

RAFAEL VIVIAN

**COMPORTAMENTO DE AMETRYN E
TRIFLOXYSULFURON-SODIUM NO CULTIVO DA CANA-
DE-AÇÚCAR E NO SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

V858c
2005

Vivian, Rafael, 1978-
Comportamento de ametryn e trifloxysulfuron-sodium
no cultivo da cana-de-açúcar e no solo / Rafael Vivian. –
Viçosa : UFV, 2005.
xi, 128f. : il. ; 29cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Ametrina - Absorção e adsorção.
3. Trifloxisulfuron sódico - Absorção e adsorção.
4. Cana-de-açúcar - Adubos e fertilizantes. 5. Solos-
Movimento de herbicidas. 6. Plantas - Efeito dos herbici-
das. 7. Erva daninha - Controle. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 632.954

RAFAEL VIVIAN

**COMPORTAMENTO DE AMETRYN E
TRIFLOXYSULFURON-SODIUM NO CULTIVO DA CANA-
DE-AÇÚCAR E NO SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 10 de fevereiro de 2006.

Prof^ª Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz
(Conselheira)

Prof^º José Ivo Ribeiro Júnior
(Conselheiro)

Prof^º Francisco Affonso Ferreira

Prof^º Antônio Teixeira de Matos

Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

***“De todo quedaron tres cosas: la certeza
de que estamos empezando,
la certeza de que és necesario proseguir,
la certeza de que podemos ser
interrumpidos antes de finalizar.
Hacer de la caída un paso de danza,
del miedo una escalera,
del sueño un puente,
de la búsqueda un encuentro.”***

Fernando Sabino

*A você, inesquecível e saudosa avó Rosa Maria Valduga Lorenzini, pelos
seus e meus sonhos, de onde quer que esteja, sempre torcendo para meu sucesso.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

De nada valeria todo o esforço se não fosse a vontade de Deus Pai, por isso, agradeço imensamente o direcionamento, proteção e graça Dele provindos.

Aos meus pais, Pedro e Elisabete Lorenzini Vivian, pelo amor, carinho, apoio e dedicação durante as dificuldades enfrentadas e também nos momentos de alegrias vivenciados.

À Universidade Federal de Viçosa – UFV pela oportunidade concedida para a realização do curso, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo indispensável apoio financeiro e ao Departamento de Fitotecnia pelo suporte técnico e administrativo.

Ao Professor Antonio Alberto da Silva, pela amizade, confiança e orientação na execução do trabalho proposto. A sua simplicidade e profunda dedicação à atividade e crescimento científicos.

Aos Professores Maria Eliana L. R. de Queiroz, José Ivo Ribeiro Júnior e Antonio Augusto Neves, pela amizade, dedicação e sugestões que tanto acresceram na qualidade dos trabalhos.

Aos Professores Francisco Affonso Ferreira e Lino Roberto Ferreira pela amizade e disponibilidade de auxílio na execução deste trabalho. Pelas palavras de conforto e atenção nos momentos difíceis.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Herbicidas no Solo Adriano Jakelaitis, Marcelo Rodrigues dos Reis, Jose Barbosa dos Santos e Evander Alves, juntamente com os demais colegas do Laboratório de Herbicidas na

Planta, pelo auxílio incondicional na execução e conclusão dos trabalhos, sua amizade e apoio.

Muito agradecido aos estagiários e amigos Pedro, Amanda, Alexandre, Rodrigo, Edinho, Willian, Rafael, André, entre outros, cujo trabalho não seria concluído sem seus auxílios constantes.

Aos funcionários Luis Henrique e José Luis pela amizade, colaboração contínua e dedicação na execução das atividades inerentes ao trabalho.

A dedicação do corpo administrativo de Pós-Graduação em Fitotecnia - UFV e amizade da funcionária Mara Rodrigues, durante a execução dos meus estudos.

Ao Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos - LASA, pela colaboração dos Professores Antônio Jacinto Demuner e Luis Cláudio de Almeida Barbosa no empréstimo do laboratório e equipamentos necessários para execução dos experimentos.

Ao departamento de Solos desta Universidade, em especial a amizade, atenção e auxílio dos Professores Hugo Alberto Ruiz, Jaime W. V. de Mello e Raphael B. A. Fernandes, para a conclusão dos trabalhos.

A empresa Syngenta, representada pelo senhor José Erasmo Soares pela colaboração no fornecimento dos princípios ativos necessários para os estudos de sorção e desorção em solos.

A todos os demais colegas do Curso de Fitotecnia, principalmente aos pertencentes à área de concentração de Plantas Daninhas, aos funcionários da Agronomia e da Horta Nova que contribuíram nos trabalhos.

Em especial, a eterna Professora e amiga Ionara Regina Pizzutti, do Laboratório de Resíduos de Pesticidas LARP, UFSM/RS, pelas incansáveis conversas, apoio e orientação pessoal que muito contribuíram na execução desse trabalho.

Ao apoio, carinho e muita força dedicados da Rosane Martinazzo, pessoa que sempre esteve ao meu lado nos bons e, principalmente, difíceis momentos enfrentados em Viçosa.

A amizade fraternal e apoio contínuo do grande amigo Adriano Rudi Maixner, o qual contribuiu com força e estímulo para minha vida e longa jornada acadêmica.

Aos colegas de república Carlos Eduardo M. Santos, Márcio Rocha, Paulo César e Welisson, pela amizade, apoio e momentos de confraternização proporcionados.

A minha amiga e professora Ianne Zavarise, pelo carinho e auxílio na correção dos abstracts da dissertação.

Aos meus primos Cassiane, Luciane, Cássio, Patrícia e Rodrigo, juntamente com os tios Ercí, Lóris (*in memorian*), Eliane e Edgar, pelo apoio, incentivo e palavras de conforto nas dificuldades enfrentadas.

A todos participantes do grupo ABU-Pós, pelos inesquecíveis momentos juntos, pelas palavras de conforto e acolhimento familiar durante o tempo de permanência em Viçosa.

