



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA
DOUTORADO EM FITOTECNIA

KALIANE DE SOUZA SILVA

**LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE AMETRYN EM SOLOS DA
REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO**

MOSSORÓ

2016

KALIANE DE SOUZA SILVA

**LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE AMETRYN EM SOLOS DA
REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como parte das exigências para obtenção do grau de Doutor em Agronomia: Fitotecnia.

Orientador:

Prof. D.Sc. Francisco Cláudio Lopes Freitas

Co-Orientadores:

Prof^a. D.Sc. Daniely Formiga Braga

Prof. D.Sc. Jeferson Luiz Dallabona Dombroski

MOSSORÓ

2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

SI SILVA, KALIANE DE SOUZA.
LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE AMETRYN EM SOLOS DA
REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO /
KALIANE DE SOUZA SILVA. - 2016.
72 f. : il.

Orientador: FRANCISCO CLÁUDIO LOPES DE FREITAS.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do
Semi-Árido, Programa de Pós-graduação em Fitotecnia,
2016.

1. Herbicida. 2. Dinâmica. 3. Bioensaio. 4.
Cromatografia líquida. I. FREITAS, FRANCISCO CLÁUDIO
LOPES DE, orient. II. Título.

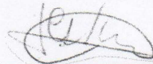
O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

**LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE AMETRYN EM SOLOS DA
REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO**

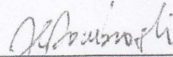
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do
Semi-Árido, como parte das exigências para
obtenção do grau de Doutor em Agronomia:
Fitotecnia.

Defendida em: 25 / 02 / 2016

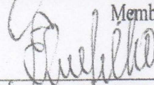
BANCA EXAMINADORA



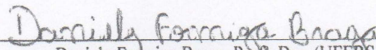
Francisco Cláudio Lopes Freitas, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



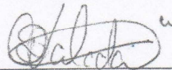
Jeferson Luiz Dallabona Dombroski, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador



Edmúndson Reginaldo Moura Filho, Prof. Dr. (IFRN)
Membro Examinador



Daniely Formiga Braga, Prof. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador



Daniel Valadão Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre esta comigo me amparando e me dando forças para seguir em frente. Obrigada Senhor!

À UFERSA, pelos conhecimentos ministrados e apoio para o desenvolvimento de minhas atividades acadêmicas, através de seus professores e funcionários.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da UFERSA pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

Ao professor Francisco Cláudio Lopes Freitas, pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência, amizade e apoio ao longo dessa jornada.

A professora Daniely Formiga Braga, pela amizade e por toda ajuda ao longo do trabalho.

Ao professor Jeferson Luiz Dallabona Dombroski, pelo apoio e atenção prestada.

Aos membros da banca, pelas valiosas sugestões e contribuições para melhoria desta tese.

Aos amigos Arthur, Alex, Cheyla e Gabriela, pela amizade e colaboração.

Aos funcionários do laboratório do CPVSA do Departamento de Ciências Vegetais da UFERSA, meu agradecimento especial ao amigo Paulo Sérgio Fernandes das Chagas, pela colaboração dada na condução dos trabalhos.

A meu esposo Rodrigo, pelo amor, companheirismo, por me incentivar e apoiar nesta caminhada!

A minha família e a todos que torceram e torcem por mim.

Agradeço!

RESUMO

O uso de herbicidas sem os conhecimentos básicos de suas interações com o solo e clima representa alto risco de contaminação ambiental e redução da biodiversidade. Para evitar esses problemas é fundamental compreender a dinâmica do herbicida no solo. Dois experimentos foram conduzidos, visando avaliar a dinâmica do ametryn em cinco solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo Quartzarênico; Argissolo; Espodossolo; Latossolo e Cambissolo. O primeiro experimento avaliou-se a lixiviação do ametryn nos referidos solos por meio de bioensaios e cromatografia líquida. Observou-se que a lixiviação do herbicida foi influenciada pelas características físico-químicas dos solos, apresentando a seguinte sequência de potencial de lixiviação: Neossolo Quartzarênico > Latossolo > Argissolo > Cambissolo > Espodossolo e que o Neossolo Quartzarênico apresentou maior concentração do ametryn na camada de 5 a 10 cm de profundidade, indicando possibilidade de perda da eficiência agronômica e contaminação de águas subterrâneas. O segundo experimento avaliou-se a persistência do ametryn nos solos mencionados por meio de bioensaios e cromatografia líquida. Observou-se que a persistência do herbicida variou em função dos atributos físicos e químicos dos solos, com meia-vida ($t_{1/2}$) de 49 dias para o Neossolo Quartzarênico, 35 dias para o Argissolo, 28 dias para Espodossolo, Latossolo e Cambissolo. Sintomas visuais de intoxicação causados pelo ametryn ocorreram até aos 133 dias para o Neossolo Quartzarênico e Espodossolo, 168 dias para o Argissolo, Latossolo e Cambissolo.

Palavras-chaves: herbicida, dinâmica, bioensaio, cromatografia líquida.

ABSTRACT

The use of herbicides without the basic knowledge of their interactions with soil and climate is a high risk of environmental contamination and loss of biodiversity. To avoid these problems is essential to understand the dynamics of the herbicide in the soil. Two experiments were conducted to evaluate the dynamics of ametryn in five soils of sugar cane region of Northeast Brazil: Quartzipsamment; Ultisol; Spodosol; Oxisol and Cambisol. The first experiment evaluated the leaching ametryn in said soil by means of liquid chromatography and bioassay. It was observed that the leaching of the herbicide was influenced by the physicochemical characteristics of the soil, with the following leaching potential sequence: Quartzipsamment > Oxisol > Ultisol > Cambisol > Spodosol and the Quartzipsamment showed higher concentration of ametryn the layer 5 to 10 cm deep, indicating possible loss of agronomic efficiency and contamination of groundwater. The second experiment evaluated the persistence of ametryn in soils mentioned by bioassays and liquid chromatography. It was noted that the persistence of the herbicide varied depending on the physical and chemical properties of the soil, with a half-life ($t_{1/2}$) of 49 days to Quartzipsamment, 35 days for Ultisol, 28 days for Spodosol, Oxisol and Cambisol. Intoxication visual symptoms caused by ametryn occurred up to 133 days to Quartzipsamment and Spodosol, 168 days for Ultisol, Oxisol and Cambisol.

Keywords: herbicide, dynamic, bioassay, liquid chromatography.

CAPÍTULO II

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Atributos químicos de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.....	32
Tabela 2	Atributos físicos da camada de 0 – 30 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.....	33

CAPÍTULO II

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Neossolo quartzarênico nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 38
- Figura 2 - Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Argissolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 41
- Figura 3 - Porcentagem de Intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais da intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Espodosolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 43

- Figura 4 - Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais da intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Latossolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 45
- Figura 5 - Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtida por meio de cromatografia (D) no Cambissolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 47

CAPÍTULO III

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atributos químicos de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.....	56
Tabela 2 - Atributos físicos da camada de 0 – 30 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.....	57

CAPÍTULO III

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Intoxicação das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo, Argissolo, Espodossolo, Latossolo e Cambissolo, em função do período de tempo (dias) após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 61
- Figura 2 - Intoxicação das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo, Argissolo, Espodossolo, Latossolo e Cambissolo, aos 70 dias após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 62
- Figura 3 - Massa da matéria seca das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo quartzarênico (A), Argissolo (B), Espodossolo (C), Latossolo (D) e Cambissolo (E), em função do período de tempo (dias) após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 65
- Figura 4 - Concentração de ametryn, em função do período de tempo (dias) nos solos: Neossolo (A), Argissolo (B), Espodossolo (C), Latossolo (D) e Cambissolo (E). Mossoró-RN, UFERSA, 2015..... 67

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO>.....	17
REFERÊNCIAS.....	24

CAPÍTULO II – LIXIVIAÇÃO DE AMETRYN EM SOLOS DA REGIAO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO.....	28
ABSTRACT.....	29
1 INTRODUÇÃO.....	30
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4 CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

CAPÍTULO III - PERSISTÊNCIA DE AMETRYN EM SOLOS DA REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO.....	52
ABSTRACT.....	53
1 INTRODUÇÃO.....	54
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	56
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4 CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS.....	71

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil se destaca como o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), cuja produção ultrapassou 650 milhões de toneladas/ano na safra 2013/14, com cultivo de aproximadamente 9 milhões de hectares (CONAB, 2015), colocando o país em posição de destaque no cenário internacional para comercialização de açúcar e álcool. A região Nordeste responde por 15 % da atual área plantada com cana-de-açúcar no país (CONAB, 2015), sendo concentrada na faixa de Zona da Mata, com áreas plantadas que se estendem desde o estado da Bahia até o Maranhão. Tal faixa possui clima tropical úmido e solos com ampla diversificação em função da variação de geologia e relevo ao longo do seu domínio, permitindo um bom desenvolvimento da atividade sucroalcooleira.

A cultura absorve grande quantidade de insumos no seu ciclo de produção. Dentre esses, os herbicidas para o controle de plantas daninhas, devido à praticidade, alta eficiência e do baixo custo do controle, quando comparado aos demais métodos (SILVA; SILVA, 2007).

No entanto, o uso generalizado e, às vezes, abusivo dos herbicidas tem gerado grandes preocupações não apenas com a sua eficiência agrônômica, mas também quanto aos seus resíduos nos produtos colhidos e, principalmente, no meio ambiente, haja vista que a presença destes compostos em águas superficiais e subterrâneas tem sido frequentemente relatada na literatura (TANABE et al., 2001; LAPWORTH; GOODDY, 2006; ARMAS et al., 2007).

Dentre os herbicidas mais aplicados nesta cultura, destacam-se o ametryn, sendo bastante usado para controle de mono e dicotiledôneas, em dosagens que variam de 1,2 a 4,0 kg i.a./ha, dependendo da textura do solo e/ou do estágio de desenvolvimento das plantas. Sua degradação no solo é essencialmente microbiana, mas também química, por processos de oxidação e hidrólise. Apresenta persistência média nas doses indicadas de quatro a seis meses nas condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

A dinâmica de um herbicida no ambiente e o seu efeito residual no solo é condicionado às propriedades físico-químicas do produto utilizado, às condições climáticas no momento da aplicação e no decorrer da persistência do herbicida no solo, e às características edáficas, dentre outros fatores. O conhecimento desses fatores é de fundamental importância para prever o comportamento de herbicidas nas diferentes classes de solo e para seleção de dosagens adequadas, bem como para evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes (ROSSI et al., 2005; MONQUERO et al., 2010).

Todavia, apesar da grande importância da Região Nordeste do Brasil na atividade agrícola, especialmente no que se refere ao setor canavieiro, a carência de estudos com relação ao comportamento do ametryn nos solos desta região (FREITAS et al., 2012).

Considerando que os solos são formados por materiais de origem diferente, formando um complexo argilo-orgânico com características físico-químicas variáveis, as quais interagem com os herbicidas, muitos estudos ainda precisam ser feitos para se recomendar com segurança os herbicidas visando à eficiência de controle e redução de impacto ambiental (ANDRADE et al., 2010a).

Estudos de sorção, persistência e movimento de herbicidas no solo podem ser realizados em condições de laboratório analisados por várias técnicas analíticas. As técnicas mais utilizadas para os herbicidas triazínicos são a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que demandam a utilização de equipamentos caros para a análise dos compostos, como os cromatógrafos líquidos que permitem quantificar os compostos.

