos ligados podem ser formados pela incorporação das moléculas nas substâncias húmicas, no momento do processo de humificação.

O potencial de risco dos resíduos ligados é devido as seguintes razões: 1) a sua natureza e/ou identidade não é conhecida; 2) pouco se conhece à respeito do significado desses resíduos ligados em termos de biodisponibilidade, toxicidade e natureza cumulativa; 3) os métodos convencionais podem não detectar esses tipos de resíduos, subestimando assim a carga total de pesticida no solo ou planta e; 4) o destino dos resíduos ligados no ambiente é pouco conhecido (Khan, 1982).

O processo de formação de resíduos ligados de herbicidas nas partículas dos solos está relacionado principalmente com a matéria orgânica e ao processo de sorção. Isto ocorre devido as frações orgânicas do solo terem potencial para formar ligações químicas estáveis com pesticidas ou metabólitos (Führ & Mittelstaedt, 1980). O material húmico consiste de ácidos fenólicos e benzocarboxílicos, ligados por pontes de hidrogênio, formando molécula de estrutura polimérica de alta estabilidade. No entanto, esta estrutura possui pontes de diferentes dimensões moleculares que podem prender os herbicidas (Khan, 1982).

A formação de resíduos ligados de ^{14}C -prometrin em solo orgânico foi aumentada gradualmente durante o período de incubação (150 dias). No final deste período, a quantidade de resíduos de ^{14}C -prometrin extraído diminuiu 36,5 % e os ligados aumentaram 43,0 %, em relação a quantidade aplicada no início (Khan & Hamilton, 1980).

Experimentos de laboratório tem mostrado que a formação de resíduos ligados de herbicidas tem aumentado com o decorrer do tempo e que os mesmos são susceptíveis à degradação microbiológica. Desta forma, a formação de resíduos ligados de herbicidas e/ou metabólito(s) solúveis, parece ser constante em função de vários anos de observação (Roberts et al., 1984).

Reddy et al. (1995), verificaram que a formação de resíduos ligados de chlorimuron em solos sob sistemas de plantio direto e convencional tem

relação direta com o teor de carbono orgânico do solo. Reddy & Locke (1998) pesquisando o efeito do sistema de manejo na formação de resíduos ligados de sulfentrazone, observaram que 26,8 % e 22,9 % do aplicado inicialmente foi transformado, após 63 dias de incubação, em resíduos ligados em solos sob sistemas de plantio direto e convencional, respectivamente.

Yoder et al. (1999), observaram em experimentos com o herbicida diclosulam que nos testes com equilíbrio de 24 hs não ocorreram diferenças nas quantidades sorvidas para os diferentes solos estudados. No entanto, ao longo do tempo de incubação houve aumento na quantidade sorvida e diferenças na quantidade sorvida entre os solos estudados. Os autores verificaram também que a matéria orgânica não é o fator predominante na sorção.

2.3 Sistemas de plantio convencional e direto

O sistema de plantio convencional consiste no preparo do solo pelas operações mecânicas de aração e gradagem, já o sistema de plantio direto consiste na semeadura em solo não revolvido, no qual as sementes são colocadas em sulcos ou covas, com largura e profundidade suficientes para se obter adequada cobertura e contato das sementes com o solo. No sistema de plantio direto o controle das plantas daninhas geralmente é realizado por meio de métodos químicos, combinados ou não com práticas mecânicas e culturais específicas (Muzilli, 1985).

No Brasil, o sistema de plantio direto iniciou na década de 70 nos municípios de Londrina e Ponta Grossa no Estado do Paraná. No entanto, existem relatos que os primeiros cultivos iniciaram-se no Estado de Minas Gerais (Muzilli, 1985). A partir de 1990 houve grande crescimento da área de plantio direto sob solos de cerrado e atualmente em todo o Brasil já se cultiva mais de 10 milhões de hectares (Pereira, 1997).

O sistema de plantio direto pressupõe: 1) semeadura sobre os restos de culturas anteriores, ou seja, sem a prévia destruição e incorporação ao solo; 2) não movimentação do solo, exceto nos sulcos de semeadura; 3) emprego de herbicidas para o controle das plantas daninhas, com suas vantagens e inconvenientes e; 4) rotação de culturas. O sistema de plantio direto diferencia-se dos outros processos de semeadura sobretudo pela menor intensidade de mobilização do solo e pela redução na frequência do tráfego de máquinas sobre terreno (Muzilli, 1985).

O Sistema de plantio direto apresenta diversas vantagens em relação ao sistema convencional, como por exemplo: melhor aproveitamento dos nutrientes devido a menores perdas por erosão; aumento do teor de matéria orgânica, melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo; aumento nos rendimentos das culturas e, como consequência, maior retorno econômico decorrente de menores custos de produção (Muzilli, 1985; Sá, 1995).

Pesquisas científicas no mundo mostram que o sistema de plantio direto tem apresentado efeitos positivos sobre a fertilidade do solo, em comparação com o convencional. Isso ocorre porque o sistema de plantio direto reduz drasticamente a erosão a valores similares à regeneração natural do solo e também porque aumenta os teores de matéria orgânica no solo (Derpsch, 1997).

Resultados de várias pesquisas têm mostrado menores teores de matéria orgânica no solo preparado do que no solo sob sistema de plantio direto (Silva et al., 1994). Este efeito tem sido atribuído à decomposição mais lenta dos resíduos vegetais na superfície, em decorrência das menores temperaturas e aeração do solo no sistema de plantio direto. Contudo, a quantidade de material vegetal introduzida nos sistemas é a mesma (Castro, 1995).

A elevação dos teores de matéria orgânica na superfície é acelerada por meio da utilização de seqüências de cultivos com predominância de gramíneas que produzem altas quantidades de resíduos (Santos & Siqueira, 1996).

Em experimentos de fertilidade do solo em solo sob sistemas de plantio direto foram observados aumento nos teores de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, assim como maiores valores de pH e a saturação por alumínio tem se tornado mais baixa (Sidiras & Pavan, 1986).

As maiores taxas de infiltração de água resulta numa redução drástica da erosão, assim como maior estabilidade de agregados em solos sob sistema de plantio direto (Sidiras & Pavan, 1986). Com isso, ao passar dos anos há certa tendência de aumento na densidade do solo, que é considerada uma característica negativa do sistema (Derpsch, 1997).

Como não são utilizados implementos que possam destruir os “ninhos” e canais construídos pela mesofauna do solo, observa-se maior atividade biológica no solo sob o sistema de plantio direto. As condições mais favoráveis de umidade e temperatura e maior quantidade de matéria orgânica e palha também tem efeito positivo na vida da biota do solo (Voss & Sidiras, 1985).

Castro et al. (1993) estudaram os efeitos do sistema de manejo e das culturas sobre microrganismos e sua atividade em um Latossolo Roxo distrófico, eles verificaram que não ocorreu diferenças significativas nas populações de bactérias e fungos.

Venzke Filho (1999) verificou que as populações bacteriana, fúngica e os microrganismos amonificadores, nitritadores e nitratores não são alterados quantitativamente com o tempo de adoção do sistema de plantio direto.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os laboratórios de Química Analítica, Fertilidade e Física do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP e o laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP, Piracicaba – SP.

Os experimentos realizados com o herbicida diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional e direto foram: 1) atividade microbiana; 2) degradação e; 3) sorção e dessorção.

3.1 Solos

Amostras de um Latossolo Vermelho foram coletadas na profundidade de 0 a 5 cm, na Fazenda Areão, a qual pertence a ESALQ/USP, situada no município de Piracicaba – SP, de áreas adjacentes com sistemas de plantio convencional e direto, com 10 anos consecutivos de cultivo de milho, soja e milheto.

As amostras de solo para os experimentos de degradação aeróbica e atividade microbiana foram coletadas e armazenadas, por 15 dias, em geladeira a 5 °C, as quais foram passadas em peneira de malha de 2 mm antes de iniciar os mesmos. As amostras para análises químicas, físicas e para a condução do experimento de sorção e dessorção foram secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm.

As análises químicas e granulométricas do solo foram realizadas de acordo com as metodologias descritas por Van Raij et al. (1987) e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (1997). Os resultados das análises químicas e físicas encontram-se nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Características químicas do Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e plantio direto (PD).

Solo	pH ¹	C.O. ²	P ³	K ³	Ca ⁴	Mg ⁴	Al ⁵	H+Al ⁶	SB ⁷	T ⁸	V ⁹
		g kg ⁻¹	mg dm ⁻³	----- mmol _c dm ⁻³ -----							%
PC	4,4	12,8	17	3,2	36	13	3	52	52,2	104,2	50
PD	5,0	19,9	21	5,6	48	24	0	42	77,6	119,6	65

1. pH: Determinado em solução de CaCl₂, 10 mmol L⁻¹, relação solo:solução = 1:2,5;

2. C.O: Carbono orgânico determinado por combustão seca no equipamento LECO®-CR-412 Carbon Analyzer;

3. P: Fósforo determinado por resina de troca aniônica;

4. K/Ca/Mg: Determinados por resina de troca catiônica;

5. Al: Determinado por KCl 1 mol L⁻¹;

6. H+Al: Determinado por solução SMP pH = 7,5;

7. SB: Soma de bases = K+Ca+Mg;

8. T: CTC = Capacidade de troca catiônica = SB+H+Al;

9. V: Saturação por bases = T * 100/SB.

Tabela 2. Características da granulometria¹ do Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e plantio direto (PD).