Enfim, para aqueles que, de alguma forma, colaboraram direta ou indiretamente para a finalização de mais essa etapa acadêmica, deixo meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

RAFAEL VIVIAN, filho de Pedro e Elisabete Maria Lorenzini Vivian, nasceu na cidade de Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, em 24 de agosto de 1978.

Iniciou o curso de Agronomia em março de 1999 na Universidade Federal de Santa Maria – RS, graduou-se como Engenheiro Agrônomo pela mesma universidade em fevereiro de 2004.

Logo a seguir, foi aprovado no curso de mestrado em Fitotecnia, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG., ingressando em março de 2004.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
3. MANEJO QUÍMICO DE <i>Cyperus rotundus</i> NA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	6
RESUMO	6
ABSTRACT	7
INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODOS	10
RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
LITERATURA CITADA	20
4. EFEITO DA MISTURA COMERCIAL AMETRYN + TRIFLOXYSULFURON-SODIUM SOBRE A ESPÉCIE <i>Cyperus rotundus</i>	34
RESUMO	34
ABSTRACT	35

INTRODUÇÃO	36
MATERIAL E MÉTODOS	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
LITERATURA CITADA.....	45
5 ESTUDOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE TRIFLOXISULFURON-SODIUM E AMETRYN EM SOLOS BRASILEIROS	59
RESUMO	59
ABSTRACT	60
INTRODUÇÃO	61
MATERIAL E MÉTODOS	63
RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
LITERATURA CITADA	77
6. PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DE TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E AMETRYN EM SOLO CULTIVADO COM CANA-DE-AÇÚCAR	93
RESUMO	93
ABSTRACT	94
INTRODUÇÃO	95
MATERIAL E MÉTODOS	99
RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
LITERATURA CITADA	111
7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127

RESUMO

VIVIAN, Rafael, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2006.
Comportamento de ametryn e trifloxysulfuron-sodium no cultivo da cana-de-açúcar e no solo. Orientador: Antonio Alberto da Silva.
Conselheiros: Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz e José Ivo Ribeiro Júnior.

Estudou-se a ação de algumas combinações de doses (0; 1,0; 1,5 e 2,0 kg ha⁻¹) e épocas de aplicação (pré e pós-emergência) da mistura comercial ametryn e trifloxysulfuron-sodium no controle de *Cyperus rotundus* na cultura da cana-de-açúcar. Estudos laboratoriais também foram conduzidos, avaliando a sorção desses herbicidas em seis diferentes solos brasileiros. Em condições de campo, avaliou-se a persistência da mistura comercial, utilizando-se as técnicas de bioensaio e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Tanto em condições de campo como em ensaio conduzido em casa de vegetação, as aplicações em pós-emergência foram mais eficientes na redução da massa seca e número de manifestações epígeas de *C. rotundus*. Os tratamentos com 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós e 2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram os que apresentaram os melhores resultados. Todavia, observou-se a possibilidade de redução da dose comercial recomendada de 2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência nos estudos conduzidos em casa de vegetação. Com relação ao número e peso de tubérculos vivos, as aplicações em pré-

emergência foram superiores às obtidas em pós-emergência, com maior redução do banco de tubérculos de *C. rotundus*. Pelos estudos de adsorção, verificou-se maior capacidade de retenção de ametryn no Latossolo Vermelho distroférico - LVdf (Sete Lagoas), o qual apresentou o maior coeficiente de adsorção (Kf) 6,75 mL g⁻¹, correlacionado-se aos maiores teores de material orgânico (MO) e argila (ARG) encontrados nesse solo. Embora tenha sido constatado maior valor de Kf do trifloxysulfuron-sodium no mesmo solo (LVdf), não foram verificadas boas correlações entre a sua adsorção e as variáveis MO (0,28) e ARG (0,48). Esses resultados foram atribuídos à influência de outras características adsorptivas dos solos para esse herbicida, como o tipo e quantidade de argilominerais presentes. Nos ensaios de dessorção, o ametryn apresentou menor índice de *histerese* (H) em relação ao trifloxysulfuron-sodium, o que indica maior potencial de dessorção e, conseqüentemente, risco de lixiviação no perfil dos solos. Pelas avaliações de persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em área com cana-de-açúcar, verificaram-se resíduos de ametryn até a profundidade avaliada do solo de 0,20 m, com persistência superior a 180 dias após a aplicação. Entretanto, o mesmo não ocorreu para trifloxysulfuron-sodium, não sendo detectados resíduos desse composto por CLAE, após 18 dias da sua aplicação em pré-emergência, embora seus resíduos tenham sido constatados pelo método biológico. Os estudos enfatizam a necessidade de maior atenção com a aplicação contínua de ametryn em solos cultivados com cana-de-açúcar, em vista dos riscos de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas constatados para esse herbicida.

ABSTRACT

VIVIAN, Rafael, M.S., Universidade Federal de Viçosa, February, 2006.
Behavior of ametryn and trifloxysulfuron-sodium on sugar-cane crop and soil. Adviser: Antonio Alberto da Silva. Committee members: Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz and José Ivo Ribeiro Júnior.