Entretanto, em virtude dos custos envolvidos nestas análises, o emprego da técnica de bioensaio é uma alternativa para determinação da persistência e movimento de herbicidas no solo (ROCHA et al., 2013). Esta técnica utiliza como indicador uma planta sensível a um determinado herbicida (planta-teste), é possível avaliar o tempo do resíduo com bioatividade, podendo assim, além de avaliar seu impacto ambiental, estimar o tempo em que pode permanecer no solo afetando culturas sensíveis, plantadas em sucessão ou rotação de culturas (BLANCO et al., 2010).

O método mais adequado é aquele que melhor se aproxima das condições de campo, apresentando boa reprodutibilidade (EMBRAPA, 2005).

Assim, objetivou-se avaliar a lixiviação e a persistência de ametryn em cinco solos, coletados na região canavieira do Nordeste brasileiro utilizando-se o método de bioensaio e de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta caracterizada como alógama, pertencente à família das Poaceas originária do sudeste Asiático, na região central da Nova Guiné e Indonésia, de ciclo semi-perene e elevada rusticidade (GRAÇA, 2009).

O Brasil está entre os maiores produtores agrícolas do mundo, favorecido pela extensa área agricultável e clima adequado à produção vegetal durante o ano todo. Dentre os produtos agrícolas brasileiros, a cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) se destaca pela importância econômica, social e ambiental (GOLDEMBERG, 2007). Sua produção tem aumentado desde o início do século XXI com a implantação da cultura em novos locais, impulsionada principalmente pelo consumo de etanol no mercado interno e pelos bons preços do açúcar no mercado internacional (MARIN et al., 2011).

A importância da cana-de-açúcar é decorrente de sua vasta utilidade, podendo ser empregada in natura, sob a forma de forragem para a alimentação animal, ou como matéria-prima para a fabricação de melado, aguardente, rapadura e principalmente açúcar e etanol. Seus resíduos também possuem grande importância econômica, o bagaço pode ser queimado nas caldeiras e servir como combustível e o vinhoto/vinhaça ser transformado em adubo (CAPUTO et al., 2008).

Um dos pontos críticos no processo produtivo da cana-de-açúcar é a interferência negativa imposta pelas plantas daninhas que infestam campos de plantio, as quais podem interferir diretamente sobre a cultura,

competindo por fatores limitados do meio em que convivem (luz, nutrientes, água e espaço) ou liberando aleloquímicos. Indiretamente, podem ser hospedeiras intermediárias de pragas, doenças e nematóides. Além disso, a infestação de plantas daninhas provoca um decréscimo na longevidade do canavial, queda na qualidade industrial da matéria-prima e dificuldades na colheita e transporte da cana-de-açúcar (PROCÓPIO et al., 2003). Causam, ainda, reduções quantitativas e qualitativas do produto colhido, diminuindo o número de cortes economicamente viáveis do canavial (MARTINI; DURIGAN, 2004).

Entre os métodos de controle das plantas daninhas, sobressai no Brasil o químico, devido, principalmente, ao rendimento operacional e ao custo por área, comparado aos demais métodos (PROCÓPIO, 2011). O controle químico de plantas daninhas em áreas de cana-de-açúcar é uma prática bastante difundida em todo o país (FREITAS et al., 2004). O cultivo de cana-de-açúcar é dividido em cana-planta e cana-soca, o manejo químico deve ser adequado a cada tipo de cultivo da cultura. Assim, para obtermos sucesso no manejo químico das plantas daninhas, fatores como características físico-químicas e dose do herbicida, espécie a ser controlada, estágio de desenvolvimento e a biologia da planta daninha, estágio de desenvolvimento da cultura, técnicas de aplicação, condições ambientais no momento e após a aplicação dos herbicidas, além das características físico-químicas do solo para os herbicidas aplicados em pré-emergência devem sempre ser observados (CHRISTOFFOLETI et al., 2005).

O conhecimento desses fatores é de fundamental importância para evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes (ROSSI et al., 2005; MONQUERO et al., 2010). Especialmente os herbicidas que apresentam longo período residual em solos, podem causar problemas

ambientais como a contaminação do solo, da água e da microbiota do solo (INOUE et al., 2002).

2.2 Comportamento de herbicidas no solo

A maior parte do total dos herbicidas aplicados não atinge a superfície-alvo e acabam sendo lançados direta ou indiretamente ao solo, que atua como o principal receptor e acumulador desses compostos. Ao entrar em contato com o solo, os herbicidas podem permanecer na solução ou serem retidos pela matriz do solo, estando sujeito a três principais processos: retenção, transporte e transformação (PRATA; LAVORENTI, 2000).

A retenção envolve mecanismos como a absorção pelas plantas, a adsorção aos coloides do solo e a precipitação, influenciando direta ou indiretamente a intensidade do transporte (escoamento superficial, lixiviação e volatilização) e da transformação (degradação química, degradação biológica e fotodecomposição) (SPADOTTO et al., 2003).

Usualmente para descrever o processo de retenção, usa-se um termo mais genérico denominado de sorção, que engloba mecanismos específicos de dissipação dos herbicidas: absorção, precipitação e adsorção. A adsorção é o acúmulo de um soluto à superfície das partículas do solo por forças de atração físicas ou químicas. A absorção ocorre quando o herbicida é absorvido pelas plantas ou microrganismos. E a precipitação é a formação de precipitados entre as moléculas de herbicidas e as partículas dos argilominerais (SILVA; SILVA, 2007). Outro termo usualmente relatado para descrever o comportamento de herbicidas no solo é a dessorção, que é a liberação das moléculas do herbicida anteriormente sorvida.

A lixiviação caracteriza-se como a principal forma de transporte, dá-se pelo movimento descendente dos produtos na matriz do solo por fluxo de massa, juntamente com a água do solo (ZAPPAROLI, 2009), e é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação, mas, quando excessiva, pode carregá-los para camadas mais profundas do solo, limitando sua ação e podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático (MONQUERO et al., 2014).

O efeito residual dos herbicidas corresponde à permanência destes no solo, onde é normalmente medido pelo tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) definida pelo tempo, em dias, necessário para que metade das moléculas do herbicida sejam dissipadas (JABLONOWSKI et al., 2010). A meia-vida dos herbicidas está diretamente ligada a sua degradação, que pode ser biológica, química ou fotoquímica, sendo que a degradação biológica (microbiana) é a principal responsável pela decomposição da maioria dos herbicidas (POSSAMAI, 2013).

2.3 Atributos do solo que afetam o comportamento de herbicidas

Os principais atributos dos solos que interferem na dinâmica dos herbicidas são: teor e tipo de matéria orgânica, pH e textura do solo, enquanto as principais propriedades físico-químicas dos herbicidas são: solubilidade em água (S), pressão de vapor (P), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e a constante de equilíbrio de ionização ácido (pK_a) (PRATA et al., 2003).

A matéria orgânica é um dos principais atributos do solo que influenciam a sorção de herbicidas, principalmente moléculas derivadas de bases fracas e não iônicas (DICK et al., 2010). A matéria orgânica apresenta uma constituição bastante variada, sendo esta dividida em substâncias

humificadas e não humificadas. A parte humificada é composta por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, os quais representam a fração mais ativa na sorção de pesticidas (FARENHORST, 2006).

Os ácidos fúlvicos ou húmicos são compostos orgânicos comumente envolvidos nas interações de ligação do herbicida. Têm como função o incremento da área de superfície específica e a presença de grupos funcionais, tais como, carboxilas, hidroxilas e aminas (DE PAOLIS; KUKKONEN, 1997). A ligação às moléculas de herbicida pode ocorrer por sorção (forças de Van de Waal, pontes de hidrogênio ou hidrofóbicas), interações eletrostáticas (transferência de carga, doador ou receptor de íons), ligação covalente ou a combinação destas reações. Quando os herbicidas estão adsorvidos ocorre à redução da sua atividade biológica e mobilidade no solo (WEBER, 1980; BOLLAG et al., 1992).

Fato que pode resultar no aumento da persistência do herbicida no solo, haja vista que a principal via de degradação deste composto é microbiana (POSSAMAI et al., 2013). Por outro lado, solos com teores de matéria orgânica muito baixos tendem a apresentar baixa atividade microbiana e também podem resultar em elevação do período residual e na elevação do potencial de lixiviação devido à menor sorção do herbicida no solo, associada ao maior tempo deste disponível na solução.

Outro fator físico-químico importante na sorção de pesticidas em solos é o pH, pois este altera o estado de ionização das moléculas de herbicidas iônicos, influenciando a sorção destes compostos pelos constituintes do solo. O aumento do pH do solo pode diminuir a capacidade sorviva dos herbicidas e resultar em maior lixiviação dessas moléculas no perfil do solo, conforme verificado por Silva et al. (2012). Esses autores avaliaram a sorção do ametryn em diferentes solos, com e sem correção de pH, e observaram valores inversos entre pH e sorção, ou seja, o aumento no

pH implicou diminuição da sorção do herbicida no solo. Isso pode ser explicado pelo fato de herbicidas de bases fracas, como o ametryn, encontrarem-se predominantemente na forma protonada em solos com valores de pH abaixo de seu pKa (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2001). Nesse caso, com o aumento do pH do solo, a molécula do herbicida predominou na forma molecular, o que reduz a sorção pelo solo.

A textura do solo, ou seja, a proporção de argila, silte e areia do solo também vai influenciar na capacidade sorçiva do herbicida. A argila do solo possui alta superfície específica, sendo a fração mineral que mais contribui para o processo sorção do herbicida no solo. Em regiões tropicais úmidas, os minerais de argila mais frequentes são os óxidos de ferro (hematita e goethita) e de alumínio (gibbsite) e os minerais silicatados do tipo 1:1 (caulinita). Esses solos bastante intemperizados apresentam baixa capacidade de retenção, a qual é dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo (FONTES et al., 2001). Em solos com maior teor de argila, são recomendadas doses mais elevadas de herbicidas, com o objetivo de compensar a maior capacidade de sorção destes solos (ROCHA et al., 2013).

2.4 Ametryn

Dentre os herbicidas mais utilizados no Brasil, especialmente na cultura da cana de açúcar, destaca-se o ametryn cujo nome químico é N-etil-N'-1(metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina (Figura 1).

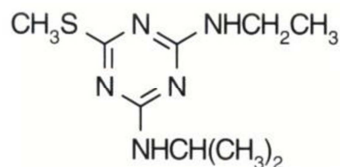


Figura 1 – Estrutura química do ametryn

Este apresenta amplo espectro de ação, é registrado para o controle de mono e dicotiledôneas, aplica do em pré e pós- emergência inicial das plantas daninhas. Pertence à classe das triazinas e inibe o fotossistema II das plantas susceptíveis (SILVA; SILVA, 2007). Sua degradação no solo é essencialmente microbiana, mas também química, por processos de oxidação e hidrólise. Apresenta persistência média nas doses indicadas de quatro a seis meses nas condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

Trata-se de um herbicida ionizável, com caráter básico ($pK_a = 4,1$); solubilidade em água de 200 mg L^{-1} e k_{ow} : 427. É medianamente lixiviável nos solos arenosos. É pouco móvel no solo sendo muito sorvido por colóides orgânicos e minerais (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011) e sua sorção no solo é influenciada pelo pH e teor de matéria orgânica (ANDRADE et al., 2010b).

REFERÊNCIAS

ANDRADE, S. R. B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010 a.

ANDRADE, S.R.B. et al. Sorção e dessorção do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010 b.

ARMAS, E. D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, n. 5, p.1119-1127, 2007.

BLANCO, F.M.G. et al. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, Campinas, v.69, n.1, p.71-75, 2010.