Solo	Areia	Silte	Argila
	----- g kg ⁻¹ -----		
PC	485	174	341
PD	445	200	355

¹Determinada pelo método da pipeta (Embrapa, 1997).

3.2 Teor de água no solo

A capacidade de retenção de água nos solos foi determinada pelo método do torrão separado pela frente de molhamento (Costa, 1983). A capacidade de campo foi de 20,3 e 22,0 % para os solos sob sistemas de plantio convencional e direto, respectivamente.

Para efetuar os cálculos em todas as determinações, com base no solo seco, tomou-se uma porção de solo, colocou-se em placa de petri, pesou para obter o peso úmido, em seguida colocou-se em estufa a 105 °C por 24 horas, após pesou-se novamente e por diferença determinou-se o teor de água no solo.

3.3 Herbicida

Nos experimentos foi utilizado o herbicida diclosulam grau técnico, com 97 % de pureza química e a molécula radiomarcada com ^{14}C (Figura 2), a qual apresentou atividade específica de 28,4 mCi mmol⁻¹ e pureza radioquímica de 99 %. Ambos os produtos foram fornecidos pela empresa Dow AgroSciences (Indianapolis, USA).

Para o experimento de degradação do herbicida foi utilizado exclusivamente a molécula radiomarcada (^{14}C -diclosulam). Para a sorção/dessorção utilizou-se a molécula radiomarcada e o produto técnico e, para a atividade microbiana utilizou-se exclusivamente o produto técnico.

Figura 2 - Estrutura molecular do herbicida diclosulam (N-[2,6-diclorofenil]-5-etoxi-7-fluoro [1,2,4] triazolo-[1,5c]-pirimidina-2-sulfonamida).
* posições de marcação da molécula.

3.4 Experimento de atividade microbiana

Para determinação da atividade microbiana foram incubados 80 g de solo (base seca) em frascos de Bartha (Bartha & Pramer, 1965), Figura 3, mantidos em sala escura climatizada à temperatura de 25 ± 2 °C, sendo o teor de água mantido à 60 % da capacidade de campo, durante todo o experimento (controle feito por peso).

- A - tampa siliconada
- B - agulha
- C - braço lateral
- D - receptor de CO₂ (solução de NaOH)
- E - conexão
- F - coluna
- G - torneira
- H - frasco de Erlenmeyer de 250 mL
- I - solo

Figura 3 - Frasco de Bartha & Pramer (1965), utilizado para incubar os solos nos experimentos de atividade microbiana e degradação.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com arranjo fatorial 2 x 2, sendo: os sistemas de manejo (sistema de plantio convencional e direto) e presença e ausência de herbicida, com 3 repetições por tratamento. A atividade microbiana foi determinada nos seguintes dias de incubação: 0, 2, 7, 14, 28, 63, 91 e 119. Nos tratamentos com herbicidas foi aplicado a dose equivalente a 87 g ha⁻¹ do ingrediente ativo (correspondente a aproximadamente duas vezes e meia a dose de campo recomendada), na forma de produto técnico, considerando a densidade do solo como sendo 1,2 g cm⁻³ e uma profundidade de 0 a 5 cm.

O método utilizado para determinar a atividade microbiana foi descrito por Freitas et al. (1979), o qual utiliza ¹⁴C-glicose. A atividade microbiana (nmol ¹⁴C-glicose consumida g⁻¹ solo seco h⁻¹) foi determinada pela seguinte fórmula:

$$X = \frac{A.C.V}{A_0.M.T} \cdot 1000 \quad (1)$$

Sendo: X = nmol ¹⁴C-glicose consumida g⁻¹ solo seco h⁻¹;

A = Atividade da amostra em desintegrações por minuto (dpm);

A₀ = Atividade do padrão (dpm);

C = Concentração da solução de ¹⁴C-glicose (μmol mL⁻¹) = 2 μmol mL⁻¹;

M = massa de solo seco (g) = 1 g;

V = Volume da solução de ¹⁴C-glicose (μL) = 250 μL;

T = Tempo de incubação (h) = 1 h.

3.5 Experimento de degradação do ¹⁴C-diclosulam

Para quantificar a mineralização e caracterizar o produto original e metabólitos do ¹⁴C-diclosulam, foram incubados 80 g de solo (base seca), em frascos de Bartha (Figura 3), em sala escura climatizada à temperatura de 25 °C ± 2. O período de incubação foi de 119 dias. Os solos foram mantidos em

60 % da capacidade de campo, durante todo o experimento. O ensaio foi realizado em duplicata.

A dose de herbicida aplicada (^{14}C -diclosulam) foi equivalente a 87 g ha^{-1} do ingrediente ativo (aproximadamente duas vezes e meia a dose recomendada para as condições normais de campo), considerando a profundidade 0 a 5 cm e densidade do solo de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$.

3.5.1 Mineralização

A mineralização do diclosulam foi determinada nos seguintes dias após a aplicação do mesmo: 2, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 63, 77, 91, 105 e 119. Uma solução de NaOH 200 mmol L^{-1} foi utilizada como absorvedora do $^{14}\text{CO}_2$ desprendido, que foi colocada no receptor do frasco de Bartha (D, Figura 3). Nas épocas pré-determinadas, a solução de NaOH foi substituída por outra de mesma concentração. Nas soluções de NaOH com o $^{14}\text{CO}_2$ foi retirada uma alíquota de 1 mL para quantificação da radioatividade por meio de cintilação líquida, no espectrofotômetro Beckman, Modelo 1600 TR (duas repetições por frasco, resultando em quatro repetições por tratamento).

3.5.2 Extração e dessorção

O diclosulam e os metabólitos foram extraídos (2 extrações) nos seguintes dias após a aplicação do herbicida: 0, 2, 7, 14, 28, 35, 42, 49, 63, 77, 91, 105 e 119. A extração foi realizada com solução extratora composta por: 90 % de acetona p.a. e 10 % de HCl 100 mmol L^{-1} , na relação solo:solução de 1:4. No processo de extração foram utilizadas 40 g de solo e 160 mL de solução extratora, as quais foram agitadas durante 30 segundos em ultrassom e por 2 horas à 200 rpm em agitador horizontal. Posteriormente, foi procedida a centrifugação, a separação e a medida do volume de extrato com proveta calibrada. Esse processo foi repetido mais uma vez (2ª extração). A radioatividade do ^{14}C -diclosulam extraída foi quantificada por meio de

cintilação líquida. Para tal foi adicionado 0,5 mL de extrato (2 alíquotas por amostra) em 10 mL de solução cintiladora (Mesquita & Ruegg, 1984). O resultado encontrado em dpm de cada amostra foi expresso em termos de percentagem da quantidade inicialmente aplicada.

Nos dias 0, 7, 14, 28, 63, 91 e 119 também se realizou a extração com CaCl_2 5 mmol L^{-1} , a qual foi chamada de dessorção, sendo que em seguida foram feitas duas extrações. O objetivo da dessorção foi de quantificar a biodisponibilidade do herbicida. Para cada época pré-determinada de extração/dessorção foram preparadas duas repetições por tratamento.

No processo de dessorção foi utilizado 40 g de solo e 80 mL de solução de CaCl_2 5 mmol L^{-1} . Após 24 horas de agitação à 200 rpm, foi efetuada a centrifugação, a separação, medição do volume de extrato e a quantificação da radioatividade do ^{14}C -diclosulam por meio de cintilação líquida (duas leituras para cada extrato de dessorção). No solo residual do processo de dessorção foram realizadas mais duas extrações com acetona:HCl (9:1), seguindo o procedimento descrito anteriormente.

3.5.3 Caracterização e quantificação do diclosulam e metabólitos

A separação do produto original e metabólitos foi realizada utilizando cromatografia de camada delgada (TLC), sendo a detecção realizada por meio de radio-scanner (Automatic TLC-Linear Analyzer Berthold). Para realizar esse processo foi necessário concentrar os extratos no rotaevaporador à 40 ± 2 °C. Os extratos foram evaporados até obtenção do volume final de aproximadamente 16 mL.

Para identificação do diclosulam e metabólitos foram aplicados 200 μL dos extratos obtidos com solução de acetona:HCl (amostras concentradas) e 300 μL dos extratos de dessorção (amostras não concentradas), em placas de cromatografia de camada delgada, fase reversa (10 x 20 cm).