The action of doses (0, 1.0, 1.5 and 2.0 kg ha⁻¹) and the period of spraying (pre and post-emergency) of the ametryn and trifloxysulfuron-sodium commercial mixture for the control of *Cyperus rotundus* on sugar-cane crop were studied. Laboratory studies were also carried out to evaluate their adsorption/desorption capacity in six different brazilian soils, In field experiment, the persistence of the commercial mixture of the herbicides was evaluated, using bioassay and high performance liquid chromatography (HPLC) techniques. Both in field and green-house experiments, the applications in post-emergency were more efficient in the reduction of dry mass and shoot number of *C. rotundus*. The treatments with 1.0 kg ha⁻¹ pre + 1.0 kg ha⁻¹ post and 2.0 kg ha⁻¹ in post-emergency of the ametryn + trifloxysulfuron-sodium commercial mixture were the ones which presented the best results. Though, there could be noticed the reduction of the recommended commercial dose of 2.0 ha⁻¹ in post-emergency, in green-house experiment. Considering the number and weight of alive tuber, pre-

emergency applications were much more efficient than the post-emergency applications, with a larger reduction of the tuber bank *C. rotundus*. In adsorption studies, a larger capacity of ametryn retention was verified in Rhodic Hapludox (Sete Lagoas), with a higher coefficient of adsorption (Kf) of 6.75 mL g^{-1} , correlating a larger amount of organic material (OM) and clay (ARG) in this soil. Although a larger Kf for trifloxysulfuron-sodium was found in the same soil (LVdf), there were no correlations between the absorption and the variables OM (0.28) and ARG (0.48). This happened there was an influence of other adsorptive characteristics of the soil for that herbicide, such as type and amount of clay minerals. In the desorption experiments, ametryn showed a lower *hysteresis* (H) index, compared to trifloxysulfuron-sodium, which indicates a higher desorption potential and, consequently, leaching risk in the soils profile. Based on the evaluations of ametryn and trifloxysulfuron-sodium persistence and leaching in sugar-cane crop fields, ametryn residues could be found even 0.2 meter deep in the soil, persisting for over 180 days after the applications. However, the same did not happen for trifloxysulfuron-sodium, residues of the compound were not detected by HPLC, even 18 days after pre-emergency application, although their residues were verified by bioassay. The studies emphasize the need of closer attention about the continuous application of ametryn in sugar-cane crops, due to the risks of leaching and contamination of underground waters, that can be caused by this herbicide.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a cana-de-açúcar encontra-se entre os principais produtos do agronegócio no Brasil, cujo mercado tem se destacado pela produção e valor monetário movimentado. Além de atuar em alta, como *commodity* no mercado internacional, a cultura responde por, aproximadamente, 3,5% do PIB nacional, com mais de 350 indústrias de produção de açúcar e álcool (Carvalho, 2004). Para a safra 2005/06, foram produzidos 1,7 milhão de toneladas de açúcar e 950 mil litros de álcool, superando, respectivamente em 4,6% e 18% a produção obtida na safra anterior (Procana service, 2006).

Com o mercado em expansão, assim como para outras culturas brasileiras, os investimentos em melhorias na produção de cana-de-açúcar também têm se intensificado, destacando-se os ganhos agrícolas obtidos pela eficiência no controle de plantas daninhas nessa cultura.

Entre os métodos disponíveis, a utilização do controle químico, atualmente, é prática indispensável para a agricultura em larga escala, como a que ocorre com a cultura canavieira, onde diversos herbicidas são aplicados a cada ano. No país, 56% dos pesticidas (Sindag, 2004) comercializados são herbicidas. Porém, apesar dos benefícios alcançados com o seu uso, os herbicidas têm acarretado sérios problemas ambientais, sendo apontados como o grupo de pesticidas mais mencionado nos estudos de qualidade de águas de superfície e sub-superfície (Carter, 2000; Tanabe et al. 2001).

Em pesquisas de monitoramento já realizadas pelo Departamento Agrícola e Florestal do Estado da Louisiana - EUA, verifica-se que a maioria dos resíduos de herbicidas nesse Estado foram detectados em áreas, predominantemente, cultivadas com cana-de-açúcar (Southwick et al., 2002). Porém, essas pesquisas são incipientes no Brasil e conhecer o comportamento dessas moléculas no solo permite conscientizar os usuários para evitar o dano ambiental.

O processo de retenção constitui-se num dos processos mais importantes para prever a movimentação dos herbicidas no solo e sua taxa de degradação, assim como, conhecer qual a eficiência de utilização, quando este for aplicado, para o controle das plantas daninhas (Procópio et al., 2002). Entretanto, a recomendação atual de herbicidas no Brasil e suas doses levam em consideração, somente sua seletividade à cultura e o controle da espécie infestante, desconsiderando os danos decorrentes do seu comportamento no ambiente.

Entre os estudos relacionados ao comportamento de herbicidas em solo e água, o conhecimento dos parâmetros de adsorção e lixiviação auxiliam na prevenção dos prejuízos ambientais. Além disso, a aplicação de herbicidas em larga escala, em solos cuja capacidade de adsorção seja baixa, pode resultar em danos produtivos às culturas posteriormente instaladas.

Os mecanismos envolvidos na capacidade de retenção de herbicidas e demais químicos nos solos são bastante complexos e dependentes de características do solo e do composto envolvido (Moraes & Rezende, 1998). A ação dos fatores ambientais também altera a dinâmica desses compostos no ambiente, denotando a importância de pesquisas em campo para auxiliar na compreensão do seu comportamento.

Embora existam diversos estudos relativos à capacidade de adsorção de herbicidas em solos, esses se restringem às condições de clima temperado. A preocupação com o processo de distribuição e degradação de um herbicida após a sua aplicação é recente em nosso país (Oliveira Jr. et al., 2001; Andréa & Luchini, 2002) e os estudos do seu comportamento em solos tropicais são ainda, pouco explorados.

Considerando esses aspectos, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o comportamento de ametryn e trifloxysulfuron-sodium utilizados na cultura da cana-de-açúcar, observando seus efeitos sobre *Cyperus rotundus* e diversas outras monocotiledôneas e dicotiledôneas. Para isso, foram realizados quatro experimentos. No primeiro, conduzido em condições de campo, foi avaliado o controle de *C. rotundus* e o seu banco de tubérculos com a aplicação em diferentes épocas e doses da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium. No segundo, utilizaram-se os mesmos tratamentos do primeiro, embora tenha sido conduzido em casa de vegetação sem cana-de-açúcar. No terceiro experimento, foram avaliados os coeficientes adsortivos e desortivos de ambos herbicidas, separadamente, e o seu potencial de lixiviação em seis solos brasileiros. No quarto e último trabalho, avaliou-se a persistência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, juntamente com sua capacidade de lixiviação no perfil de um Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe).