BOLLAG, J.M. et al. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.123-124, n.1, p.205-217, 1992.

CAPUTO, M.M. et al. Resposta de genótipos de cana-de-açúcar à aplicação de indutores de maturação. **Bragantia**, Campinas, v.67, n.1, p. 15-23, 2008.

CHRISTOFFOLETI, P.J. et al. Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: novas moléculas herbicidas. In: II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-Açúcar, 2005, Piracicaba. **Palestras**. Piracicaba: ESALQ/POTAFOS, 2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar Safra 2013/2014**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_10_09_00_57_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_13.pdf>. Acesso em: mai. 2015.

DE PAOLIS, F.; KUKKONEN, J. Biding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. **Chemosphere**, Oxford, v.34, n.8, p.1693-1704, 1997.

DICK, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 14-19, 2010.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Efeito de sistemas de cultivo com cana-de-açúcar sobre a lixiviação dos herbicidas do grupo das triazinas em região de recarga do Aquífero Guarani. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**. n. 32, 2005, 25p.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society American Journal**, v.70, n., p. 1005-1012, 2006.

FONTES, M. P. F. et al. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v.58, n.3, p.627-646, 2001.

FREITAS, S.P. et al. Controle químico de *Rottboelia exaltata* em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.22, n.3, p.461-466, 2004.

FREITAS, F.C.L. et al. Mobilidade do ametryn m solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 641-648, 2012.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v.315, p.808-810, 2007.

GRAÇA, J.P. **Avaliação de parâmetros fisiológicos em cultivares de cana-de-açúcar submetidas ao déficit hídrico**. 2009. 52p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação) - UNESP, Jaboticabal-SP, 2009.

INOUE, M.H. et al. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.20, n.1, p. 125-132, 2002.

JABLONOWSKI, N. D. et al. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 24, p. 12869-12877, 2010.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, v.144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

MARIN, F. R. et al. Parameterization and evaluation of predictions of DSSAT/CANEGRO for sugarcane brazilian production systems. **Agronomy Journal**, v.103, p.100-110, 2011.

MARTINI, G.; DURIGAN, J.C. Influência do teor de água na superfície do solo sobre a eficácia e seletividade do flazasulfuron, na cultura de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 2, 2004.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

MONQUERO, P. A. et al. Manejo de *Merremia aegyptia* com misturas de herbicidas utilizando diferentes lâminas de água na presença ou ausência de palha de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.13, n.2, p.88-96. 2014.

OLIVEIRA JR., R. S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides in brazilian soils. **Weed Res.** v. 41, p. 97-110, 2001.

POSSAMAI, A.C.S. et al. Potencial de lixiviação e efeito residual de amicarbazone em solos de texturas contrastantes. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.34, n.5, p.2203-2210, 2013.

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

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

PROCÓPIO, S.O. et al. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa-MG: Editora UFV, 2003. 150 p.

PROCÓPIO, S.O. et al. Toxicidade de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar à bactéria diazotrófica *Azospirillum brasilense*. **Planta Daninha**, Viçosa, v.29, n.1, p.1079- 1089, 2011.

ROCHA, P.R.R. et al. Dinâmica de herbicidas em solos do Nordeste In: **Desafios, avanços e soluções no manejo de plantas daninhas: palestras apresentadas no II Simpósio sobre manejo de plantas daninhas no Nordeste**. 1 ed. Brasília: Embrapa, 2013, p. 37-50.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p. 189-248.

SILVA, L.O.C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 30, p. 633-640, 2012.

SPADOTTO, C.A. et al. Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v.13, p.103-110, 2003.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface eaters of the Shinano river in Japan. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.

WEBER, J.B. Adsorption of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, and fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and a sandy loam soil. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.28, n.5, p.478-483, 1980.

ZAPPAROLI, R.A. **Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar**. 2009. 71f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Proteção de Plantas)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

CAPÍTULO II

LIXIVIAÇÃO DE AMETRYN EM SOLOS DA REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO

O conhecimento dos processos envolvidos na interação herbicida-solo é fundamental para minimizar os efeitos negativos ao ambiente, em especial, aos recursos hídricos e aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas. Neste trabalho foi avaliado o potencial de lixiviação do herbicida ametryn por meio de bioensaios e cromatografia líquida, em cinco solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo Quartzarênico; Argissolo; Espodossolo; Latossolo e Cambissolo. O experimento foi conduzido no esquema de parcelas subdivididas, no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. As parcelas foram compostas por cinco tipos de solos, e as subparcelas, por 10 profundidades com intervalos de 5 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm). No topo das colunas, realizou-se aplicação de ametryn (4 kg ha^{-1}) e, 12 horas após, simulou-se uma chuva de 60 mm. Após 72 horas, as colunas foram abertas longitudinalmente para a retirada de amostras de cada solo nas respectivas profundidades, para análise do ametryn por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Após esta etapa, foram semeadas no centro de cada seção das colunas, sementes da espécie *Cucumis sativus* como bioindicadora da presença do ametryn. A mobilidade do ametryn foi influenciada pelas características físico-químicas dos solos, apresentando a seguinte sequência de potencial de lixiviação: Neossolo Quartzarênico > Latossolo > Argissolo > Cambissolo > Espodossolo. No Neossolo Quartzarênico, maior concentração do ametryn foi verificada na camada de 5 a 10 cm de profundidade em relação à camada superficial de 0 a 5 cm, indicando possibilidade de perda da eficiência agrônômica e contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: herbicida, cromatografia líquida, bioensaio, mobilidade.

LEACHING OF AMETRYN IN REGION OF SOIL BRAZILIAN NORTHEAST SUGAR CANE

ABSTRACT

The knowledge of the processes involved in herbicide-soil interaction is of fundamental importance to minimize the negative effects to the environment, especially water resources and increase efficiency in weed control. The objective of this study was to evaluate the leaching potential of ametryn herbicide through bioassays and liquid chromatography, in five soils of sugar cane region of Northeast Brazil: Quartzipsamment; Ultisol; Spodosol; Oxisol and Cambisol. The experiment was conducted in a split plot in a completely randomized design, with four replications. The plots were composed by columns, filled with five types of soils and subplots for 10 depths with 5 cm intervals (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 and 45-50 cm). At the top of the column was held application ametryn (4 kg ha⁻¹) and, 12 hours later was a simulated rainfall of 60 mm. After 72 hours, the columns were opened longitudinally to withdraw samples of each soil depths of the columns for analysis of ametryn content by high-performance liquid chromatography. After this stage, seeds of the specie *Cucumis sativus* were planted along the column as bioindicator plant the presence of ametryn. The mobility of ametryn in soils is influenced by its physical and chemical characteristics, with the following leaching potential sequence: Quartzipsamment > Oxisol > Ultisol > Cambisol > Spodosol. In Quartzipsamment ametryn higher concentration was observed in the layer of 5 to 10 cm depth in relation to the surface layer of 0 to 5 cm, indicating possible loss of agronomic efficiency and contamination of groundwater.

Keywords: herbicide, liquid chromatography, bioassay, mobility.

1 INTRODUÇÃO

A lixiviação é um processo fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação. Todavia, quando excessiva, pode carregá-los para camadas mais profundas do solo, limitando sua ação e podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático (MONQUERO et al., 2014).

O ametryn é um herbicida pertencente à classe das triazinas e utilizado em pré e pós-emergência, no controle plantas daninhas mono e em dicotiledôneas de em diversas culturas (JACOMINI et al., 2009). Devido ao seu grande uso em cultivos de cana-de-açúcar, em solos com diferentes características físicas e químicas, sem conhecimento de suas interações com esses tipos de solo, têm-se observado controle ineficiente das plantas daninhas, intoxicação de culturas e contaminação de águas superficiais e subterrâneas (OLIVEIRA; FREITAS, 2009).

Para prevenir esses problemas é de fundamental importância o conhecimento dos processos envolvidos entre a interação de herbicidas e o solo. A fim de minimizar os efeitos negativos sobre o meio ambiente, especialmente dos recursos hídricos (BERGSTRÖM et al., 2011; PINHEIRO et al., 2011). Neste sentido estudos têm sido realizados para melhor entender o comportamento deste composto nos solos brasileiros (ANDRADE et al., 2010a; ANDRADE et al., 2010b; ANDRADE et al., 2010c, FREITAS et al., 2012; SILVA, et al., 2012). Porém, a maioria destes estudos foram realizados na região Sudeste.

No que se refere aos solos da região Nordeste, praticamente, pouco se sabe acerca do comportamento do ametryn, cujos solos possuem características químicas e mineralógicas diferentes dos observados em outras regiões canavieiras do Brasil, pois em geral, são menos

intemperizados, possuem pH alcalino, com baixa concentração de carbono orgânico e, ainda, freqüentemente, possuem alta concentração de sais.

Nestas condições, supõe-se que o risco de lixiviação do ametryn seja maior, devido à menor sorção do herbicida nos coloides do solo, podendo ocasionar redução da eficiência agronômica, intoxicação de culturas e contaminação do solo e da água.

Diante do exposto, avaliou-se neste trabalho a lixiviação do herbicida ametryn em cinco solos da região canavieira do Nordeste brasileiro por meio de bioensaios e cromatografia líquida.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O Experimento foi realizado em casa de vegetação e laboratórios localizados na Universidade Federal Rural do Semi-Árido – Mossoró/RN, utilizando-se amostras de solo de áreas sem histórico de utilização de herbicidas, coletados na camada de 0 – 30 cm de profundidade: Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho - RN); Argissolo (Carpina - PE); Espodossolo (Carpina – PE); Latossolo (Maceió - AL) e Cambissolo (Quixeré - CE). Os solos coletados foram secos ao ar e peneirados em malha de 4 mm.

De cada amostra de solo foi retirada uma subamostra para realização de análises química e física (Tabelas 1 e 2), segundo metodologia descrita pela Embrapa (1997). Foi realizada calagem nos solos (com exceção do Cambissolo, pois já possuía pH próximo a 6,0), pelo método de saturação de bases, no intuito de ajustar o pH, ficando estes incubados pelo período de 30 dias, quando foi realizada nova análise para leitura dos valores corrigidos do respectivo índice.

Tabela 1. Atributos químicos de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015*

Solos	pH	CTC	M.O
	H ₂ O	cmol _c dm ⁻³	dag kg ⁻¹
Neossolo	6,7	2,2	0,57
Argissolo	6,4	11,7	0,60
Espodossolo	6,3	4,9	1,18
Latossolo	6,0	4,7	1,38
Cambissolo	5,7	15,5	1,56

*Tabela com resultados após a calagem.

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da UFERSA, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997); (CTC) = capacidade de troca catiônica efetiva; M.O = matéria orgânica.

Tabela 2. Atributos físicos da camada de 0 – 30 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

Solos	Areia	Silte	Argila	Classe textural
(%).....			
Neossolo	93	5	2	Arenoso
Argissolo	49	8	43	Argiloso
Espodossolo	72	14	14	Franco Arenoso
Latossolo	63	11	26	Franco Argilo Arenoso
Cambissolo	49	14	37	Franco Argiloso

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da UFERSA, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997).

O experimento foi conduzido no esquema de parcelas subdivididas, no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, além das testemunhas para cada solo onde não houve aplicação do herbicida. As parcelas foram compostas por cinco tipos de solos, e as subparcelas, por 10 profundidades com intervalos de 5 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm).