O sistema de eluição utilizado (que mostrou melhor resultado) foi tolueno, acetonitrila e ácido acético glacial na proporção 50:45:5 (v/v/v), respectivamente. Após a eluição das placas, as mesmas ficaram expostas ao ar para secagem durante 30 minutos e em seguida procedida a leitura em radio-scanner por 30 minutos, para cada ponto de aplicação.

Para determinação da quantidade de produto original e metabólitos foi procedida a interpretação dos cromatogramas, integrando a região de interesse (pico do diclosulam e metabólito). Os valores obtidos para o diclosulam e metabólitos foram multiplicados pela quantidade extraída (percentagem do total aplicado), dessa forma obteve-se a percentagem de diclosulam e metabólitos nos extratos de extração e dessorção.

3.5.4 Determinação dos resíduos ligados

Após os processos de extração e dessorção/extração, o solo residual foi seco ao ar e triturado em gral de porcelana (almofariz). Em seguida, amostras de 0,5 g foram pesadas em recipientes (barquinhas) de porcelana para a realização do processo de combustão a seco (900 °C), durante 3 minutos utilizando o aparelho Biological Oxidizer OX500 (R.J. Harvey Instrument Corporation).

Para a captura do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente das amostras de solo (2 repetições), foi utilizado o coquetel cintilador (20 mL) a seguir: 700 mL solução cintiladora + 300 mL de monoetanolamina + 250 mL de metanol. Sendo a quantificação da radioatividade realizada por meio de cintilação líquida.

Antes do processo de combustão das amostras foi realizado o teste de eficiência do aparelho, através do teste da recuperação de ^{14}C -glicose aplicada a três amostras de solo (não radioativo).

3.6 Experimento de sorção e dessorção

O experimento de sorção e dessorção foi conduzido em laboratório, em triplicata, no delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial 2 x 5, sendo dois sistemas de manejo (plantio convencional e direto) e 5 doses (concentrações) do herbicida. As concentrações utilizadas foram 0,057; 0,114; 0,228; 0,456 e 0,912 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As concentrações foram definidas para obter contagem mínima de 8000 dpm mL^{-1} nas soluções de herbicidas. A relação solo:solução utilizado foi de 1:2,5. Portanto, a concentração 0,057 $\mu\text{g mL}^{-1}$, equivale a 5 vezes a dose de ingrediente ativo recomendada, em condições normais de campo, considerando a profundidade de 0 a 5 cm e densidade do solo de 1,2 g cm^{-3} .

3.6.1 Preparo das soluções de herbicida

As soluções padrões do herbicida foram preparadas em solução aquosa de CaCl_2 10 mmol L^{-1} . Primeiro foi preparada uma solução estoque do produto técnico (1,4 mg 100 mL^{-1}), a partir desta foram preparadas as cinco concentrações desejadas, transferindo com auxílio de micropipeta o volume necessário para se obter as mesmas. Em cada balão volumétrico (100 mL) foram adicionados 39,25 μL de solução do herbicida radiomarcado, contendo 0,057 $\mu\text{g mL}^{-1}$ do princípio ativo, obtendo uma solução final com aproximadamente 8000 dpm mL^{-1} de radioatividade.

A solução estoque de herbicida técnico continha 2 mL de acetona (utilizada para solubilização do mesmo). Portanto, foi adicionado acetona nas 4 primeiras concentrações para ter a mesma concentração de acetona em todas as soluções preparadas, evitando dessa forma interferência da mesma no processo.

3.6.2 Determinação das quantidades sorvida e dessorvida

Para determinação das quantidades sorvidas e dessorvidas foram preparados 30 tubos de centrifuga (50 mL) com 2 g de solo cada (15 PC e 15 PD). Em seguida foi adicionado 5 mL de solução herbicida (solo:solução = 1:2,5), três repetições por concentração, para cada concentração do herbicida foram utilizadas três provas em branco.

Os tubos foram devidamente fechados e colocados em agitador horizontal, onde foram agitados por 24 horas (pré-teste de sorção/dessorção). Em seguida procedeu a centrifugação por 15 minutos a 10000 rpm e 1 mL do sobrenadante foi transferido para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora para quantificação da radioatividade. O restante do sobrenadante foi descartado.

Nos tubos provenientes do processo de sorção, foram adicionados 5 mL de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} para o procedimento de dessorção do herbicida. A agitação foi realizada por 24 horas, seguida de centrifugação e quantificação da radioatividade do ^{14}C -diclosulam. Este procedimento foi repetido por mais três vezes.

3.6.3 Cálculo das quantidades de herbicida sorvida e dessorvida

A quantidade de herbicida sorvido por grama de solo seco, para as concentrações estudadas foram calculadas pela seguinte fórmula:

$$x/m = \frac{V(C_b - C_e)}{M} \quad (2)$$

Sendo: x/m = Quantidade de herbicida sorvido, $\mu\text{g g}^{-1}$;

V = Volume de solução de herbicida adicionado, mL;

M = Massa de solo seco, g;

C_b = Concentração de herbicida na prova em branco, $\mu\text{g mL}^{-1}$;

C_e = Concentração de herbicida na solução de equilíbrio, $\mu\text{g mL}^{-1}$.

A quantidade do herbicida dessorvido do solo para a solução aquosa de CaCl_2 10 mol L^{-1} foi determinada pela equação a seguir:

$$D = \frac{C_{ed} \cdot V_a - C_{ea} \cdot V_r}{M} \quad (3)$$

Sendo: D = quantidade de herbicida dessorvido por grama de solo, $\mu\text{g g}^{-1}$;

C_{ed} = concentração de herbicida na solução em equilíbrio no processo de dessorção, $\mu\text{g mL}^{-1}$;

V_a = Volume de solução aquosa de CaCl_2 10 mmol L^{-1} , mL;

C_{ea} = Concentração de equilíbrio anterior, $\mu\text{g mL}^{-1}$;

V_r = Volume remanescente do processo anterior, mL.

3.6.4 Isotermas de sorção e dessorção

As isotermas de sorção representam a relação entre a quantidade de herbicida sorvido em diferentes concentrações e sua quantidade remanescente nas soluções após equilíbrio com o solo, à temperatura constante.

As isotermas de dessorção representam a relação entre a quantidade de herbicida remanescente no solo, após o processo de dessorção e a quantidade do herbicida liberada para a solução aquosa, após o equilíbrio.

O modelo matemático de Freundlich é o mais utilizado para descrever estas relações. O modelo de Freundlich é o seguinte:

$$x/m = K_f C_e^N \quad (4)$$

O modelo linearizado é dado por:

$$\log x/m = \log K_f + N \log C_e \quad (5)$$

Sendo: x/m = Quantidade de herbicida sorvido, $\mu\text{g g}^{-1}$;

C_e = Concentração do herbicida na solução de equilíbrio, $\mu\text{g mL}^{-1}$;

K_f = Coeficiente de sorção;

N = Grau de linearidade da sorção ou dessorção;

Para verificar se a molécula seria degradada durante os processos de sorção e dessorção foi feita uma análise por cromatografia de camada delgada (TLC) do último extrato de dessorção do solo sob sistema de plantio direto.

3.6.5 Cálculos dos coeficientes K_d e K_{oc}

O coeficiente de sorção linear (K_d) foi calculado pela seguinte fórmula:

$$K_d = \frac{x/m}{C_e} \quad (6)$$

Muitos estudos têm demonstrado que a sorção está correlacionada significativamente com o teor de carbono orgânico do solo, principalmente os herbicidas não iônicos. A fórmula que descreve essa distribuição é a seguinte:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{C_{org}} \cdot 10 \quad (7)$$

Sendo: K_{oc} = Coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono;

C_{org} = Teor de carbono no solo, em $g\ kg^{-1}$.

O K_{oc} é o coeficiente normalizado para o teor de carbono do solo, que indica a sorção do herbicida ao carbono orgânico de acordo com as propriedades da molécula. Portanto, pode ser um bom coeficiente para comparar as quantidades relativas de sorção de outras moléculas, independente do grupo químico, tendo em vista estar comparando a sorção em função da estrutura química e teor de carbono no solo.

3.7 Cálculo da meia vida

Para o cálculo da meia vida do herbicida diclosulam foi utilizado a equação de cinética de primeira ordem:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (8)$$

Sendo: C = Quantidade de produto original (% do aplicado) no tempo t;

C_0 = Quantidade de produto original no tempo zero (100 %);

k = Taxa de degradação (dia^{-1}) e;

t = Tempo de incubação (dias).

A quantidade de produto original nos tempos de incubação foi calculada pela subtração da quantidade aplicada (100 %) da percentagem de mineralização acumulada, resíduos ligados e metabólitos. A meia vida ($t_{1/2}$) foi determinada pela linearização da equação de primeira ordem:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (9)$$

A meia vida ($t_{1/2}$) foi calculada pela seguinte fórmula:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (10)$$

3.8 Determinação do potencial de lixiviação

Para determinação do potencial de lixiviação do herbicida diclosulam foi utilizado o índice GUS, o qual foi proposto por Gustafson (1989):

$$\text{GUS} = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (11)$$

Sendo: GUS = Índice adimensional;

$t_{1/2}$ = Meia vida do herbicida no solo (dias) e;

K_{oc} = Coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono.