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREA, M. M. de & LUCHINI, L. C. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Boletim Informativo** n. 27(2) p. 22-24, 2002.

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

CARVALHO, L. C. C. Cana-de-açúcar: um mundo de oportunidades. In: **Atualidades Agrícolas**, publicação da unidade Agro BASF – S.A. p. 8-9, abril, 2004.

MORAES, S. L. & REZENDE, M. O. O. Comportamento sortivo das s-triazinas em solos e em ácidos húmicos. **Pesticidas: Rev. de Ecotoxic. e Meio Ambiente**, v. 8, p. 157-170, 1998.

OLIVEIRA JR., R. S; KOSKINEN, W. C; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides in brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110-, 2001.

PROCANASERVICE. http://www.canaweb.com.br/conteudo/noticia.asp?area=Gerais&secao=Exclusivas&ID_Materia=20280 Acesso em 29 de janeiro de 2006.

PROCÓPIO, S. O; SILVA, A. A; PIRES, F. R. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Boletim informativo**, nº 2, p. 13-15, 2002.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola.
<http://www.sindag.com.br/new/setor/interna.php?cod=16>. Acesso em 29 de janeiro de 2006.

SOUTHWICK, L. M; GRIGG, B. C; KORNECKI, T. S. & FOUSS, J. L. Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4393-4399, 2002.

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

3. MANEJO QUÍMICO DE *Cyperus rotundus* NA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

Avaliou-se, neste trabalho, o efeito de doses algumas combinações de (1,0; 1,5; e 2,0 kg ha⁻¹) e épocas de aplicação (pré ou pós-emergência) da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium no controle de *Cyperus rotundus*, na cultura da cana-de-açúcar, em comparação com 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós-emergência dessa mistura, 0,90 kg ha⁻¹ de sulfentrazone em pré-emergência, além das testemunhas com e sem capina. Maior efeito na redução de massa seca de *C. rotundus* foi proporcionado pelos tratamentos 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós e 2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium, respectivamente, com percentual médio de controle visual verificado nesses tratamentos de 86,8%. Quanto aos efeitos sobre o número de manifestações epígeas de *C. rotundus*, com exceção do tratamento em pós-emergência de 2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência, os correspondentes às aplicações em pré-emergência da mistura foram mais eficientes na sua redução. Todavia, o sulfentrazone isolado ou a menor dose de 1,0 kg ha⁻¹ de ametryn + trifloxysulfuron-sodium em pré-emergência apresentaram baixa eficiência na redução de *C. rotundus*, com média de controle visual inferior a 40%. Embora, nas aplicações em pré-emergência, a dose estimada de 1,25 kg ha⁻¹ não tenha diferido de 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial, na redução da massa seca da parte aérea de *C. rotundus*, a aplicação em pós-emergência de 2,0 kg ha⁻¹ apresentou

efeito significativo em relação às demais doses, com ação prolongada no controle dessa espécie. Todos os tratamentos avaliados foram seletivos para a cana-de-açúcar, variedade RB 72454.

Palavras-chave: trifloxysulfuron-sodium, ametryn, sulfentrazone, tiririca.

CHEMICAL CONTROL OF *Cyperus rotundus* ON SUGAR-CANE CROP

ABSTRACT

This work evaluated the effect of doses (1.0, 1.5, and 2.0 kg ha⁻¹) and periods of spraying (pre and post-emergency) of the ametryn + trifloxysulfuron-sodium commercial mixture to *Cyperus rotundus* control, on sugar-cane crop, compared to 1.0 kg ha⁻¹ pre + 1.0 kg ha⁻¹ post-emergency of the same mixture, 0.90 kg ha⁻¹ of sulfentrazone in pre-emergency, besides the treatments with and without weeding. A larger effect in dry mass reduction of *C. rotundus* was provided by the treatments 1.0 kg ha⁻¹ pre + 1.0 kg ha⁻¹ post and 2.0 kg ha⁻¹ of ametryn + trifloxysulfuron-sodium post-emergency commercial mixture, respectively, as the average percentage of visual control verified in those treatments was 86.8%. About the effects on shoot number of *C. rotundus*, except for the treatment (2.0 kg ha⁻¹) in post-emergency, the treatments in pre-emergency of the mixture were more efficient for its reduction. Yet, only sulfentrazone or the smallest dose 1.0 kg ha⁻¹ of ametryn + trifloxysulfuron-sodium in pre-emergency showed low efficiency on *C. rotundus* reduction, with average visual control lower than 40%. Although, in pre-emergency applications, the estimated dose of 1.25 kg ha⁻¹ has not differed from 2.0 kg ha⁻¹ of the

commercial mixture, in the reduction of dry mass of the aerial part of *C. rotundus*, the application of 2.0 kg ha⁻¹ post-emergency presented significant effect if compared to the other doses, with remaining action control of this species. None of the treatments evaluated affected the sugar-cane, variety RB 72454.

Key words: trifloxysulfuron-sodium, ametryn, sulfentrazone, purple nutsedge.

INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar, apesar de possuir mecanismo fotossintético altamente eficiente, apresenta desenvolvimento inicial lento, sendo por isso, a sua produtividade dependente de um bom manejo de plantas daninhas (Procópio et al., 2003).

Dentre as diversas espécies daninhas infestantes em lavouras de cana-de-açúcar, destaca-se *Cyperus rotundus*. Esta, além de competir pelos recursos do meio (Silva et al., 2005) libera no solo aleloquímicos (Martini & Durigan, 2004), que afetam o desenvolvimento dessa cultura.

Por ser uma espécie de difícil controle (Pedrinho Junior et al., 2001) e rápido desenvolvimento em condições de alta luminosidade (Santos et al., 1997), essa domina a área poucas safras após sua introdução. Outra característica de agressividade de *C. rotundus* é a sua principal forma de reprodução por tubérculos, que armazena reservas para novas manifestações epígeas em condições ambientais favoráveis (Webster & Coble, 1997). A dormência dos tubérculos e de suas sementes botânicas também contribuem para a sua persistência. Nesser et al. (1997), constaram que a meia-vida dos tubérculos foi

de 16 meses, aproximadamente, com estimativas de viabilidade de até 42 meses no solo. A sua prolificidade, verificada por Rao, (1968), com produção de 99 novos tubérculos a partir de apenas um tubérculo viável de *C. rotundus*, em apenas 90 dias, permite refletir sobre a sua capacidade de danos às culturas.