Na realização do trabalho foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, previamente preparadas e parafinadas no seu interior para evitar escorrimento lateral da água. Todas as colunas foram marcadas e seccionadas a cada 5 cm de distância com tampa lateral removível. Após o preenchimento com os solos, estas foram saturadas com água, por um período de 48 horas e deixadas, posteriormente, na posição vertical, por 72 horas, visando-se drenar o excesso de água, conforme Andrade et al., (2010c).

Posteriormente, foi feita a aplicação do herbicida ametryn, no topo das colunas, na dose de 4 kg ha⁻¹, com pulverizador costal, equipado com duas pontas XR 110.02 espaçadas de 0,5 m, mantido à pressão constante de 2,5 bar, aplicando-se o equivalente a 150 L ha⁻¹ de calda.

Doze horas após a aplicação do herbicida, com as colunas ainda na posição vertical, procedeu-se a simulação de chuva com a aplicação de lâmina única de 60 mm, no intervalo de 3 horas, para o Neossolo Quartzarênico, Cambissolo, Argissolo e Latossolo. No entanto, para o Espodossolo foram necessárias 10 horas, devido à menor velocidade de infiltração de água. Foram instalados pluviômetros acoplados nas paredes laterais das colunas com o propósito de se aferir a precipitação.

Após a simulação de chuva, as colunas foram mantidas por 72 horas na posição vertical para eliminar o excesso de água. Posteriormente, estas foram colocadas na posição horizontal, quando foi realizada a abertura lateral e seccionamento a cada 5 cm com lâmina de PVC.

No centro de cada seção de 5 cm foram coletadas amostras de solo, que posteriormente, foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em malha de 2,0 mm e armazenadas em freezer à temperatura de aproximadamente -20°C para posterior extração e quantificação do herbicida por análise cromatográfica.

Em seguida foram semeadas três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) por segmento da coluna, como bioindicadora da presença do ametryn. A umidade do solo nas colunas durante a realização do ensaio foi mantida por meio de irrigações diárias, mantendo-se o solo próximo à capacidade de campo.

Aos 14 dias após a emergência (DAE) da espécie bioindicadora foi realizada a avaliação do índice de intoxicação e o acúmulo de matéria seca das plantas. Na avaliação do índice de intoxicação das plantas indicadoras foram atribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964). Para determinação da matéria seca, todas as plantas foram cortadas rentes à superfície do solo,

colocadas em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir peso constante.

Para extração do ametryn das amostras de solo foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido, com partição em baixa temperatura, proposta por Vieira et al., (2007) e Goulart et al., (2008). O processo consistiu em medir uma massa de 2,00 g de solo seco ao ar, previamente homogeneizado e quarteado, em frascos de vidro de tampa rosqueável com 30,0 mL de capacidade; adicionando a seguir 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água, 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. Os frascos foram submetidos a agitação vertical, durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram deixadas por ± 12 horas em freezer à temperatura de aproximadamente -20 °C. Após este período, fez-se a filtração comum da fração não congelada, extrato orgânico e herbicida, para balão volumétrico de 10,0 mL. As frações que continham solo e água congelada foram descartadas. Após atingir a temperatura ambiente, as soluções filtradas foram transferidas para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de 50 ± 1 °C. Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final novamente filtrado em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenado em “vials” de 1,5 mL de capacidade para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência.

A determinação do ametryn foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), modelo Varian Pro Star 325, detector UV-Vis, coluna (Varian Microsorb 100-3 C18, 100 mm x 4,6 mm d.i.).

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 55:45 (v/v), respectivamente, acidificada com

0,02% de ácido fosfórico (H_3PO_4), respectivamente; fluxo: $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de injeção: $20 \mu\text{L}$; temperatura da coluna: 30°C ; comprimento de onda: 214 nm .

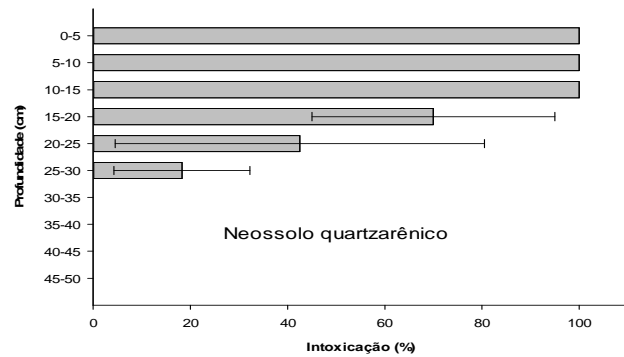
A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 98,3% de pureza, na concentração de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ em acetonitrila e as soluções de trabalho preparadas a partir desta. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa.

Para interpretação dos resultados referentes ao ensaio biológico (intoxicação e massa da matéria seca da planta indicadora) e para concentração do ametryn por CLAE foram plotados gráficos de barras e as médias de cada profundidade nas colunas, dentro de cada solo, foram comparadas pelo desvio padrão.

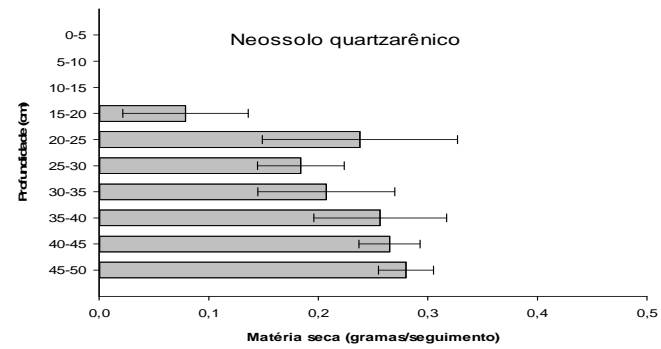
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1A e 1B, são apresentadas respectivamente, as porcentagens de intoxicação obtidas por meio da avaliação visual e o acúmulo de matéria seca das plantas indicadoras para o Neossolo Quartzarênico. Verifica-se que todas as plantas morreram até 15 cm e, sintomas intensos de intoxicação com clorose nas folhas foram observados até 20 cm (Figura 1C), resultando em menor crescimento de plantas, com menor acúmulo de matéria seca.

Nos segmentos de 20 a 25 cm e 25 a 30 cm de profundidade detectou-se intoxicação nas plantas de pepino, porém em escala moderada (Figura 1A), sem causar danos à produção de matéria seca (Figura 1B).



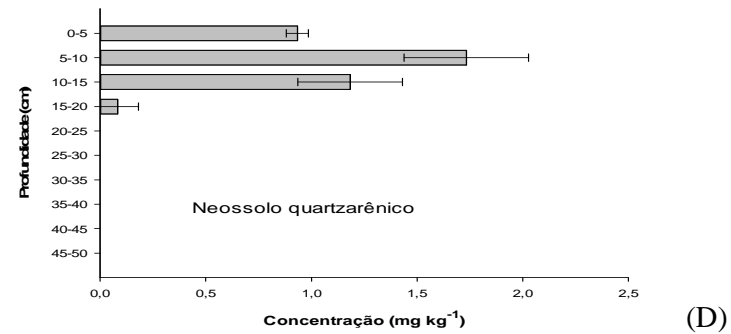
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura1- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Neossolo quartzarênico nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

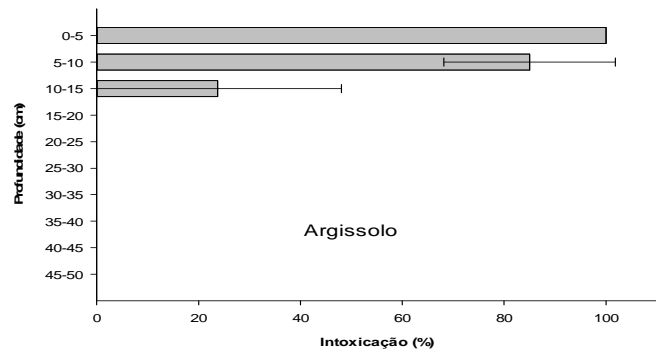
Na Figura 1D, são apresentados os dados de quantificação do ametryn no perfil do solo, onde se observa que o mesmo foi detectado até 20 cm de profundidade, porém, com maiores concentrações na camada de 5 a 10 cm de profundidade, indicando, que os 60 mm de chuva aplicados foram suficientes para reduzir consideravelmente a concentração do ametryn na camada de 0 a 5 cm do solo. Logo, um aumento na intensidade pluviométrica pode vir a ocasionar maior lixiviação do herbicida no perfil do solo, comprometendo sua eficácia e aumentando o risco de contaminação de águas subterrâneas.

A elevada mobilidade do herbicida foi favorecida pelas suas características químicas e físicas do Neossolo Quartzarênico (Tabelas 1 e 2). A textura arenosa (93% de areia) e o baixo teor de matéria orgânica ($0,5 \text{ dag kg}^{-1}$) facilitou a movimentação da água na matriz do solo, haja vista que a matéria orgânica é um importante fator na adsorção de herbicidas devido à maior superfície específica associada à presença de sítios de adsorção disponíveis (ROJAS et al., 2015). Andrade et al., (2010c) verificaram maior mobilidade de ametryn em solos com baixo teor de matéria orgânica. Segundo Liu et al., (2010), em solos com baixos teores de matéria orgânica e argila, a percolação de herbicidas pode ocorrer com maior intensidade, facilitando sua disponibilização na solução do solo, tornando-o passível ao transporte até o lençol freático.

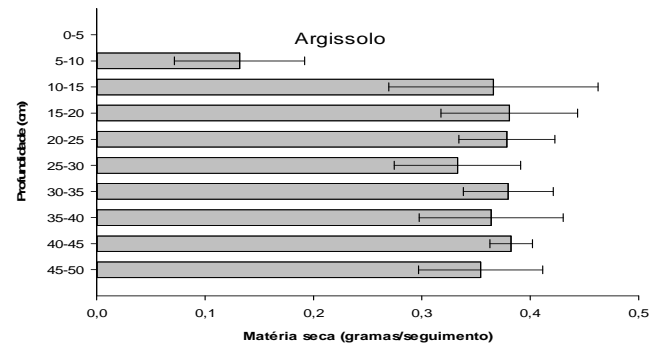
A mobilidade moderada do herbicida no perfil do solo pode ser benéfica para que herbicidas aplicados em pré-emergência exerçam seu efeito sobre sementes ou plântulas durante a germinação ou emergência. Todavia, em excesso, pode acarretar redução da eficácia pela percolação do composto no perfil do solo, além da possibilidade de contaminação do lençol freático (BRAGA et al., 2016).

O Argissolo com 49% de areia e 43% de argila, apresentou comportamento semelhante entre a porcentagem de intoxicação de plantas (Figura 2A) e a concentração do ametryn (Figura 2D), com maiores índices de intoxicação, que resultaram na morte da planta na camada superficial do solo, até 5cm de profundidade, com posterior decréscimo, permitindo a constatação da presença do herbicida até 15 cm de profundidade, porém em menor intensidade. Solos com maior teor de argila há maior capacidade de sorção, que dificulta a lixiviação (ROCHA et al., 2013). Apesar dos sintomas visualizados até 15 cm, conforme ilustrado na Figura 2C, o acúmulo de matéria seca do pepino foi reduzido somente até 10 cm (Figura 2B), indicando que esta não é uma variável muito precisa para se detectar a presença do herbicida, haja vista que a planta pode apresentar sintomas de intoxicação do herbicida sem afetar sua taxa de crescimento (VELINI et al., 2008). Além disso, subdoses de herbicidas podem influenciar positivamente o crescimento em altura e o acúmulo de massa da matéria seca das plantas podendo tornar esta variável pouco precisa (SILVA et al., 2009).