Os herbicidas com GUS menor que 1,8 são considerados de baixo potencial de lixiviação e índices superiores a 2,8 são considerados com alto potencial de lixiviação. Os herbicidas com GUS entre 1,8 e 2,8 são considerados de comportamento intermediário.

3.9 Análise estatística

Para os resultados de mineralização ($^{14}\text{CO}_2$ acumulado), extração, dessorção, resíduos ligados e atividade microbiana foram efetuadas análises da variância, teste F e comparação de médias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atividade microbiana

Pela análise estatística dos resultados da atividade microbiana heteretrófica do solo foi verificado que não existem interações significativas entre o fator sistema de manejo e o herbicida diclosulam (Apêndice 1). Portanto, os fatores foram analisados separadamente. O fator herbicida foi comparado com as médias de atividade microbiana dos solos com e sem herbicida e o fator sistema de manejo foi comparado com as médias da atividade microbiana do solo sob sistemas de plantio convencional e direto.

A atividade microbiana heterotrófica do Latossolo Vermelho nas condições deste experimento não foi influenciada pela aplicação do herbicida diclosulam (Figura 4). Rocha & Minhoni (1999) obtiveram resultados similares para os herbicidas atrazina, metalaclor e trifluralina em um Latossolo Vermelho Escuro cultivado com milho, em condições de campo.

Figura 4 – Atividade microbiana de um Latossolo Vermelho, sem (SH) e com (CH) aplicação de diclosulam. Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

As alterações nas características físico-químicas e biológicas do solo sob sistema de plantio direto, as quais foram relatadas em vários trabalhos (Muzilli, 1985; Sidiras & Pavan, 1986; Castro et al., 1993; Santos & Siqueira, 1996; Derpsch, 1997 e Venzke Filho, 1999), explica a maior atividade microbiana neste solo, o que pode influenciar e propiciar comportamento diferente, no que diz respeito aos processos de retenção, transformação e transporte do herbicida diclosulam.

No sistema de plantio direto não ocorre a inversão das camadas de solo, sendo que a adição de calcário e adubos e a deposição de resíduos vegetais na superfície, criam condições favoráveis ao desenvolvimento e maior atividade da comunidade microbiana heterotrófica que, geralmente, é maior em solos sob plantio direto do que em solos submetidos ao preparo e cultivo convencional (Colozzi Filho, 1997).

Figura 5 – Influência do sistema de manejo do solo na atividade microbiana de um Latossolo Vermelho, sob sistema de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

A matéria orgânica favorece a maior atividade microbiana e consequentemente pode acelerar a biodegradação de muitos pesticidas (Monteiro, 1997). Por outro lado, a matéria orgânica pode aumentar a sorção dos pesticidas ao solo e, dessa forma diminuindo sua biodegradação. A fração orgânica do solo tem papel primordial no comportamento de pesticidas no solo.

De acordo com Rodrigues & Almeida (1998) a degradação do herbicida diclosulam é predominantemente microbiana, dessa forma espera-se que a degradação desse herbicida seja maior no solo sob sistema de plantio direto.

4.2 Mineralização do ^{14}C -diclosulam

Inicialmente, aos dois dias de incubação, foi verificado que a mineralização em solo sob sistema de plantio direto foi superior ao sistema convencional e aos 7 e 14 dias de incubação não houveram diferenças estatísticas entre os dois sistemas de manejo. A partir de 21 dias da aplicação do herbicida, a mineralização acumulada em solo sob sistema de plantio direto foi pela análise estatística dos resultados, significativamente superior ao solo sob sistema convencional (Figura 6). Embora essa tendência pode ser não significativa em termos de comportamento do herbicida no solo.

A maior mineralização do herbicida diclosulam no solo sob sistema de plantio direto provavelmente ocorreu em virtude do maior teor de carbono orgânico no solo (Tabela 1), a qual é fonte de energia para os microrganismos heterotróficos do solo e consequentemente maior atividade microbiana (Figura 5). Isso sugere que a degradação do diclosulam pode ser realizada por cometabolismo. O efeito da matéria orgânica na degradação de herbicidas foi abordada por vários autores (Castro & Yoshida, 1974; Champman & Harris, 1980; Musumeci & Ruegg, 1984; Costa, 1992; Souza, 1994; Reddy et al., 1995 e Prata, 1998). Pivetz & Steenhis (1995) sugeriram que os macroporos podem apresentar ambiente favorável à biodegradação, devido ao maior fornecimento

de oxigênio, nutrientes e substratos orgânicos para as populações de microrganismos do solo.

Figura 6 – Percentagem de mineralização acumulada ($^{14}\text{CO}_2$), do total aplicado de diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

Ao final do experimento (119 dias), a mineralização atingiu valores de 11,24 e 13,86 % do total aplicado do herbicida nos solos sob sistemas de plantio convencional e direto, respectivamente. Contudo, neste período de

avaliação não houve estabilização da mineralização, ou seja, aparentemente a degradação continua na mesma taxa. Yoder et al. (1999) relataram valores de mineralização acumulada, após 140 dias de incubação, de 1,9 e 8,9 % do total aplicado para dois solos do Estado do Paraná e uma variação de 6,6 a 31,1 % do total aplicado para três solos da Argentina e seis solos dos Estados Unidos.

Até os 28 dias de incubação os tratamentos apresentaram desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ acumulado entre 1 e 10 %. Portanto, pela classificação do IBAMA (1990) o produto é de persistência média (90 a 180 dias).

4.3 Quantidades extraída e dessorvida

Com o decorrer do tempo (período de incubação) a quantidade extraída de diclosulam foi diminuindo (Figura 7). No solo sob sistema de plantio direto a quantidade extraída foi sempre menor que no solo sob sistema de plantio convencional. Esse comportamento sobre a quantidade extraída também foi relatado por Yoder et al. (1999), onde eles aplicaram o herbicida diclosulam em diferentes solos.

A menor quantidade extraída em solo sob sistema de plantio direto provavelmente ocorre devido a esse sistema apresentar maior mineralização (Figura 6) e também maior formação de resíduos ligados (Figura 16). Resultados similares foram relatados para o herbicida chlorimuron (Reddy et al., 1995) e para sulfetrazone (Reddy & Locke, 1998), em solos sob sistemas de plantio convencional e direto.

Figura 7 – Percentagem do diclosulam extraída do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,05$).

Figura 8 – Percentagem do diclosulam dessorvida do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

Em geral, não foi observado diferenças nas quantidades dessorvidas nos solos sob sistemas de plantio convencional e direto (Figura 8). Quando se compara a quantidade total extraída do diclosulam com a quantidade dessorvida + extraída (Figura 9) foi observado que a quantidade dessorvida + extraída foi sempre inferior a quantidade extraída, em ambos os solos e durante todo o período de incubação. Isso indica que o processo de dessorção com solução de CaCl_2 5 mmol L^{-1} por 24 horas de agitação pode estar favorecendo a formação de resíduos ligados.

Figura 9 – Percentagem do diclosulam extraída (E) e dessorvida + extraída (D+E) do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

4.4 Identificação do diclosulam e metabólitos

Quando se quantificou o diclosulam e o seu metabólito, no extrato extraído com solução de acetona:HCl (Figura 10), foi observado que a formação do metabólito foi maior em solo sob sistema de plantio direto. Isso provavelmente ocorreu devido a maior atividade microbiana nesse sistema de manejo (Figura 5), os quais propiciaram maior degradação do herbicida diclosulam. De acordo com Rodrigues & Almeida (1998) a degradação do herbicida diclosulam é predominantemente microbiana.

Figura 10 – Percentagem de diclosulam e metabólito, extraídos com solução de acetona:HCl, em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Nos cromatogramas de identificação do diclosulam (R_f - relação de frente = 0,79) e metabólitos (R_f = 0,62), nos extratos concentrados de acetona:HCl, estão ilustrados nas Figuras 11 e 12. Nestes cromatogramas foi observado que após dois dias de incubação começou a aparecer os metabólitos de diclosulam, o qual foi apresentado com maior magnitude no solo sob sistema de plantio direto, em todas as épocas de avaliação.

Figura 11 – Cromatogramas dos extratos concentrados de diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), 0- 35 dias de incubação.

Figura 12 - Cromatogramas dos extratos concentrados de diclosulam em Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), 36-119 dias de incubação.

Figura 13 – Percentagem do diclosulam e metabólitos deissorvidos em relação ao total aplicado do herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Nos cromatogramas dos extratos de deissorção (Figura 14), foi verificado maior degradação do herbicida considerado como biodisponível no solo sob sistema de plantio direto. Isso pode indicar que no solo sob sistema de plantio direto o herbicida tem menor biodisponibilidade. No entanto, em experimentos de campo realizados pela própria companhia Dow AgroSciences, não tem sido verificado diferenças no que diz respeito a eficiência agrônômica no controle das plantas daninhas nesses sistemas de manejo.