Devido aos seus modos de propagação (tubérculos e semente botânica), os métodos de controle mais eficazes de *C. rotundus* devem diminuir principalmente a densidade e viabilidade dos tubérculos, promovendo a redução da sua população. Segundo Jakelaitis et al. (2003), o uso do método químico associado ao cultural, tem propiciado bons resultados em diversas culturas.

Entre as novas alternativas para o controle químico de *C. rotundus* em cana-de-açúcar, destaca-se a mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium (Durigan et al., 2004/2005). Os efeitos distintos de ametryn para o controle de dicotiledôneas e de trifloxysulfuron-sodium para monocotiledôneas e algumas dicotiledôneas permite amplo espectro de ação dessa mistura (Rawls, et al., 2000). Embora sua recomendação seja para uso em pós-emergência, Martini & Durigan, (2004) destacam a importância do controle químico em estádios precoces da cultura da cana, com aplicação em pré-emergência. Também, segundo Troxler et al. (2003), a baixa translocação de trifloxysulfuron-sodium para as raízes e tubérculos de *C. rotundus* sugere que a sua aplicação diretamente no solo poderia ser estudada como forma de controle dessa espécie.

Este trabalho teve como objetivo estudar alternativas que pudessem proporcionar maior eficiência no controle químico de *C. rotundus* e sobre sua propagação na cana-de-açúcar, utilizando-se a mistura comercial ametryn +

trifloxysulfuron-sodium, em diferentes doses e épocas de aplicação em pré e pós-emergência.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em Viçosa, MG, durante o ano agrícola 2004/05, em área sobre Argissolo Vermelho-Amarelo câmbico, com textura argilosa. O solo coletado (0-20 cm) apresentou pH em H₂O de 6,7; P, K e Ca²⁺ de 143,1; 250 mg dm⁻³ e 4,0 cmol_c L⁻¹, respectivamente, com elevados teores de matéria orgânica (3,6 dag kg⁻¹) e CTC (7,85 cmol_c dm⁻³). A área selecionada apresentava alta uniformidade e infestação de *C. rotundus* (2.532 ± 126 manifestações epígeas m⁻²), a qual foi previamente preparada e sulcada para o plantio da cana variedade RB 72454.

As parcelas experimentais foram constituídas por quatro linhas espaçadas em 1,2 m de largura com 5 m de comprimento cada. A área útil em cada parcela foi representada pelas duas linhas centrais com 4 m de comprimento, totalizando 9,6 m². A adubação foi realizada no sulco, juntamente ao plantio, correspondendo a 500 kg ha⁻¹ da formulação NPK 8-28-16.

Para o controle de *C. rotundus* foram utilizados os tratamentos compostos por algumas combinações das doses (0; 1,0; 1,5 e 2,0 kg ha⁻¹) aplicadas em pré ou pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium conforme apresentado na Tabela 1. A comparação foi realizada utilizando-se os tratamentos: a) 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, b) 0,90 kg ha⁻¹ de sulfentrazone, além das

testemunhas com e sem capina, totalizando dez tratamentos (Tabela 1) dispostos em blocos, com quatro repetições.

A aplicação dos herbicidas em pré-emergência foi realizada no dia do plantio, com solo úmido e a de pós-emergência 30 dias após, quando as plantas de cana estavam com 5 a 7 folhas e a tiririca próxima ao estágio de pré-florescimento, com altura cerca de 30 cm. Foi utilizado pulverizador costal com pressurização de 2,5 Psi, equipado com barra de quatro bicos, Teejet série 110.02, espaçados 0,5 m e calibrados para aplicação de 150 L ha⁻¹. Para manter o tratamento testemunha sem interferência de espécies daninhas, foram necessárias 7 capinas manuais, aos 10, 25, 40, 55, 70, 85 e 100 dias após o plantio, quando ocorreu a cobertura do solo pela cultura.

As avaliações dos tratamentos visando o controle de *C. rotundus* foram realizadas aos 30, 60 e 90 dias após aplicação (DAA) em pré-emergência e aos 30 e 60 dias para os tratamentos em pós-emergência, que corresponderam a 30/0, 60/30 e 90/60 DAA pré/pós, respectivamente. Foram avaliadas a densidade e massa seca das manifestações epígeas de *C. rotundus*, utilizando-se quadros amostradores com as dimensões de 0,3 x 0,3 m. Em cada parcela, foram coletadas duas amostras, ao acaso, na entrelinha, sendo os valores estimados por m². Avaliaram-se, também, os percentuais de controle da espécie daninha em relação às parcelas testemunhas sem capina e de intoxicação em relação às capinadas, conforme as escalas visuais ALAM (1974) e EWRC (1964), respectivamente. No momento da colheita, foram avaliados o número de colmos

viáveis comercialmente por metro linear da área útil de cada parcela e o seu peso, com estimativa da produção ($t\ ha^{-1}$) por tratamento.

Para a avaliação dos tubérculos, coletaram-se duas amostras de solo de $0,018\ m^{-3}$ cada ($0,30\ x\ 0,30\ x\ 0,20\ m$), por parcela, aos 90/60 DAA pré/pós. O solo foi armazenado em sacos plásticos e posteriormente peneirado, sendo separados e avaliados o número e massa fresca de tubérculos. Esses foram classificados em vivos e mortos, conforme a aparência visual e dureza ao toque, sendo a fração de tubérculos vivos, selecionada e semeada em vasos, contendo 3,0 L de areia. Para isso, foram separados 20 tubérculos pré-brotados por tratamento, com massa média de $10,64 \pm 0,06\ g$, apresentando apenas uma brotação visível. Após 90 dias da semeadura, em vasos mantidos em casa de vegetação, avaliou-se a massa seca das manifestações epígeas para cada tratamento.