Os resultados verificados no presente trabalho corroboram com os obtidos por Passos et al. (2011), que trabalhando com a lixiviação dos herbicidas clomazone + hexazinona e ametryn no solo, também verificaram mobilidade do ametryn somente até a camada de 10-15 cm em um Argissolo distroférico de textura média.



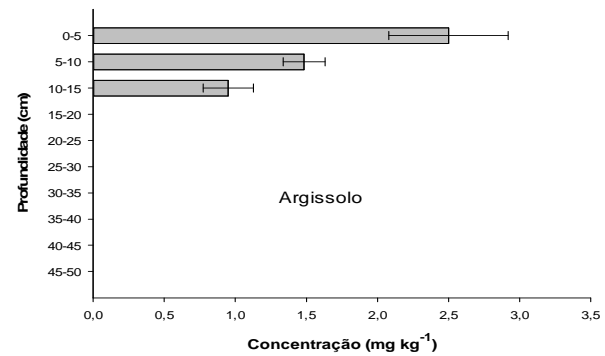
(A)



(B)



(C)

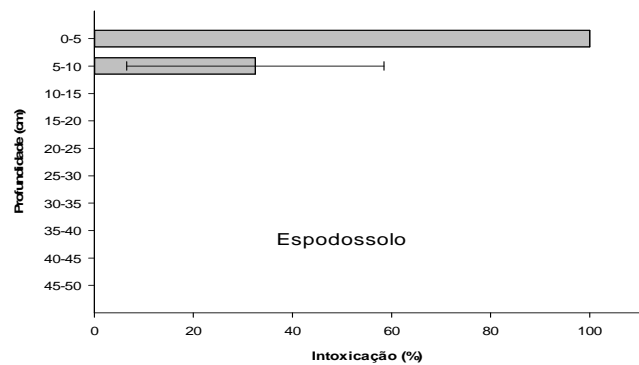


(D)

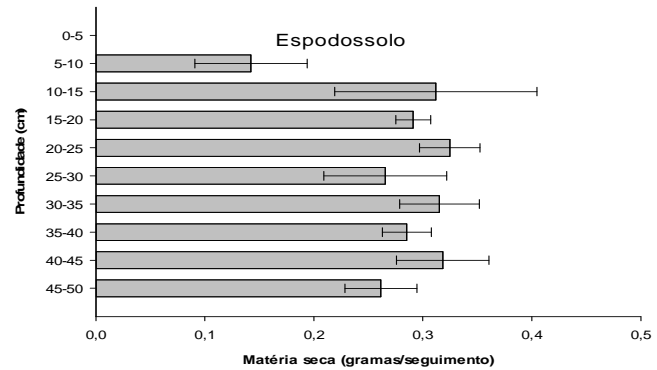
Figura2- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Argissolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

A intoxicação nas plantas de pepino no Espodossolo foi semelhante a concentração do ametryn obtido por CLAE (Figuras 3A e 3D), constatando-se morte das plantas somente até 5cm, e sintomas de intoxicação moderados na camada de 5 a 10 cm de profundidade, indicando menor concentração do herbicida, conforme constatado na Figura 3D. Esta baixa mobilidade do ametryn, apesar dos 72% de areia na sua composição (Tabela 2) e do moderado teor de matéria orgânica (Tabela 1), provavelmente, foi influenciada pela dificuldade de infiltração de água neste solo, conforme verificado por ocasião da simulação da chuva, o que pode ter dificultado a movimentação do herbicida no seu perfil, funcionando como um filtro, haja vista, que para simular os 60 mm de chuva neste solo foram necessárias aplicações intercaladas durante 10 horas, enquanto que, para os demais solos a simulação da chuva foi realizada em 3 horas.

Os Espodossolos são solos minerais, hidromórficos e em sua maioria apresentam horizontes cimentados que provoca restrição à infiltração de água e como consequência, também impedem ou dificultam que compostos orgânicos sejam lixiviados para fora do sistema, contribuindo assim para o processo de podzolização (OLIVEIRA et al., 2010).



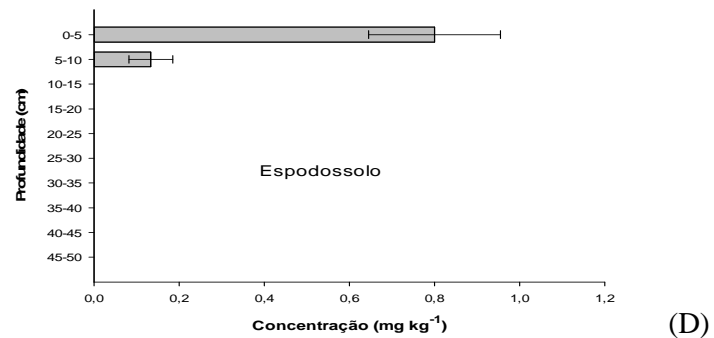
(A)



(B)



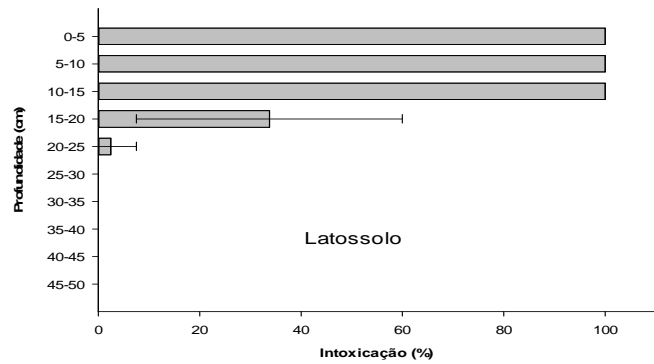
(C)



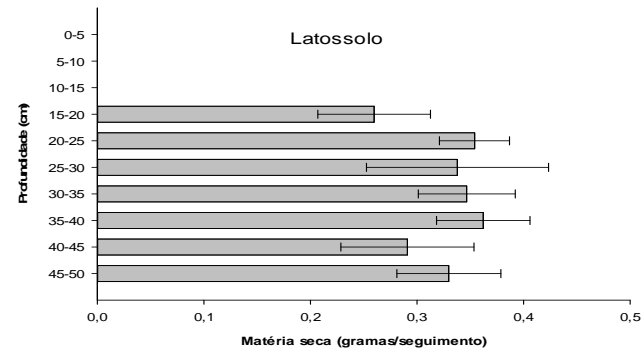
(D)

Figura3- Porcentagem de Intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais da intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Espodosolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

No Latossolo, a intoxicação do ametryn resultou em morte das plantas até 15 cm de profundidade na coluna, com sintomas intensos de intoxicação no intervalo 15 a 20 cm e moderados de 20 a 25 cm de profundidade (Figura 4A), enquanto que a concentração do herbicida foi detectada somente até 20 cm (Figura 4D). Provavelmente esta alta mobilidade do herbicida esteja relacionada à textura arenosa deste solo (63% de areia), que facilita a movimentação da água na matriz do solo. De acordo com Prata et al. (2003), a composição, tamanho e distribuição das partículas do solo e sua respectiva porosidade, influenciam no movimento descendente dos herbicidas. E também o pH 6,0 que diminui a capacidade sortiva do ametryn, resultando em maior lixiviação (SILVA et al., 2012).



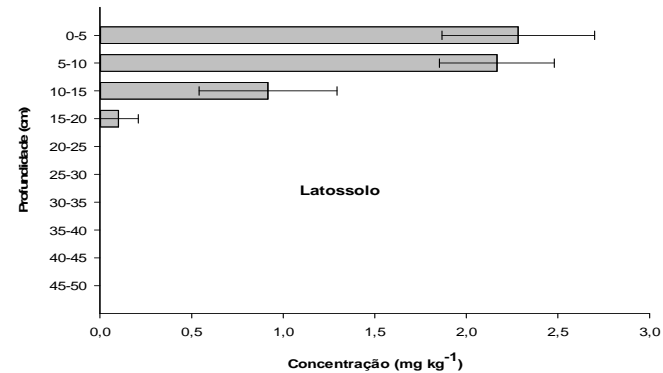
(A)



(B)



(C)

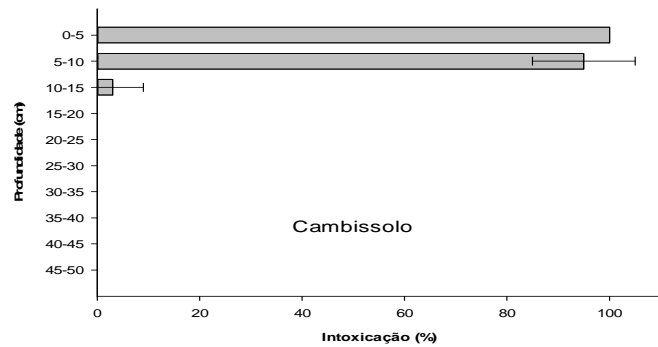


(D)

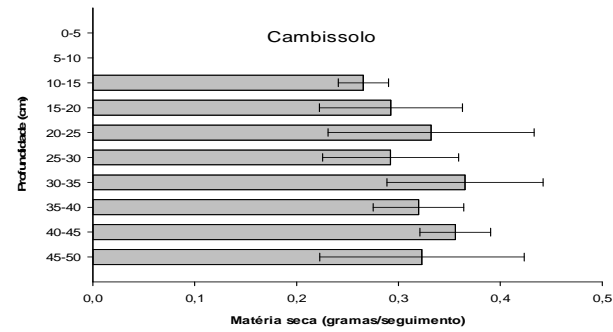
Figura4- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais da intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtido por meio de cromatografia (D) no Latossolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

No Cambissolo o ametryn foi detectado até 15 cm de profundidade, porém com maiores índices de intoxicação e redução no acúmulo de matéria seca nas plantas indicadoras nos 10 cm superficiais (Figuras 5A e 5B). Esta baixa mobilidade do ametryn deve estar relacionado aos teores de matéria orgânica ($1,56 \text{ dag kg}^{-1}$) e de argila (37%) desse solo (Tabelas 1 e 2), que favorecem a retenção do herbicida em função da maior superfície específica associada à presença de sítios de adsorção do herbicida. Quanto mais alto o teor de matéria orgânica, maior será a sorção do herbicida e, com isso, menor a lixiviação (ROSSI et al., 2005).

A análise cromatográfica, também detectou o herbicida até 15 cm de profundidade (Figura 5 D), complementando o uso do ensaio biológico. Freitas et al., (2012), trabalhando com ametryn em solos de diferentes regiões (inclusive do Nordeste brasileiro), verificaram lixiviação deste herbicida até 20 cm de profundidade em um Cambissolo com matéria orgânica de (1,2%).



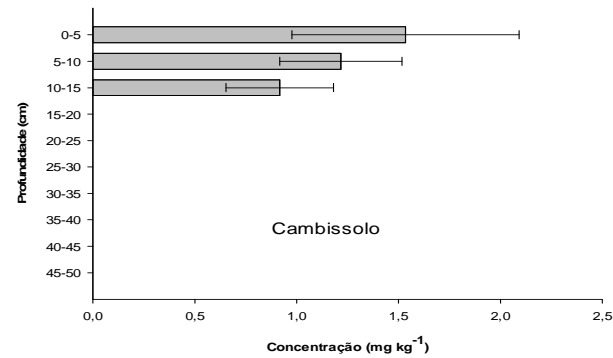
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura5- Porcentagem de intoxicação (A), massa da matéria seca (B) e ilustração dos sintomas visuais intoxicação de plantas de pepino (C) e concentração de ametryn obtida por meio de cromatografia (D) no Cambissolo nas diferentes profundidades da coluna, após a aplicação do ametryn e simulação de 60 mm de chuva. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

Verifica-se neste trabalho que o método do bioensaio com a planta indicadora da presença do herbicida, no caso o pepino, foi mais sensível para detectar a presença do ametryn. Todavia, a CLAE permite quantificar o herbicida, o que é interessante, principalmente, quando a concentração deste é capaz de causar a morte da planta indicadora, como ocorreu nos primeiros 15 cm do Neossolo Quartzarênico, e não é possível inferir sobre a quantidade do herbicida presente, ao passo que a CLAE permite quantificar o herbicida nos diferentes segmentos.