Ao final do experimento foi verificado que restou em torno de 3,22 e 2,31 % de diclosulam em relação ao total aplicado no início do experimento, no solo sob sistema de plantio convencional e direto, respectivamente. Essas quantidades provavelmente não causarão problemas para culturas semeadas após a aplicação do herbicida na cultura da soja.

Figura 14 – Cromatogramas dos extratos dessorvidos de diclosulam com solução de CaCl_2 5 mmol L^{-1} , em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Os metabólitos de diclosulam identificados nos cromatogramas, baseado no processo de degradação sugerido por Yoder et al. (1999), foram os 5-OH-diclosulam e o 8-Cl-diclosulam (Figura 15), tendo em vista que a molécula foi radiomarcada com ^{14}C no grupo fenil. Não foi possível separar os dois metabólitos no processo de cromatografia de camada delgada, devido os mesmos serem muito semelhante em termos de polaridade.

Figura 15 - Metabólitos de diclosulam identificados pelo processo de cromatografia de camada delgada. A) 5-hydroxy-DE-564 e; B) 8-Cl-diclosulam.

De acordo com experimentos realizados pela companhia Dow AgroSciences (dados não publicados), os metabólitos de diclosulam apresentaram baixa persistência e não apresentaram fitotoxicidade para a cultura da soja.

4.5 Resíduos ligados

O grupo químico das triazolopirimidinas sulfonanilidas apresentam a característica de aumentar a quantidade de resíduos ligados com o passar do tempo, como relatado para o chlorimuron (Reddy et al., 1995) e para o cloransulam-methyl (Wolt¹ et al., 1996, citado por Yoder et al., 1999). O diclosulam também apresentou esse comportamento de diminuir a quantidade extraído ao longo do tempo de incubação.

O solo sob sistema de plantio direto foi o que apresentou maior tendência para formar resíduos ligados, a partir de 2 dias de incubação (Figura 16). Os maiores teores de matéria orgânica (Tabela 1) e água disponível neste solo provavelmente foram os principais fatores que contribuíram para esse comportamento.

A quantidade de resíduos ligados foram aumentando ao longo do tempo, sendo que a partir de 77 dias de incubação houve uma tendência de estabilizar o processo de formação de resíduos ligados. Yoder et al. (1999) verificaram que no tempo zero de incubação não ocorria diferença na quantidade de resíduos ligados e que com o transcorrer do período de incubação ocorria diferenças para os diferentes solos estudados.

¹WOLT, J.D.; SMITH, J.K.; SIMS, J.K.; DUEBELBEIS, D.O. Products and kinetics of chlorasulam-methyl aerobic soil metabolism. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.44, 1996.

Figura 16 – Percentagem de resíduos ligados de diclosulam do total aplicado, em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD). Barras verticais – Diferença mínima significativa (DMS) pelo teste F ($P < 0,01$).

4.6 Recuperação do herbicida

A recuperação total do ^{14}C -diclosulam aplicado foi calculada indiretamente pelos processos de mineralização, extração, dessorção + extração e resíduos ligados, durante todo o experimento de degradação (Figura 17). A amplitude de recuperação foi de 91,36 a 105,72 % do aplicado, que são considerados valores muitos bons em experimentos com radioisótopos.

Figura 17 – Percentagem total de recuperação do herbicida ^{14}C -diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD), nas extrações (E) e dessorções + extrações (D+E).

4.7 Meia vida

A meia vida do herbicida diclosulam foi calculada utilizando a equação de cinética de primeira ordem (equações 8, 9 e 10). Nas condições estudadas foi encontrado a meia vida de 87 e 67 dias para os solos sob sistemas de plantio convencional e direto, respectivamente. Estes resultados diferiram daqueles relatados por Rodrigues & Almeida (1998), em que a meia vida desse herbicida variou entre 33 e 65 dias e também dos resultados relatados por Yoder et al. (1999), no qual os autores encontraram a meia vida de 15 a 60 dias para solos do Estado do Paraná, Brasil.

4.8 Sorção e dessorção

Os valores de K_f e K_d para os solos sob sistemas de plantio convencional e direto foram muito similares, em ambos os sistemas de manejo (Tabela 3). No entanto, quando se avaliou a formação de resíduos ligados (Figura 16), foi observado que a partir de dois dias de incubação os resíduos ligados foram sempre superiores no solo sob sistema de plantio direto. Com isso, neste experimento de sorção com tempo de agitação de 24 horas, não foi expresso a sorção adicional dos solos ao longo do tempo. No entanto, os coeficientes obtidos servem para comparar o potencial de sorção com outros pesticidas, nessas mesmas condições.

Os valores de K_f de dessorção foram diretamente proporcionais a concentração, ou seja, com o aumento da concentração, o valor de K_f também aumenta, no intervalo de concentrações usadas no experimento.

Os valores de K_d foram relativamente baixos e de acordo com a classificação do IBAMA (1996) o herbicida diclosulam apresenta baixa sorção. Esses valores estão coerentes com os valores obtidos por Yoder et al. (1999). Portanto, o mesmo tem alta biodisponibilidade na solução do solo, o que é uma característica positiva na eficiência agronômica do mesmo.

Tabela 3. Parâmetros de sorção e dessorção do herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

SISTEMA		Índices de sorção				
		K_f	N	R^2	K_d	K_{oc}
PC	Sorção	1,94	0,96	99,84	2,03	159
	* 0,057	0,16	0,24	97,39		
	* 0,114	0,28	0,24	98,39		
	* 0,228	0,47	0,26	97,87		
	* 0,456	0,79	0,30	97,79		
	* 0,912	1,32	0,28	97,28		
PD	Sorção	1,85	0,95	99,92	1,95	98
	* 0,057	0,16	0,24	97,97		
	* 0,114	0,26	0,23	99,18		
	* 0,228	0,45	0,24	98,78		
	* 0,456	0,72	0,25	98,61		
	* 0,912	1,27	0,27	98,27		

K_f = Coeficiente de sorção de Freundlich;

N = Declividade da isoterma;

K_d = Coeficiente de partição linear (para N = 1), L kg⁻¹;

K_{oc} = Coeficiente de partição normalizado em relação ao teor de carbono orgânico;

R^2 = Coeficiente de determinação;

* Concentração da solução inicial, mg L⁻¹.

As curvas de sorção e dessorção, para os solos sob sistemas de plantio convencional e direto, são apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. As curvas de dessorção, para ambos os sistemas de plantio, apresentou histerese, ou seja, a intensidade de dessorção não acompanhou a de sorção. Não foi calculado o valor de K_d para as curvas de dessorção, tendo em vista a não linearidade das mesmas.

O coeficiente normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) foi relativamente baixo, isso indica que a matéria orgânica não foi o principal fator responsável pelo processo de sorção do diclosulam. Portanto, outras características do solo podem estar envolvidas na sorção do mesmo.

Figura 18 - Curvas de sorção e dessorção do diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob plantio convencional.

Figura 19 – Curvas de sorção e dessorção do diclosulam, em um Latossolo Vermelho sob sistema de plantio direto.

No cromatograma do último extrato de dessorção foi observado que não houve degradação da molécula (Figura 20), dessa forma o experimento de sorção e dessorção foi validado.

Figura 20 – Cromatograma do último extrato de dessorção do experimento de sorção e dessorção.

4.9 Potencial de lixiviação

O índice GUS (equação 9) foi de 3,49 e 3,66 para o solo sob sistemas de plantio convencional e direto, respectivamente. Portanto, de acordo com essa classificação o herbicida diclosulam pode potencialmente ser lixiviado. Esse resultado está de acordo com aqueles relatados por Yoder et al. (1999).

5 CONCLUSÕES

Com os resultados dos experimentos realizados foram possíveis as seguintes conclusões:

1. A atividade microbiana foi superior no solo sob sistema de plantio direto e o herbicida diclosulam não influenciou na atividade dos microrganismos heterotróficos do solo;
2. A degradação e a formação de resíduos ligados do herbicida diclosulam foram maiores no solo sob sistema de plantio direto;
3. A meia vida estimada foi de 87 e 67 dias para os solos sob sistemas de plantio convencional e direto, respectivamente;
4. A quantidade extraída e a dessorvida/extraída foi decrescente com o tempo de incubação, tendo maior intensidade no solo sob sistema de plantio direto;
5. A sorção do diclosulam foi baixa nos solos estudados, não houve diferença no comportamento sortivo e dessoritivo entre os solos estudados e, as curvas de dessorção apresentaram histerese;
6. Os índices K_d e K_{oc} foram relativamente baixos e, a matéria orgânica não foi o principal fator responsável pela sorção do herbicida diclosulam.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, M.A. Degradação de Benomil e Triadimenol no solo. Viçosa, 1991. 82p. Dissertação (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa.
- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. 1.ed. San Diego: Academic Press, 1994. 302p.
- ALEXANDER, M. Microbial degradation of pesticides. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M.; MISATO, T. **Environmental toxicology of pesticides**. New York: Academic Press, 1972. p.365-400.
- ANDERSON, J.P.E. Soil moisture and the rates of biodegradation of diallate and triallate. **Soil Biology & Biochemistry**, v.13, p.155-161, 1981.
- ANDERSON, J.P.E.; DOMISCH, K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.10, p.215-221, 1978.
- ASHTON, F.M. Persistence and biodegradation of herbicides. In: MATSUMURA, F.; MURTI, C.R.K. **Biodegradation of pesticides**. New York:Plenum Press, 1982. p.117-131.
- ASHTON, F.M.; GRAFTS, A S. Triazinas. In: **Mode of action of herbicides**. New York: Wiley - Interscience Publication, 1973. p.310-346.