Os dados das três épocas de avaliação foram submetidos à análise de agrupamento hierárquico, em função das médias de tratamentos, com base no método de ligação média e na distância Euclidiana. Posteriormente, após a formação dos grupos, foi avaliado o percentual de acertos do agrupamento pela análise discriminante. Além disso, foram elaborados gráficos de controle \bar{x} e c de Shewhart no sistema 3σ . A avaliação das respostas médias às doses em pré e pós-emergência foi realizada por análise de regressão, sendo o modelo escolhido pela simplicidade e ajuste conforme o significado biológico, a 5% de probabilidade pelo teste t. O mesmo teste foi aplicado às estimativas das correlações lineares entre as características avaliadas nos tubérculos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o dendrograma obtido aos 30/0 DAA pré/pós, observou-se a formação de apenas dois grupos (Figura 1-A). O primeiro, formado pelos tratamentos 1, 2, 4, 6, 8 e 9 (Tabela 1), os quais foram semelhantes em, aproximadamente, 73% e cujas médias do percentual de controle, número de manifestações epígeas (NME) e massa seca da parte área (MS) de *C. rotundus* diferiram apenas do segundo grupo formado pelo tratamento 10 (testemunha sem capina). Verifica-se, pelas médias dos grupos 1 e 2 (Tabela 2), redução elevada para a MS e NME de *C. rotundus*, sendo de 74,64 e 55,32%, respectivamente. A maior semelhança entre os tratamentos do grupo 1 foi constatada nos tratamentos em pré-emergência 4 (1,5 kg ha⁻¹) e 6 (2,0 kg ha⁻¹), os quais apresentaram 95,5% de similaridade.

Entretanto, para a avaliação correspondente aos 60/30 DAA pré/pós (Figura 1-B), nota-se a formação de quatro grupos distintos. O grupo 1 (tratamentos 1, 3, 5 e 7 – Tabela 1), que recebeu a mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium (Krismat[®]) em pós-emergência, apresentou 88,7% de semelhança entre os seus tratamentos, com as menores médias de 9,14 g m⁻² para MS e 386,46 NME m⁻² (Tabela 2). O grupo 3 reuniu os tratamentos 2, 4 e 6 (Tabela 1), correspondente a aplicação em pré-emergência de Krismat[®], além do tratamento 8 com aplicação de sulfentrazone (Boral[®]). A semelhança verificada entre os tratamentos desse grupo foi de 78,72%. Os grupos 2 e 4 foram formados, respectivamente, apenas pelos tratamentos 9 e 10, referentes as testemunhas com e sem capina. Nota-se, na Tabela 2, redução de 31,67% em relação às médias do

percentual de controle do grupo 1 para o grupo 3, embora estes apresentem elevadas diferenças para as variáveis MS e NME. Verifica-se, também, que apesar do grupo 2 (testemunha com capina) apresentar satisfatório percentual de controle visual para *C. rotundus*, o NME foi elevado, com 1.359 plantas m⁻². Esse fato é atribuído ao revolvimento do solo, provocando o rompimento dos rizomas, ferimento e quebra de dormência nos tubérculos, os quais estimulam o número de manifestações epígeas e a propagação dessa espécie (Nishimoto, 2001). Dados semelhantes também foram verificados por Jakelaitis et al. (2003), os quais constataram menor NME no cultivo em plantio direto em relação ao plantio convencional com revolvimento do solo.

Para a última avaliação, realizada 90/60 DAA pré/pós, observou-se a formação de quatro novos agrupamentos (Figura 1-C), sendo as médias por grupo apresentadas na Tabela 2. Verifica-se controle superior a 86% de *C. rotundus* para os tratamentos 1 (1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós) e 7 (2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência), os quais foram semelhantes em 94,4%. Embora o grupo 2, formado pelos tratamentos 4 (1,5 kg ha⁻¹ pré) e 6 (2,0 kg ha⁻¹ pré), tenha apresentado número médio de manifestações epígeas semelhante às obtidas pelo grupo 1, a média de MS de *C. rotundus* foi superior em 225,18%, com 114,82 g m⁻². Nota-se que o grupo 4, formado pelos tratamentos 2, 8 e 10 (Tabela 1) apresentou as maiores médias para MS e NME (Tabela 2), com semelhança aos demais agrupamentos de apenas 42% (Figura 1-C). O grupo 3 (tratamentos 3, 5 e 9 – Tabela 1), embora tenha apresentado 82,92% de controle de *C. rotundus*,

não foi eficiente para a redução do NME, com média de 1.509 plantas m⁻² (Tabela 2).

A análise de agrupamento para a avaliação dos tubérculos em campo (Figura 2) reuniu os tratamentos em quatro grupos distintos, cujas médias encontram-se na Tabela 2. Os grupos formados 1, 2 e 3 foram semelhantes em 74,34, 74,20 e 67,41%, respectivamente. Embora se verifique poucas diferenças entre as médias dos grupos 1, 2 e 3 para o número e massa de tubérculos vivos e mortos, o grupo 4, representado pelo tratamento testemunha sem capina, foi similar em apenas 22,51% em relação aos obtidos nos demais (Figura 2). O mesmo apresentou elevado número de tubérculos vivos (887,5 tubérculos m⁻²), com média superior de 125,73%, mas número de tubérculos mortos (NTM) semelhante aos obtidos nos demais. Resultados satisfatórios de controle de *C. rotundus* também foram verificados por Durigan et al. (2004), os quais constataram inviabilidade de tubérculos superiores a 50% para as plantas tratadas com a mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium.