4 CONCLUSÕES

- A mobilidade do ametryn foi influenciada pelas características físico-químicas dos solos, apresentando a seguinte sequência de potencial de lixiviação: Neossolo Quartzarênico > Latossolo > Argissolo > Cambissolo > Espodossolo.
- O Neossolo Quartzarênico apresentou maior concentração do ametryn na camada de 5 a 10 cm de profundidade em relação à camada superficial de 0 a 5 cm, indicando possibilidade de perda da eficiência agronômica e contaminação de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, S.R.B. et al. Sorção e desorção do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010a.
- ANDRADE, S.R.B. et al. Meia-vida do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 375-383, 2010b.
- ANDRADE, S.R.B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010c.
- BERGSTRÖM, L. et al. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and clay soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 40, n. 1, p. 98-108, 2011.
- BRAGA, D.F. et al. Leaching of sulfentrazone in soils from the sugarcane region in the Northeast region of Brazil. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 34, n.1, p. 161-169, 2016.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 .ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL (EWRC) Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, p. 88, 1964.
- FREITAS, F. C. L. et al. Mobilidade do ametryn em solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 641-648, 2012.
- GOULART, S. M. et al. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v.75, p. 1320-1323, 2008.
- JACOMINI, A. E. et al. Determination of Ametryn in River Water, River Sediment and Bivalve Mussels by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz.Chem. Soc.**, v. 20, n. 1, p. 107-116, 2009.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462–468, 2010.

MONQUERO, P. A. et al. Manejo de *Merremia aegyptia* com misturas de herbicidas utilizando diferentes lâminas de água na presença ou ausência de palha de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.13, n.2, p.88-96. 2014.

OLIVEIRA, A. R.; FREITAS S. P. Palha de cana-de-açúcar associada ao herbicida trifloxysulfuron sodium + ametryn no controle de *Rottboelliaexaltata*. **Bragantia**, v. 68, n. 1, p. 187-194, 2009.

OLIVEIRA, A.P. et al. Spodosols pedogenesis under Barreiras Formation and Sandbank environments in the south of Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 03, p. 847-860, 2010.

PASSOS, A. T. M. et al. Lixiviação no solo de herbicidas em razão da percolação de água. **Científica**, v.39, n.1/2, p.85–93, 2011.

PINHEIRO, A. et al. Pesticidas no perfil do solo em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Sci. Agric.**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

ROJAS, R. et al. Adsorption study of low-cost and locally available organic substance sand a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**. V. 520, n. 1, p.461-472, 2015.

SILVA, M. A. et al. Efeito osmótico de glyphosate no desenvolvimento inicial de cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 68, n. 4, p. 973-978, 2009.

SILVA, L.O.C. et al. Sorção e desorção do ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, p. 633-640, 2012.

VELINI, E.D. et al. Glyphosate applied at low doses can stimulate plant growth. **Pest Management Science**, v.4, p.489-96, 2008.

CAPÍTULO III

PERSISTÊNCIA DO AMETRYN EM SOLOS DA REGIÃO CANAVIEIRA DO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO

O conhecimento da persistência dos herbicidas no solo pode evitar injúria em culturas em sucessão, perda da biodiversidade, além do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. O presente trabalho avaliou a persistência do herbicida Ametryn em cinco solos, coletados na região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo Quartzarênico; Argissolo; Espodossolo; Latossolo e Cambissolo. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os solos foram acondicionados em vasos com capacidade de 0,3 L, com posterior aplicação do herbicida sobre os solos (4,0 kg ha⁻¹ de ametryn). Aos 0, 7, 14, 21, 28, 35, 49, 70, 98, 133, 168 dias após a aplicação do herbicida, para cada solo, foram retiradas amostras para extração e quantificação do herbicida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e determinação da persistência e do tempo meia-vida (T_{1/2}). Após a coleta das amostras, os solos foram devolvidos aos vasos, onde foi semeado pepino, como bioindicador para o ametryn. Após cada aplicação aos 14 dias, as plantas-teste foram avaliadas de acordo com a fitotoxicidade, atribuindo-se notas de 0 a 100. Posteriormente, as plantas foram seccionadas rente ao solo para determinação da massa da matéria seca. O tempo de meia-vida (T_{1/2}) do ametryn variou em função dos atributos físicos e químicos dos solos, com T_{1/2} de 49 dias para o Neossolo Quartzarênico, 35 dias para o Argissolo e 28 dias para Espodossolo, Latossolo e Cambissolo. Sintomas visuais de intoxicação não foram mais visíveis aos 133 dias para o Neossolo Quartzarênico e Espodossolo e 168 dias para o Argissolo, Latossolo e Cambissolo.

Palavras-Chave: herbicida, fitotoxicidade, meia-vida.

PERSISTENCE OF AMETRYN IN REGION OF SOIL BRAZILIAN NORTHEAST SUGAR CANE

ABSTRACT

Knowledge of the persistence of herbicides in soil can prevent injury to the crops in succession, biodiversity loss, and the risk of contamination waters surface and underground. This study evaluated the persistence of ametryn herbicide in five soils collected in the sugar cane region of Northeast Brazil: Quartzipsamment; Ultisol; Spodosol; Oxisol and Cambisol. The experiment was conducted in a greenhouse in a completely randomized design with three replications. Soils were conditioned in pots with 0.3 L capacity, with subsequent application of the herbicide on the soil (4.0 kg ha^{-1} ametryn). At 0, 7, 14, 21, 28, 35, 49, 70, 98, 133, 168 days after the herbicide application for each soil samples were taken, which were homogenized for extraction and quantification of herbicidal liquid chromatography high performance (HPLC) and determining the persistence time and the half- life ($T_{1/2}$). After collecting the samples, soils were returned to the vessel, which was seeded cucumber, such as bio-indicator for the ametryn. After 14 days, the test plants were evaluated according to phytotoxicity, assigning scores ranging from 0 to 100. Subsequently, the plants were cut close to the ground to determine the dry matter. The half-life ($T_{1/2}$) of ametryn varied with the evaluated soils due to their physical and chemical attributes, with 49 days $T_{1/2}$ for Quartzipsamment 35 days for Ultisol and 28 days for Spodosol, Oxisol and Cambisol. Intoxication visual symptoms were no longer visible to 133 days for Quartzipsamment and Spodosol and 168 days for Ultisol, Latosol and Cambisol.

Keywords: herbicide, phytotoxicity, half-life.

1 INTRODUÇÃO

Os herbicidas são fundamentais para auxiliar o controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. No entanto, as preocupações com a segurança alimentar e os impactos ambientais relacionados aos resíduos de herbicidas têm aumentado nos últimos anos (ZHANG et al., 2010; KUBO et al., 2012).

O efeito residual dos herbicidas corresponde à permanência destes no solo, onde é normalmente medido pelo tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) (JABLONOWSKI et al., 2010). A meia-vida dos herbicidas está diretamente ligada a sua degradação, que pode ser biológica, química ou fotoquímica, sendo que a degradação biológica (microbiana) é a principal responsável pela decomposição da maioria dos herbicidas (POSSAMAI et al., 2013).

A cana-de-açúcar é uma das culturas que requerem maior quantidade de herbicida por unidade de área. Isso é devido o seu desenvolvimento inicial lento, requerendo ação residual do herbicida por um período prolongado. A maioria das moléculas registradas para a cana-de-açúcar são aplicadas em pré-emergência, geralmente, apresentam alta mobilidade e efeito residual prolongado nos solos. (BLANCO et al., 2010).

O herbicida ametryn usado na cultura da cana-de-açúcar, pertencente ao grupo das s-triazinas, apresenta solubilidade em água de 200 mg L^{-1} ; pKa: 4,1 e Kow: 427 e possui elevada persistência no ambiente, podendo permanecer de quatro a seis meses no solo, a depender da dose do clima e das características do solo (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

Diante do exposto, fica evidente que, para se fazer recomendações de herbicida, como o ametryn, com garantia de eficiência técnica e sustentabilidade ambiental é necessário antes conhecer as características

químicas e físicas dos solos e suas interações com os herbicidas. Nesse sentido alguns estudos têm sido realizados para melhor entender o comportamento desse composto nos solos brasileiros (VIVIAN et al., 2007; SILVA et al., 2012; ANDRADE et al., 2010; FREITAS et al., 2012).

Assim, objetivou-se avaliar a persistência do herbicida Ametryn em cinco solos, coletados na região canavieira do Nordeste brasileiro, utilizando os métodos de bioensaio e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

2 MATERIAL E MÉTODOS

O Experimento foi conduzido em casa de vegetação e laboratórios localizados na Universidade Federal Rural do Semi-Árido – Mossoró/RN, utilizando-se amostras de solos em áreas sem histórico de utilização de herbicidas coletados na camada de 0 – 30 cm de profundidade: Neossolo Quartzarênico (Pedro Velho - RN); Argissolo (Carpina - PE); Espodossolo (Carpina – PE); Latossolo (Maceió - AL) e Cambissolo (Quixeré - CE).

Os solos coletados foram secos ao ar, peneirados em malha de 4 mm e caracterizados química e fisicamente segundo a Embrapa (1997) (Tabelas 1 e 2). Foi realizada calagem nos solos (com exceção do Cambissolo, pois já possuía pH próximo a 6,0), pelo método de saturação de bases, no intuito de ajustar o pH, ficando estes incubados pelo período de 30 dias, quando foi realizada nova análise para leitura dos valores corrigidos do respectivo índice.

Tabela 1. Atributos químicos de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015*

Solos	pH	CTC	M.O
	H ₂ O	cmol _c dm ⁻³	dag kg ⁻¹
Neossolo	6,7	2,2	0,57
Argissolo	6,4	11,7	0,60
Espodossolo	6,3	4,9	1,18
Latossolo	6,0	4,7	1,38
Cambissolo	5,7	15,5	1,56

*Tabela com resultados após a calagem.

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da UFERSA, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997); (CTC) = capacidade de troca catiônica efetiva; M.O = matéria orgânica.

Tabela 2. Atributos físicos da camada de 0 – 30 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do NE. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

Solos	Areia	Silte	Argila	Classe textural
(%).....			
Neossolo	93	5	2	Arenoso
Argissolo	49	8	43	Argiloso
Espodossolo	72	14	14	Franco Arenoso
Latossolo	63	11	26	Franco Argilo Arenoso
Cambissolo	49	14	37	Franco Argiloso

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo da UFERSA, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997).

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 5x11, sendo os fatores representados pelos cinco solos e onze épocas de coleta (0, 7, 14, 21, 28, 35, 49, 70, 98, 133,168 dias após a aplicação (DAA)) com três repetições, além das testemunhas para cada solo onde não houve aplicação do herbicida.

As unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de 0,3 L, revestidos com sacolas plásticas e preenchidos com os respectivos solos. Posteriormente, foi feita a aplicação do herbicida (4,0 kg ha⁻¹ de ametryn) na parte superior dos vasos (superfície do solo), com pulverizador costal, equipado com duas pontas XR 110.02 espaçadas de 0,5 m, mantido à pressão constante de 2,5 bar, aplicando-se o equivalente a 150 L ha⁻¹ de calda.

Em cada época de coleta o solo contido nos vasos foi retirado e homogeneizado, uma amostra de 0,05 dm³ retirada para posterior extração e quantificação do herbicida por cromatografia líquida de alta eficiência

(CLAE). Após a coleta das amostras, retornou-se com os solos para os vasos, onde se realizou o semeio de três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) como planta indicadora da presença do herbicida por vaso.

Em cada época de coleta aos 14 dias após a emergência (DAE), avaliou-se a intoxicação das plantas de pepino atribuindo se notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta), de acordo com escala da EWRC (1964). Em seguida, as plantas foram seccionadas rente ao solo, acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de circulação forçada de ar ($70\pm 2^{\circ}\text{C}$) até atingir massa constante, para posterior de terminação da massa da matéria seca das plantas por vaso.

Para extração do ametryn das amostras de solo foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido, com partição em baixa temperatura, proposta por Vieira et al., (2007) e Goulart et al., (2008). O processo consistiu em medir uma massa de 2,00 g de solo seco a ar, previamente homogeneizado e quarteado, em frascos de vidro de tampa rosqueável com 30,0 mL de capacidade; adicionando a seguir 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água, 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. Os frascos foram submetidos a agitação vertical, durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram deixadas por ± 12 horas em freezer à temperatura de aproximadamente -20°C . Após este período, fez-se a filtração comum da fração não congelada, extrato orgânico e herbicida, para balão volumétrico de 10,0 mL. As frações que continham solo e água congelada foram descartadas. Após atingir a temperatura ambiente, as soluções filtradas foram transferidas para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final novamente filtrado em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenado em

“vials” de 1,5 mL de capacidade para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência CLAE.

A determinação do ametryn foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência, modelo Varian Pro Star 325, detector UV-Vis, coluna de aço inox (Varian Microsorb 100 -3 C18, 100 mm x 4,6 mm d.i.).

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 55:45 (v/v), respectivamente, e acidificada com 0,02% de ácido fosfórico, respectivamente; fluxo: 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura da coluna: 30° C; comprimento de onda: 214 nm.

A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 98,3% de pureza, na concentração de 1.000 µg mL⁻¹ em acetonitrila e as soluções de trabalho preparadas a partir desta. A quantificação foi realizada em triplicata por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa.

Para a interpretação dos resultados, os dados obtidos no bioensaio e na análise cromatográfica foram submetidos à análise de variância e de regressão. Na escolha dos modelos foi levada em consideração a resposta biológica, a significância dos coeficientes de regressão e os coeficientes de determinação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos estudados apresentaram comportamentos distintos com relação à intoxicação das plantas indicadoras da presença do ametryn, conforme pode ser observado na Figura 1. Esta diferença no comportamento é evidenciada na Figura 2, onde se observa que aos 70 DAA, níveis moderados de intoxicação no Espodossolo e um pouco mais severos no Argissolo, enquanto que no Neossolo, Latossolo e Cambissolo houve morte das plantas, indicando maior disponibilidade do ametryn.

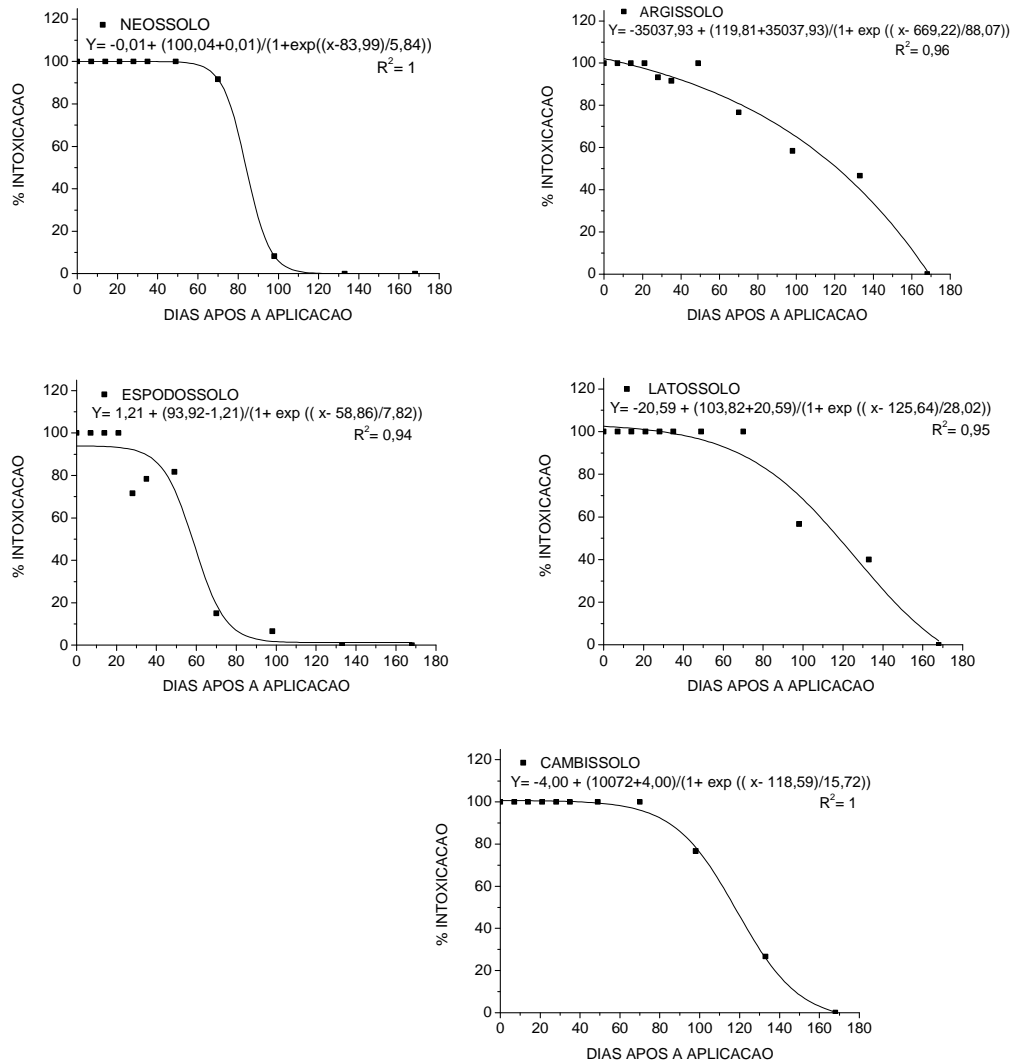
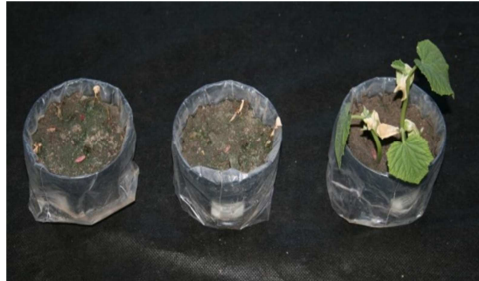


Figura (1). Intoxicação das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo, Argissolo, Espodossolo, Latossolo e Cambissolo, em função do período de tempo (dias) após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.



Neossolo



Argissolo



Espodossolo



Latossolo



Cambissolo

Figura (2). Intoxicação das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo, Argissolo, Espodossolo, Latossolo e Cambissolo, aos 70 dias após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

A queda gradativa na intoxicação no Argissolo, associada ao período residual elevado (Figura 1), indica que boa parte do herbicida está sorvido no solo, ou seja, com baixa disponibilidade na solução, provavelmente devido ao maior teor de argila (43%), dificultando sua absorção pelas plantas bioindicadoras e, também, pelos microorganismos, fato que torna a degradação biológica mais lenta, haja vista que a principal via de degradação do ametryn é microbiana. No entanto, gradativamente o herbicida vai sendo desorvido e disponibilizado em pequenas quantidades, suficientes para causar intoxicação nas plantas bioindicadoras que são altamente sensíveis.

Tal fato pode fazer com que o controle das plantas daninhas seja comprometido devido à baixa disponibilidade do herbicida para absorção na solução do solo e, ainda, causar intoxicação em culturas subsequentes sensíveis ao herbicida (*carryover*), devido à desorção, que ocorre de forma gradativa.

Andrade et al. (2010), avaliando a persistência do ametryn, por meio de ensaio biológico, em Argissolo do estado de Minas Gerais, não verificaram efeito residual do ametryn na planta bioindicadora aos 90 DAA, enquanto Vivian et al. (2007), em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico, encontrou a presença de resíduos deste herbicida em tempo superior a 180 dias após aplicação, em razão do maior teor de matéria orgânica nesse solo, que mantém o herbicida sorvido, dificultando a ação da microbiota na decomposição do mesmo.

No Neossolo que se caracteriza pela textura arenosa, com 93% de areia e apenas 2% de argila, além do baixo teor de matéria orgânica (Tabelas 1 e 2), verifica-se elevada disponibilidade do herbicida na solução do solo com níveis elevados de intoxicação, com morte das plantas de pepino até por volta 70 DAA, e posterior redução não sendo mais detectado aos 110

DAA (Figura 1), tornando sua ação residual mais curta em relação ao Argissolo, Latossolo e Cambissolo (Figura 1), onde a presença do herbicida foi detectada até por volta dos 168 dias.

Comportamento semelhante ao Neossolo foi observado no Espodosolo (Figura 1), com textura franco arenoso (72 % de areia e 14 % de argila) e 1,4% de matéria orgânica, favoreceu a degradação microbiana do herbicida. Maiores teores de areia no Neossolo quartzarênico e Espodosolo resultam em menor disponibilidade de sítios de ligação e o herbicida fica menos sorvido e mais disponível para degradação pelos microorganismos (ADRIGHETTI et al., 2014)

No Latossolo e Cambissolo foram detectados resíduos do ametryn até 168 DAA (Figura 1). Este maior período residual em relação ao Neossolo e Espodosolo se deve, provavelmente, ao maior teor de argila e, principalmente, a matéria orgânica (Tabelas 1 e 2), que promovem maior sorção do herbicida no solo. A presença de grupos carboxílicos e fenólicos, dentre outros constituintes da matéria orgânica, podem atrair moléculas do ametryn, deixando-o menos disponível na solução do solo (TAVARES et al., 2005; VIVIAN et al., 2007), tornando o herbicida menos disponível para degradação. Andrade et al. (2010), avaliando a persistência do herbicida ametryn, sob diferentes valores de pH, verificaram a persistência do ametryn em Latossolo superior a 90 DAA.

Para o acúmulo da matéria seca de pepino (Figura 3) observou-se resultados semelhantes aos observados na avaliação visual de intoxicação, sendo a matéria seca igual a zero onde ocorreram 100% de intoxicação nas plantas, nas demais épocas de avaliação observa-se que, as plantas que apresentaram sintomas evidentes de intoxicação pelo ametryn não sofreram alteração na sua taxa de crescimento. Respostas semelhantes foram verificadas por Freitas et al. (2012).