- BARTHA, R.; PRAMER, D. Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. **Soil Science**, v.100, n.1, p.68-70, 1965.
- BLANCO, H.G. Destino, comportamento e resíduos dos herbicidas no solo. **O Biológico**, v.45, n.11/12, p.255-258, 1979.
- CAMARGO, P.N. **Herbicidas orgânicos: fundamentos químicos-estruturais**. São Paulo: Manole Ltda., 1986. 275p.
- CASTRO, O.M. Comportamento físico e químico de um Latossolo Roxo em função do seu preparo na cultura do milho (*Zea mays L.*). Piracicaba, 1995. 174p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- CASTRO, O.M.; PRADO, H.; SEVERO, A.C.R.; CARDOSO, E.J.B.N. Avaliação da atividade de microrganismos do solo em diferentes sistemas de manejo de soja. **Scientia Agrícola**, v.50, n.2, p.212-219, 1993.
- CASTRO, T.F.; YOSHIDA, T. Effect of organic matter on the biodegradation of some organochlorine insecticides in submerged soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.20, n.2, p.363-370, 1974.
- CATTELAN, A.J.; VIDOR, C. Sistemas de culturas e a população microbiana do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.14, n.1, p.125-135, 1990.
- CHAPMAN, R.A.; HARRIS, C.R. Persistence chlorospyrites in a mineral and organic soil. **Journal of Environmental Science and Health**, v.15, n.1, p.39-46, 1980.
- CHENG, H.H.; LEHMANN, R.G. Characterization of herbicide degradation under field condition. **Weed Science**, v.33, (Supplement 2), p.7-10, 1985.

- COLOZZI FILHO, A. Solos sob plantio direto: atividade microbiana e sustentabilidade do agrossistema. In: AAPRESID: ASOCIACIÓN ARGENTINA DE PRODUCTORES EN SIEMBRA DIRECTA, 5. 1997. **Conferencias**. p.21-40.
- COSTA, M.A. Biodegradação de ^{14}C -ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico. Piracicaba, 1992. 107p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- COSTA, M.P. Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo. Piracicaba, 1983, 137p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- DAY, B.E.; JORDAN, L.S.; JOLLIFFE, V.A. The influence of soil characteristics on the adsorption and phytotoxicity of simazine. **Weed Science**, v.16, n.2, p.209-213, 1968.
- DE-POLLI, H.; SOUTO, S.M.; FRANCO, A.A. Compatibilidade de agrotóxicos com *Rhizobium* spp. e a simbiose das leguminosas. Seropédica: Embrapa-UAPNPBS, 1986. 75p. (Série Documentos, 3).
- DERPSCH, R. Agricultura sustentável. In: SATURNINO, H.M.; LANDERS, J.N. (Ed.) **O meio ambiente e o plantio direto**. Brasília: Embrapa-SPI, 1997. cap.2, p.29-48.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, CNPS, 1997. 212p. (Documentos, 1).
- FELSOLT, A.; DAHM, P.A. Sorption of organophosphorous and carbamate insecticide by soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.27, n.3, p.557-563, 1979.

- FREITAS, J.R.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; VOSE, P.B.; RUSCHEL, A.P. Estimativa da atividade da microflora heterotrófica em um solo de terra roxa estruturada usando respirometria com glicose ^{14}C . **Energia Nuclear na Agricultura**, v.1, n.2, p.123-130, 1979.
- FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. Plant experiments on the bioavailability of unextracted (carbonyl- ^{14}C) methabenzthiazuron residues from soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.28, n.1, p.122-125, 1980.
- FÜHR, F.; OPHOFF, H. **Pesticide bound residues in soil**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1998. 186p.
- GORING, C.A I.; LASKOWSKI, D.A; HEMAKER, J.M.; MEIKLE, R.M. Principles of pesticides degradation in soil. In: HAQUE, R.; FREED, V.H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum, 1975. p.135-172.
- GREEN, R.E. Pesticide-clay-water interactions. In: GUENZI, W.D., **Pesticides in soil and water**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1974. cap.2, p.2-37.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.
- HALLBERG, G.R. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.26, n.2, p.299-367, 1989.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE - IBAMA **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília: IBAMA, 1990. 351p.

- KAUFMAN, D.D. Degradation of pesticides by soil microorganisms. In: GUENZI, W.D. **Pesticides in soil and water**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p.133-202.
- KHAN, S.U. Bound pesticide residues in soil and plants. **Residue Reviews**, v.48, p.1-25, 1982.
- KHAN, S.U.; HAMILTON, H.A. Extractable and bound (nonextractable) residues of prometryn and its metabolites in an organic soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.28, p.126-132, 1980.
- KLIGMAN, G.C.; ASHTON, F.M. **Weed science: principles and practices**. New York: John Wiley, 1975. 431p.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (Ed.) **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.51-77. (SSSA Book Serie, 2)
- KRETOVA, L.G.; KHEGAY, T.A.; RACHINSKY, V.V.; FOKIN, A.D. Study of ¹⁴C-atrazine sorbed by various soils components decomposition. **Pochvovedenie**, v.10, p.21-27, 1986.
- LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. Campinas, 1996. **Anais**. Jaguariúna: Embrapa, CNPMA, 1996. p.81-115.
- LUCHINI, L.C. Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 91p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

- MONTEIRO, R.T. Degradação de pesticidas. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (Ed.) **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, CNPMA, 1997. cap.4, p.107-124.
- MUSUMECI, M.R.; RUEGG, E.F. Degradação microbiana do fungicida metalaxil no solo. **Fitopatologia Brasileira**, v.9, p.583-591, 1984.
- MUZILLI, O. O plantio direto no Brasil. In: FANCELLI, A.L.; TORRADO, P.V.; MACHADO, J. (Ed.) **Atualização em plantio direto**. Piracicaba: Fundação Cargill, 1985. cap.1, p.3-16.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R.S. Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas. Viçosa, 1998. 85p. Tese (D.S.) – Universidade Federal de Viçosa.
- PEREIRA, M.H. A Segunda revolução verde. In: SATURNINO, H.M.; LANDERS, J.N. (Ed.) **O meio ambiente e o plantio direto**. Goiânia: APDC, 1997. p.25-28.
- PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. **Weed Science**, v.33, n.4, p.868-873, 1985.
- PIVETZ, B.E.; STEENHIS, T.S. Biodegradation and bioremediation. **Journal of Environmental Quality**, v.24, n.3, p.564-570, 1995.
- PONCHIO, J.A R. Bioatividade de herbicidas aplicados em condições de seca em dois tipos de solos, na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). Piracicaba, 1990. 157p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- PRATA, F. Biodegradação e adsorção dos herbicidas diuron e ametrina em solos tratados com vinhaça. Piracicaba, 1998. 76p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

- REDDY, K.N.; LOCKE, M.A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Science**, v.46, n.3, p.494-500, 1998.
- REDDY, K.N.; ZABLOTOWICZ, R.M.; LOCKE, M.A. Chlorimuron adsorption, desorption, and degradation in soils from conventional tillage and no-tillage systems. **Journal of Environmental Quality**, v.24, n.4, p.760-767, 1995.
- ROBERTS, T.R.; KLEIN, W.; STILL, G.G.; KEANEY, P.C.; DRESCHER, N.; DESMORAS, J.; ESSER, H.O.; AHARONSON, N.; VONK, J.W. Non-extractable pesticide residues in soil and plants. **Pure and Applied Chemistry**, v.56, n.7, p.945-956, 1984.
- ROCHA, A.A.; FARIAS, C.A.; COSTA, L.M.; BARBIÉRI, R.S. Avaliação do efeito residual do herbicida fusilade - 125 em solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, Viçosa, 1995. **Resumos**. Viçosa: UFV, 1995. p.476-478.
- ROCHA, M.M.; MINHONI, M.T.A. Atividade microbiana em Latossolo Vermelho Escuro do Brasil sob cultivo de milho. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14, Chile, 1999. /Resumo CD-Rom/
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 4.ed. Londrina: IAPAR, 1998. 648p.
- RODRIGUES, J.J.V. Comportamento dos herbicidas no solo. **Informe Agropecuário**, v.11, n.129, p.39-43, 1985.
- RUSSEL JUNIOR., S.A. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. **Residue Reviews**, v.47, p.1-54, 1973.