Os tratamentos em pós-emergência não se destacaram em nenhuma das características avaliadas para os tubérculos, tendo sido obtidos os piores resultados para a relação entre a massa de tubérculos vivos e mortos (Tabela 2). Em relação aos tubérculos, verificaram-se, ainda, as correlações ($P < 0,05$) de 0,98 e 0,99 entre a massa total e o número e massa de tubérculos vivos, respectivamente (Tabela 3). Também ocorreu correlação ($P < 0,05$) de 0,87 entre o número e massa de tubérculos mortos. Nas avaliações em casa de vegetação,

após 90 dias da semeadura, não foram constatadas diferenças em relação à massa seca da parte aérea entre os tratamentos, com média de $6,98 \pm 0,14$ g.

Observando-se as estimativas das médias da massa seca da parte aérea de *C. rotundus*, para cada tratamento (Figura 3), constatam-se maiores efeitos nas avaliações aos 60/30 DAA pré/pós, cujos valores médios encontram-se mais distanciados da média geral (126,40 g). Observa-se, ainda, que todos os tratamentos em pós-emergência (1, 3, 5 e 7 – Tabela 2), para a mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, apresentaram as menores médias de MS nessa avaliação, juntamente com o tratamento 9. Entretanto, na última coleta, efetuada aos 90/60 DAA pré/pós, verificou-se redução satisfatória de MS de *C. rotundus* apenas nos tratamentos 1, 7 e 9, os quais corresponderam à aplicação de $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ pré + $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ pós ou $2,0 \text{ kg ha}^{-1}$ pós da mistura comercial Krismat[®] e a testemunha capinada, respectivamente. O tratamento 8 com aplicação de sulfentrazone em pré-emergência não reduziu satisfatoriamente, em nenhuma época de avaliação, a MS de *C. rotundus*. Uma hipótese plausível poderia estar relacionada à sorção desse herbicida no solo em função da relativamente alta CTC do solo ($7,85 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e do teor de matéria orgânica ($3,6 \text{ dag kg}^{-1}$). Correlações positivas da CTC com o aumento da capacidade de sorção ao solo pelo sulfentrazone foram constatadas por Kerr et al. (2004).

Nas avaliações para NME de *C. rotundus* (Figura 4), observou-se comportamento distinto nos tratamentos em pós-emergência, para a 2ª e 3ª coletas. Nota-se acentuada redução do NME, aos 30 dias após aplicação, para a mistura comercial Krismat[®] em pós-emergência. Todavia, esse resultado não se

manteve na última avaliação efetuada aos 60 dias após aplicação, na qual o NME aumentou, com exceção das parcelas experimentais que receberam a maior dose de 2 kg ha⁻¹. Portanto, verificou-se que, embora as aplicações em pós-emergência tenham sido eficientes na redução da MS de *C. rotundus*, as aplicações em pré-emergência apresentaram maior controle e por um período mais prolongado sobre o número de manifestações epígeas. Os tratamentos 1, 4, 6 e 7 (Tabela 1) foram os que proporcionaram maior eficiência na redução do NME até a última avaliação, correspondente aos 90 e 60 DAA em pré e pós-emergência, respectivamente. Para o percentual visual de controle (Figura 5), novamente os tratamentos 1 (1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós) e 7 (2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência), além da testemunha capinada (tratamento 9) apresentaram médias superiores às obtidas nos demais tratamentos, sendo de 87,5, 86,25 e 90,0%, respectivamente (Figura 5). Percentagem de controle semelhante também foi obtida por Durigan et al. (2005), com 84,8% para a mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium.

Não foram constatados efeitos de elevada intoxicação na cana-de-açúcar cultivar RB 72454. Os maiores índices médios verificados foram de 12,5 e 25% nos tratamentos com a mistura comercial Krismat[®], na dose de 2,0 kg ha⁻¹, em pré e pós-emergência, respectivamente, não se observando os sintomas na última avaliação realizada em campo. Ferreira et al. (2005), também não verificaram efeito tóxico sobre RB 72454 de dose de 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, demonstrando alta seletividade deste herbicida para essa variedade.

Para as variáveis produção e número de colmos, avaliadas no momento da colheita da cana-de-açúcar (Figura 6), destaca-se o comportamento observado nos tratamentos 1, 5, 6 e 7, além da testemunha capinada (Tratamento 9), os quais apresentaram os melhores efeitos de tratamento em relação aos demais. Verifica-se, ainda, concordância parcial dessas variáveis em relação ao controle visual percentual de *C. rotundus*, constatado em campo (Figura 5). A interferência negativa dessa espécie daninha na brotação e produção de colmos de cana-de-açúcar já foi constada por Keeley (1987), além de resultados semelhantes relatados por Durigan et al. (2004 e 2005).

Nas comparações entre as doses de Krismat[®], a resposta para NME ocorreu até 1,14 kg ha⁻¹, aos 60/30 DAA pré/pós, não manifestando efeito ($P>0,05$) a partir desta dose do herbicida (Figura 7). Entretanto, aos 90/60 DAA pré/pós, o comportamento foi linear, com redução no NME em 7,8% com 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial Krismat[®] em relação a 1,5 kg ha⁻¹, sendo necessário a maior dose em pré-emergência para manter sua redução. Já a resposta máxima na redução da MS de *C. rotundus* ocorreu na dose estimada de 1,25 kg ha⁻¹, não manifestando efeito ($P>0,05$) de maiores doses em pré-emergência dessa mistura (Figura 8).

Nas aplicações em pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, foi observado comportamento similar para NME, com necessidade da maior dose (2,0 kg ha⁻¹) para a manutenção do efeito herbicida aos 60 dias após aplicação (Figura 9). Entretanto, a resposta para as doses em pós-emergência foi mais pronunciada na redução da MS de *C. rotundus* em

relação à em pré-emergência. O comportamento linear verificado no intervalo de 0 a 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial desses herbicidas, até os 60 DAA pós-emergência, evidencia a necessidade da maior dose no controle da MS dessa espécie daninha.