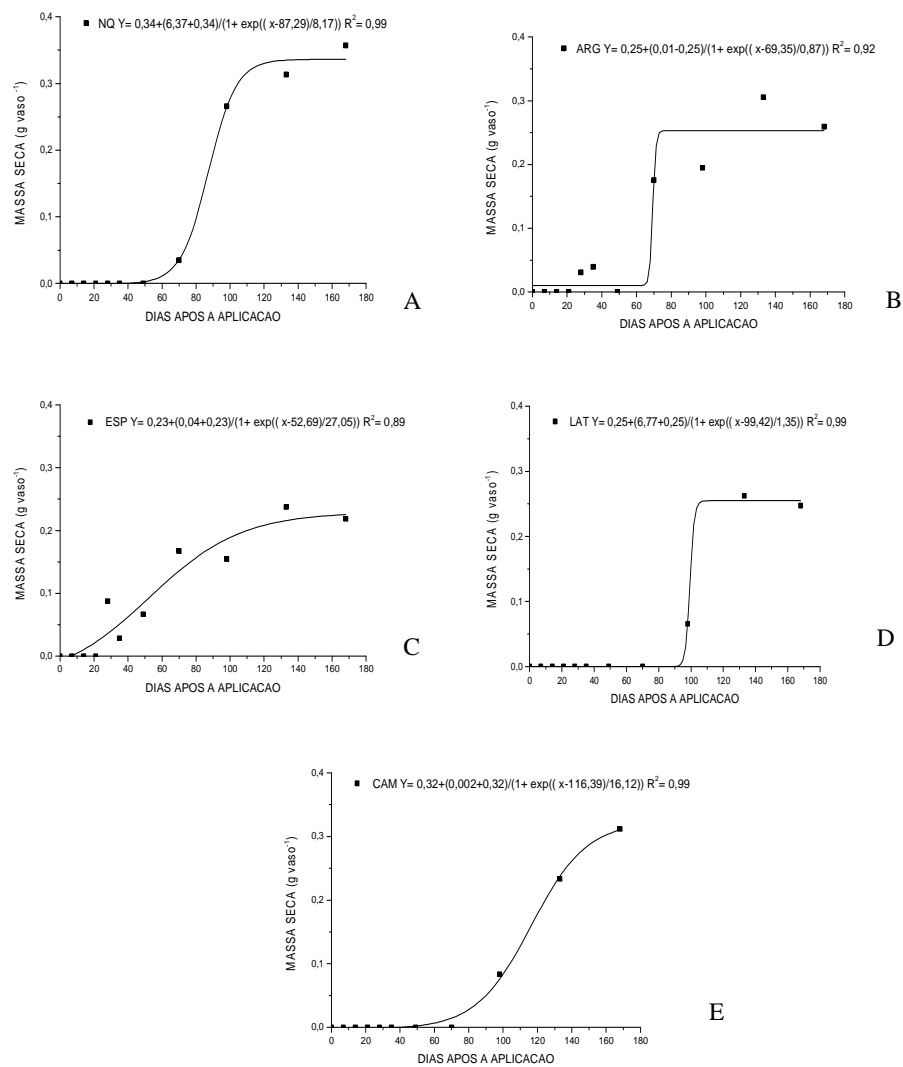
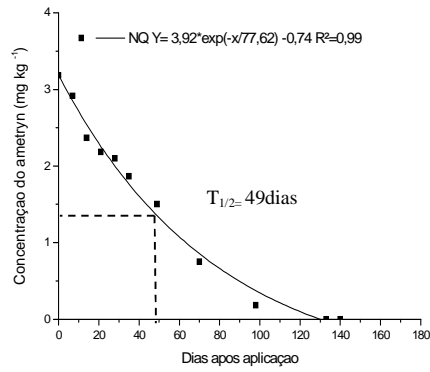


Figura 3. Massa da matéria seca das plantas de pepino nos solos da região canavieira do Nordeste brasileiro: Neossolo quartzarênico (A), Argissolo (B), Espodossolo (C), Latossolo (D) e Cambissolo (E), em função do período de tempo (dias) após a aplicação do ametryn. Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

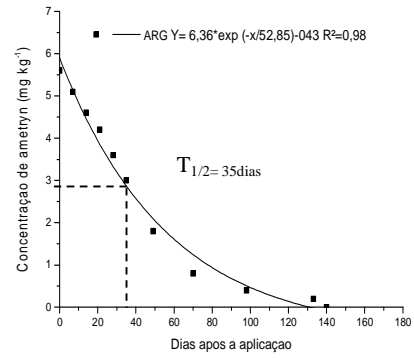
Quanto aos resultados de concentração de herbicida no solo, obtidos por meio de análise cromatográfica (Figura 4), verifica-se que o tempo de

meia-vida do ametryn ($T_{1/2}$), que representa o tempo, em dias, necessário para que metade da concentração inicial do herbicida seja degradada, foi de 49 dias para o Neossolo, 35 dias para o Argissolo e 28 dias para o Espodossolo, Latossolo e Cambissolo.

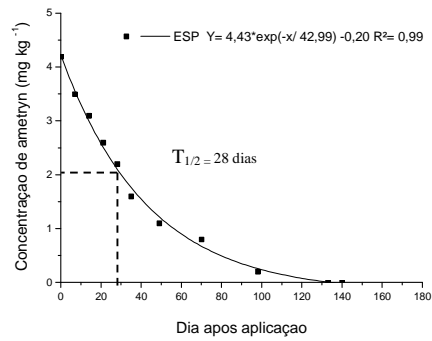
A maior $T_{1/2}$ para o Neossolo está relacionada ao alto teor de areia (93%) e baixo teor de matéria orgânica ($0,57 \text{ dag kg}^{-1}$), que reduz a atividade microbiana no solo. A persistência prolongada do herbicida associada à textura arenosa torna o herbicida muito vulnerável ao processo de percolação no perfil do solo, podendo resultar em contaminação de águas subterrâneas (SILVA; SILVA, 2007).



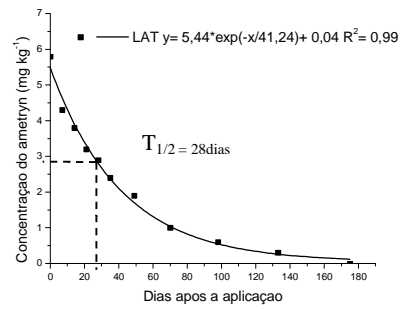
A



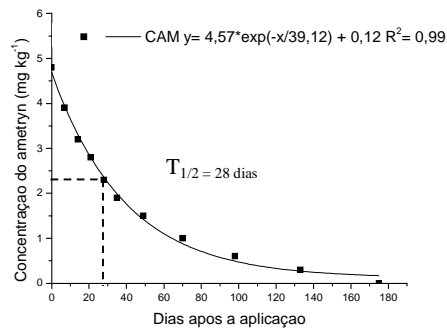
B



C



D



E

Figura 4- Concentração de ametryn, em função do período de tempo (dias) nos solos: Neossolo quartzarênico (A), Argissolo (B), Espodossolo (C), Latossolo (D) e Cambissolo (E). Mossoró-RN, UFERSA, 2015.

A segunda maior $T_{1/2}$ foi verificada no Argissolo (35 dias), no entanto, neste solo a persistência está mais associada à sorção do ametryn nos coloides do solo, em especial a argila e também ao baixo teor de matéria orgânica ($0,6 \text{ dag kg}^{-1}$), que por um lado reduz a sorção, mas também tem influência direta na atividade microbiana, que é a principal via de degradação deste herbicida, tornando-o disponível no solo por maior período de tempo, tendo sido detectado até por volta dos 130 DAA, por meio de cromatografia (Figura 4B) e 168 DAA por ensaio biológico (Figura 1). Solos com teores elevados de argila do tipo 2:1 possuem baixa atividade predominante que proporcionam maior taxa de adsorção e persistência de herbicidas (SI et al., 2006).

Os demais solos (Espodossolo, Latossolo e Cambissolo), cuja $T_{1/2}$ foi de 28 dias, possuem teor de matéria orgânica um pouco mais elevada em relação ao Neossolo e Argissolo (Tabela 1). Maiores teores de matéria orgânica podem promover maior sorção do herbicida, fazendo com que a molécula fique menos disponível na solução do solo para o processo de degradação, promovidas pelos microorganismos ou por reações químicas (SILVA; SILVA, 2007), mas também favorecem a atividade microbiana, acelerando a degradação do herbicida. A matéria orgânica exerce grande influência na adsorção de moléculas ionizáveis de caráter básico, como é o caso das triazinas (SILVA et al., 2012).

Outro fator que favorece a degradação do ametryn nos solos avaliados neste trabalho é o fato do pH estar entre 5,8 e 6,7, favorecendo a disponibilidade do herbicida que com $pK_a = 4,1$, encontra-se mais disponível na solução do solo. Isto porque, quando o pH do solo se afasta do pK_a do herbicida, que é uma base fraca, ou seja, herbicidas que apresentam a capacidade de receber prótons e formar íons carregados positivamente, podendo competir com os sítios de adsorção de nutrientes no solo (SILVA;

SILVA, 2007). Assim, quando o pH do solo for igual ao seu pKa, as concentrações da forma dissociada e neutra serão iguais, favorecendo a sorção. Entretanto, quando o pH do solo for superior ao pKa destes herbicidas, sua forma molecular será favorecida, podendo reduzir sua capacidade de adsorção (OLIVEIRA JR.; CONSTANTIN, 2011).

A detecção da persistência do ametryn nos solos estudados foi muito próxima para os dois métodos estudados, com bioensaio por meio de avaliação visual de intoxicação (Figura 1) e por meio de CLAE (Figura 3), com a CLAE apresentando a vantagem de quantificar o herbicida, enquanto que o bioensaio é muito mais simples, exige menor estrutura do pesquisador em termos de equipamentos e menor custo, principalmente com reagentes, que também contaminam o ambiente.

4 CONCLUSÕES

- A meia-vida ($T^{1/2}$) do ametryn variou entre os solos avaliados, com $T^{1/2}$ de 49 dias para o Neossolo Quartzarênico, 35 dias para o Argissolo e 28 dias para Espodossolo, Latossolo e Cambissolo.
- Sintomas visuais de intoxicação causados pelo ametryn ocorreram até aos 133 dias para o Neossolo e Espodossolo e 168 dias para o Argissolo, Latossolo e Cambissolo.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, S.R.B. et al. Meia-vida do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 375-383, 2010.
- ANDRIGHETTI, M.S. et al. Biodegradação do gypfosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1643-1653, 2014.
- BLANCO, F.M.G. et al. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, Campinas, v.69, n.1, p.71-75, 2010.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL (EWRC) Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, p. 88, 1964.
- FREITAS, F.C.L. et al. Mobilidade do ametryn m solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 641-648, 2012.
- GOULART, S. M. et al. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v.75, p. 1320-1323, 2008.
- JABLONOWSKI, N. D. et al. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 24, p. 12869-12877, 2010.
- KUBO, T. et al. Behavior of herbicide pyrazolynate and its hydrolysate in paddy fields after application. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 89, n. 5, p. 985-989, 2012.
- POSSAMAI, A.C.S. et al. Potencial de lixiviação e efeito residual de amicarbazone em solos de texturas contrastantes. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.34, n.5, p.2203- 2210, 2013.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p. 189-248.

SILVA, L.O.C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

SI, Y. et al. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. **Geoderma**, v. 130, p. 66-76, 2006.

TAVARES, A. et al. Determination ametryn of soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 2, p. 477 – 484, 2005.

VIEIRA, H. P. et al. Otimização e validação da técnica de extração líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.

VIVIAN, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta daninha**, Viçosa-MG, v. 25, n.1, p.111-124, 2007.

ZHANG, C. Z. et al. Dissipation and environmental fate of herbicide H-9201 in carrot plantings under field conditions. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 874-879, 2010.