- SÁ, J.C.M. (Ed.) **Curso sobre manejo do solo no sistema plantio direto.** Castro: Fundação ABC, 1995. p.1-13: Plantio direto: transformações e benefícios ao agroecossistema.
- SANTOS, H.P.; SIQUEIRA, O.J.W. Plantio direto e rotação de culturas para cevada: efeitos sobre a fertilidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.1, p.163-169, 1996.
- SCHEUNERT, I.; MANSOUR, M.; ANDREUX, F. Binding of organic pollutants to soil organic matter. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.46, n.1/3, p.189-199, 1992. /Resumo em **CAB Abstrats on CD-ROM**, 1993-94/
- SIDIRAS, N.; PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, n.3, p.249-254, 1985.
- SIDIRAS, N.; PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo na temperatura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.10, n.3, p.181-184, 1986.
- SILVA, J.E.; LEMAINSKI, J.; RESCK, D.V.S. Perdas de matéria orgânica e suas relações com a capacidade de troca catiônica em solos da região do oeste baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, n.3, p.541-547, 1994.
- SOUZA, A.P. Atividade do oxyfluorfen, 2,4-D e glifosate, em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico. Viçosa, 1994. 71p. Dissertação (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa.
- VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade.** Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

- VENZKE FILHO, S.P. Microbiota e sua atividade em uma cronossequência sob sistema plantio direto. Piracicaba, 1999, 65p. Dissertação (M.S.) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- VOSS, M.; SIDIRAS, N. Nodulação da soja em plantio direto em comparação com plantio convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.20, n.7, p.775-782, 1985.
- YODER, R.N.; HUSKIN, M.A.; KENNARD, L.M.; ZABIK, J.M. Aerobic metabolism of diclosulam on U.S. and Latin America soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999. (no prelo)

APÊNDICES

Apêndice 1. Análise da variância dos resultados de atividade microbiana, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional e direto, com e sem aplicação do herbicida diclosulam

Causas da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
0 dias de incubação					
Herb.	1	0,0397	0,0397	0,0092 ^{ns}	0,9231
Trat.	1	414,7752	414,7752	96,0092 ^{**}	0,0001
Herb.*Trat.	1	8,9269	8,9269	2,0663 ^{ns}	0,1867
Resíduo	8	34,5613	4,3202		
Total	11	458,3030			
Média geral		9,7275			
Coeficiente de variação (%)		21,3670			
2 dias de incubação					
Herb.	1	7,9870	7,9870	2,6800 ^{ns}	0,1380
Trat.	1	597,6997	597,6997	200,5557 ^{**}	0,0001
Herb.*Trat.	1	6,2930	6,2930	2,1116 ^{ns}	0,1824
Resíduo	8	23,8417	2,9802		
Total	11	635,8215			
Média geral		12,2858			
Coeficiente de variação (%)		14,0510			
7 dias de incubação					
Herb.	1	1,3873	1,3873	0,2596 ^{ns}	0,6281
Trat.	1	490,4967	490,4967	91,7764 ^{**}	0,0001
Herb.*Trat.	1	0,3467	0,3467	0,0649 ^{ns}	0,7999
Resíduo	8	42,7558	5,3445		
Total	11	534,9865			
Média geral		12,8033			
Coeficiente de variação (%)		18,0560			
14 dias de incubação					
Herb.	1	2,3585	2,3585	1,2523 ^{ns}	0,2959
Trat.	1	172,6725	172,6725	91,6865 ^{**}	0,0001
Herb.*Trat.	1	0,4564	0,4563	0,2423 ^{ns}	0,6393
Resíduo	8	15,0663	1,8833		
Total	11	190,5537			
Média geral		8,1450			
Coeficiente de variação (%)		16,8490			

Herb. = Fator herbicida (Com e sem);

Trat. = Fator tratamento (PC e PD);

^{ns} = Não significativo;

^{**} = Significativo para $F < 0,01$.

Continua ...

Apêndice 1. Análise da variância dos resultados de atividade microbiana, em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional e direto, com e sem aplicação do herbicida diclosulam

Causas da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
28 dias de incubação					
Herb.	1	6,3365	6,3365	4,0674 ^{ns}	0,0763
Trat.	1	237,8080	237,8080	152,6492 ^{**}	0,0001
Herb.*Trat.	1	6,2208	6,2208	3,9932 ^{ns}	0,0786
Resíduo	8	12,4630	1,5579		
Total	11	262,8283			
Média geral		8,0050			
Coeficiente de variação (%)		15,5920			
63 dias de incubação					
Herb.	1	0,0030	0,0030	0,0011 ^{ns}	0,9736
Trat.	1	66,6937	66,6937	23,2759 ^{**}	0,0017
Herb.*Trat.	1	0,2002	0,2002	0,0699 ^{ns}	0,7930
Resíduo	8	22,9228	2,8653		
Total	11	89,8197			
Média geral		4,6842			
Coeficiente de variação (%)		36,1370			
91 dias de incubação					
Herb.	1	18,1056	18,1056	3,6261 ^{ns}	0,0911
Trat.	1	111,7520	111,7520	22,3813 ^{**}	0,0018
Herb.*Trat.	1	6,8101	6,8101	1,3639 ^{ns}	0,2763
Resíduo	8	39,9449	4,9931		
Total	11	176,6127			
Média geral		5,6867			
Coeficiente de variação (%)		39,2940			
119 dias de incubação					
Herb.	1	0,8060	0,8060	0,2422 ^{ns}	0,6394
Trat.	1	152,4394	152,4394	45,7988 ^{**}	0,0003
Herb.*Trat.	1	1,4214	1,4214	0,4270 ^{ns}	0,5370
Resíduo	8	26,6276	3,3285		
Total	11	181,2945			
Média geral		7,1508			
Coeficiente de variação (%)		25,5130			

Herb. = Fator herbicida (Com e sem);

Trat. = Fator tratamento (PC e PD);

^{ns} = Não significativo;

^{**} = Significativo para $F < 0,01$.

Apêndice 2. Atividade microbiana heterotrófica em um Latossolo Vermelho, sem aplicação (SH) e com aplicação (CH) de herbicida diclosulam na dosagem equivalente a 87 g ha⁻¹ do ingrediente ativo, considerando a profundidade de 0 a 5 cm.

Tempo de incubação	HERBICIDA		C.V.	D.M.S.
	SH	CH		
--- dias ---	nmol de glicose consumida g ⁻¹ solo seco hora ⁻¹		--- % ---	
0	9,79 a*	9,67 a	21,37	4,03
2	11,47 a	13,10 a	14,05	3,35
7	13,14 a	12,46 a	18,06	4,48
14	7,70 a	8,59 a	16,85	2,66
28	7,27 a	8,73 a	15,59	2,42
63	4,70 a	4,67 a	36,14	3,28
91	4,45 a	6,91 a	39,29	4,33
119	6,89 a	7,41 a	25,51	3,54

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,01.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 1 %.

Apêndice 3. Efeito do fator sistema de manejo na atividade microbiana heterotrófica de um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	SISTEMA DE PLANTIO		C.V.	D.M.S.
	PC	PD		
--- dias ---	nmol de glicose consumida g ⁻¹ solo seco hora ⁻¹		--- % ---	
0	3,85 a*	15,61 b	21,37	4,03
2	5,23 a	19,34 b	14,05	3,35
7	6,41 a	19,20 b	18,06	4,48
14	4,35 a	11,94 b	16,85	2,66
28	3,55 a	12,46 b	15,59	2,42
63	2,33 a	7,04 b	36,14	3,28
91	2,64 a	8,74 b	39,29	4,33
119	3,59 a	10,72 b	25,51	3,54

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,01.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 1 %.

Apêndice 4. Percentagem de mineralização acumulada ($^{14}\text{CO}_2$) em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	PC	PD	C.V.	D.M.S.
--- dias ---	----- % -----			
2	0,22 a*	0,44 b	4,56	0,04
7	1,10 a	1,27 a	18,85	0,57
14	2,53 a	3,12 a	12,65	0,93
21	3,54 a	4,59 b	7,51	0,80
28	4,29 a	5,64 b	5,24	0,68
35	5,13 a	6,75 b	3,44	0,53
42	5,95 a	7,75 b	2,55	0,46
49	6,57 a	8,48 b	2,28	0,45
63	7,66 a	9,71 b	2,05	0,47
77	8,67 a	10,89 b	2,22	0,57
91	9,45 a	11,88 b	2,09	0,58
105	10,39 a	12,93 b	2,51	0,77
119	11,24 a	13,86 b	2,93	0,96

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,01.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 1 %.

Apêndice 5. Percentagem extraída em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	PC	PD	C.V.	D.M.S.
--- dias ---	----- % -----			
0	94,18* a	89,89 b	1,78	2,84
2	89,60 a	88,19 a	2,28	3,50
7	81,92 a	79,97 a	5,63	7,89
14	85,77 a	78,11 b	2,40	3,40
21	81,09 a	73,24 b	2,18	2,91
28	77,20 a	69,21 b	3,89	4,93
35	74,71 a	66,20 b	3,81	4,65
42	70,68 a	64,83 b	6,34	7,44
49	67,43 a	61,21 b	17,46	18,30
63	69,54 a	61,53 b	1,92	2,18
77	72,51 a	64,58 b	1,95	2,31
91	63,00 a	54,23 b	2,78	2,82
105	61,32 a	53,01 b	2,26	2,23
119	60,53 a	51,23 b	1,66	1,60

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,05.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 5 %.

Apêndice 6. Percentagem dessorvida em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	PC	PD	C.V.	D.M.S.
--- dias ---	----- % -----			
0	43,32 a*	45,67 b	2,66	3,10
7	25,06 a	29,52 b	3,38	2,42
14	22,23 a	24,33 b	1,45	0,89
28	16,67 a	19,17 b	5,57	2,62
63	13,11 a	10,81 b	8,55	2,68
91	8,84 a	9,76 a	17,55	4,28
119	10,07 a	8,82 b	4,05	1,00

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,01.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 1 %.

Apêndice 7. Percentagem de produto original e metabólitos, extraídos com acetona:HCl, em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo incubação	PC		PD	
	Prod. Original	Metabólitos	Prod. Original	Metabólitos
--- dias ---	----- % -----			
0	94,18	0,00	89,89	0,00
2	94,83	0,00	89,97	2,94
7	79,29	2,63	76,30	3,66
14	76,92	8,84	62,53	15,57
21	70,85	10,24	56,62	16,62
28	63,55	13,65	50,93	18,28
35	59,03	15,68	50,43	15,77
42	57,60	13,08	44,00	20,83
49	53,42	14,01	39,80	21,40
63	50,99	18,55	35,72	25,81
77	45,29	27,23	34,62	29,96
91	41,40	21,60	29,41	24,82
105	35,57	25,75	26,23	26,77
119	33,18	27,35	21,59	29,64

Apêndice 8. Percentagem do produto original e metabólitos dessorvidos em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	PC		PD	
	P. Original	Metabólitos	P. Original	Metabólitos
--- dias ---	----- % -----			
0	43,32	0,00	45,67	0,00
7	22,10	2,96	23,58	5,94
14	17,27	4,96	17,51	6,82
28	11,20	5,48	10,88	8,29
63	3,70	9,40	2,56	8,24
91	2,79	6,05	*	*
119	3,22	6,85	2,31	6,51

* Não identificado

Apêndice 9. Percentagem de resíduos ligados em relação ao total aplicado de herbicida diclosulam em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	PC	PD	C.V.	D.M.S.
--- dias ---	----- % -----			
0	1,77 a*	1,90 a	17,31	0,83
2	2,76 a	4,56 b	4,83	0,46
7	5,52 a	9,18 b	6,21	1,20
14	9,13 a	14,36 b	6,77	2,07
21	11,66 a	17,20 b	2,80	1,06
28	12,25 a	18,95 b	2,53	1,03
35	14,22 a	19,67 b	2,67	1,18
42	16,27 a	22,62 b	3,20	1,63
49	18,93 a	25,14 b	4,82	2,78
63	20,92 a	26,73 b	2,03	1,26
77	22,31 a	26,93 b	6,24	4,03
91	22,48 a	29,10 b	3,68	2,48
105	21,98 a	28,89 b	2,71	1,81
119	23,36 a	29,13 b	4,67	3,21

* Letras iguais na linha indica que não existem diferenças entre as médias dos tratamentos pelo teste F, com significância menor que 0,01.

C.V. = Coeficiente de variação.

D.M.S. = Diferença mínima significativa a 1 %.

Apêndice 10. Cálculo da meia vida do herbicida diclosulam no solo sob sistema de plantio convencional

Tempo de Incubação	$^{14}\text{CO}_2$	Metabólitos	Res. Ligado	Total Dissipado	Prod. Original Remanescente
-- dias --	----- % -----				
0	0,00	-	1,77	1,77	98,23
2	0,22	-	2,76	2,98	97,02
7	1,10	2,63	5,52	9,00	90,75
14	2,53	8,84	9,13	20,19	79,49
21	3,54	10,24	11,66	25,24	74,55
28	4,29	13,65	12,25	29,72	69,82
35	5,13	15,68	14,22	34,80	64,97
42	5,95	13,08	16,27	35,16	64,70
49	6,57	14,01	18,93	39,35	60,50
63	7,66	18,55	20,92	47,01	52,87
77	8,67	27,23	22,31	58,14	41,79
91	9,45	21,60	22,48	53,54	46,47
105	10,39	25,75	21,98	58,65	41,88
119	11,24	27,35	23,36	61,73	38,05

Apêndice 11. Cálculo da meia vida do herbicida diclosulam no solo sob sistema de plantio direto.

Tempo de Incubação	$^{14}\text{CO}_2$	Metabólitos	Res. Ligado	Total Dissipado	Prod. Original Remanescente
-- dias --	----- % -----				
0	0,00	0,00	1,90	1,90	98,10
2	0,44	2,94	4,56	7,93	92,05
7	1,27	3,66	9,18	14,12	85,89
14	3,12	15,57	14,36	32,90	66,94
21	4,59	16,62	17,20	38,62	61,59
28	5,64	18,28	18,95	42,82	57,13
35	6,75	20,35	19,67	46,94	53,23
42	7,75	20,83	22,62	51,06	48,80
49	8,48	21,40	25,14	55,19	44,97
63	9,71	25,81	26,73	62,32	37,75
77	10,89	29,96	26,93	67,42	32,23
91	11,88	24,82	29,10	65,14	34,20
105	12,93	26,77	28,89	69,60	31,40
119	13,86	29,64	29,13	72,18	27,38

Apêndice 12. Percentagem de recuperação do herbicida ^{14}C -diclosulam aplicado em um Latossolo Vermelho, sob sistemas de plantio convencional (PC) e direto (PD).

Tempo de incubação	Dessorção	Extração	Res. Ligado	$^{14}\text{CO}_2$	Recuperação
	----- % -----				
00 PC	-	94,18	1,77	-	95,95
00 PD	-	89,89	1,90	-	91,79
00 PC	43,32	59,06	3,34	-	105,72
00 PD	45,67	51,02	3,20	-	99,89
02 PC	-	94,83	2,76	0,22	97,81
02 PD	-	93,44	4,56	0,44	98,44
07 PC	-	92,57	5,52	1,10	99,19
07 PD	-	86,67	9,18	1,27	97,12
07 PC	25,06	57,22	9,98	1,10	93,36
07 PD	29,52	52,26	13,13	1,27	96,18
14 PC	-	85,77	9,13	2,53	97,43
14 PD	-	78,11	14,36	3,12	95,59
14 PC	22,23	64,15	11,94	2,53	100,86
14 PD	24,33	59,73	15,00	3,12	102,17
21 PC	-	81,09	11,66	3,54	96,29
21 PD	-	71,91	17,20	4,59	93,70
28 PC	-	77,20	12,25	4,29	93,74
28 PD	-	69,21	18,95	5,64	93,80
28 PC	16,67	57,66	12,74	4,29	91,36
28 PD	19,17	50,48	17,82	5,64	93,11
35 PC	-	74,71	14,22	5,13	94,06
35 PD	-	66,20	19,67	6,75	92,62
42 PC	-	70,68	16,27	5,95	92,90
42 PD	-	64,83	22,62	7,75	95,20
49 PC	-	67,43	18,93	6,57	92,93
49 PD	-	61,21	25,14	8,48	94,83
63 PC	-	69,54	20,92	7,66	98,12
63 PD	-	61,53	26,73	9,71	97,97
63 PC	13,11	55,08	21,41	7,66	97,26
63 PD	10,81	45,98	31,06	9,71	97,56
77 PC	-	72,51	22,31	8,67	103,49
77 PD	-	64,58	26,93	10,89	102,40
91 PC	-	63,00	22,48	9,45	94,93
91 PD	-	54,23	29,10	11,88	95,21
91 PC	8,84	52,89	21,86	9,45	93,04
91 PD	9,76	46,04	26,92	11,88	94,60
105 PC	-	61,32	21,98	10,39	93,69
105 PD	-	53,01	28,89	12,93	94,83
119 PC	-	60,53	23,36	11,24	95,13
119 PD	-	51,23	29,13	13,86	94,22
119 PC	10,07	47,01	28,64	11,24	96,96
119 PD	8,82	42,14	27,46	13,86	92,28