Tendo em vista que a espécie *C. rotundus* apresenta rápido crescimento inicial da parte área e de tubérculos, o que intensifica a competição com as culturas, o efeito dos tratamentos constatados em pré-emergência da mistura comercial ametryn e trifloxysulfuron-sodium foram promissores na redução do banco de tubérculos e número de manifestações epígeas dessa espécie. Verifica-se que o fracionamento da dose 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência (tratamento 1) proporcionou controle eficaz na MS e NME de *C. rotundus*, mantendo seu efeito aos 90/60 DAA pré/pós. Embora a aplicação fracionada possa representar aumento nos custos de controle, essa alternativa pode ser útil na redução de espécies com produção de órgãos propagativos e de armazenamento desde o início do seu estágio vegetativo. Estudos realizados por Tuor & Froud-Williams, (2002) demonstraram que a competição por recursos do solo de *C. rotundus* foram mais severos que a competição por recursos da parte aérea, o que sugere que métodos de controle em estádios iniciais dessa espécie daninha favoreceriam o estabelecimento da cultura. Além disso, embora a tentativa de redução da dose da mistura comercial Krismat[®] não tenha sido satisfatória no controle de elevada incidência de *C. rotundus* em cana-de-açúcar (2.532 manifestações epígeas m⁻²), estudos que viabilizem doses, em função de

diferentes níveis de incidência dessa espécie podem colaborar na viabilidade técnica e econômica de seu controle.

LITERATURA CITADA

ALAM – Asociación Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas.

ALAM, v. 1, p. 35-38, 1974.

DURIGAN, J. C. et al. Controle químico da tiririca (*Cyperus rotundus*) com e sem a cobertura do solo pela palha da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 22, n. 1, p. 127-135, 2004.

DURIGAN, J. C. et al. Densidades e manejo químico da tiririca na produtividade de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 463-469, 2005.

EWRC - EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL. Cite of methods in weed research. **Weed Research**, v. 4, p. 88, 1964.

FERREIRA, E. A. et al. Sensibilidade de cultivares de cana-de-açúcar à mistura trifloxysulfuron-sodium + ametryn. **Planta Daninha**, v. 23, n. 1, p. 93-99, 2005.

JAKELAITIS, A. et al. Efeitos de sistemas de manejo sobre a população de tiririca. **Planta Daninha**, v. 21, n. 1, p. 89-95, 2003.

KEELEY, P. E. Interference and interaction of purple and yellow nutsedges (*C. rotundus* and *C. esculentus*) with crops. **Weed Technology**, v. 1, n. 1, p. 74-81, 1987.

KERR, G. W. STAHLMAN, P. W. DILLE J. A. Soil pH and cation exchange capacity effects sunflower tolerance to sulfentrazone. **Weed Technology**, v. 18, n. 2, p. 243-247, 2004.

- 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**, v. 22, n. 2, p. 259-267, 2004.
- McELROY J. S. et al. Selective exposure of yellow (*Cyperus esculentus*) and purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) to postemergence treatments of CGA-362622, imazaquin, and MSMA. **Weed Technology**, v. 17, p. 554-559, 2003.
- NESSER, C. et al. Survival and dormancy of purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) tubers. **Weed Science**. v. 45, p. 784-790, 1997.
- NISHIMOTO, R. K. Purple nutsedge tuber sprouting. **Weed Biology and Management**, v. 1, p. 203-208, 2001.
- PEDRINHO JUNIOR A. F. F. et al. Controle de tiririca (*Cyperus rotundus*) na cultura da cana-de-açúcar, com o herbicida imazapic isolado ou em mistura com pendimethalin. **Rev. Bras. de Herbicidas**, v. 2, n. 1, p. 23-29, 2001.
- PROCÓPIO S. O. et al. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana de açúcar**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2003. 150 p.
- RAO J. Studies on the development of tuber in nutgrass and their starch content at different soil depths. **Madras Agric. Journal**, v. 55, p. 19-23, 1968.
- RAWLS E. K. et al. CGA-362622: a new herbicide for weed control in sugarcane. **Proceedings, Southern Weed Sciences Society**, v. 53, p. 163, 2000.
- SANTOS et al. Effects of shading on the growth of nutsedges (*Cyperus* spp.) **Weed Science**, v. 45, p. 670-673, 1997.

SILVA, A. A. et al. Biologia e controle de plantas daninhas. In: **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO SUPERIOR – ABEAS**. Curso de proteção de plantas daninhas, Brasília, 2005, 260 p.

TROXLER, S. E. et al. Absorption, translocation, and metabolism of foliar-applied CGA-362622 in purple (*Cyperus rotundus*) and yellow nutsedge (*C. esculentus*) **Weed Science**, v. 51, p. 94-101, 2003.

TUOR, F. A. & FROUD-WILLIAMS, R. J. Influence of nitrogen on competition between purple nutsedge, maize and soybean. **International J. of Pest. Management**, v. 48, n. 1, p. 73-79, 2002.

WEBSTER, T. M. COBLE, H. D. Purple nutsedge (*Cyperus esculentus*) management in corn (*Zea mays*) and cotton (*Gossypium hirsutum*) rotations. **Weed Technology**, v. 11, p. 543-548, 1997.

Tabela 1 – Doses dos herbicidas em pré e pós-emergência, utilizados no manejo químico de *Cyperus rotundus*, na cultura da cana-de-açúcar (RB 72454).

Tratamentos	Doses aplicadas ¹	
	Pré-emergência	Pós-emergência
1 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium ²	1,0	1,0
2 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	1,0	-
3 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	1,0
4 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	1,5	-
5 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	1,5
6 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	2,0	-
7 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	2,0
8 - Sulfentrazone ³	1,8	-
9 - Testemunha com capina ⁴	-	-
10 - Testemunha sem capina	-	-

¹ Dose expressa em kg ha⁻¹ do produto comercial – volume de calda 200 L ha⁻¹.

² Mistura comercial Krismat[®], contendo 731,5 g de ametryn + 18,5 g de trifloxysulfuron-sodium por kg.

³ Produto comercial Boral[®] 500-SC.

⁴ testemunha capinada aos 10, 25, 40, 55, 70, 85 e 100 dias após a aplicação em pré-emergência.

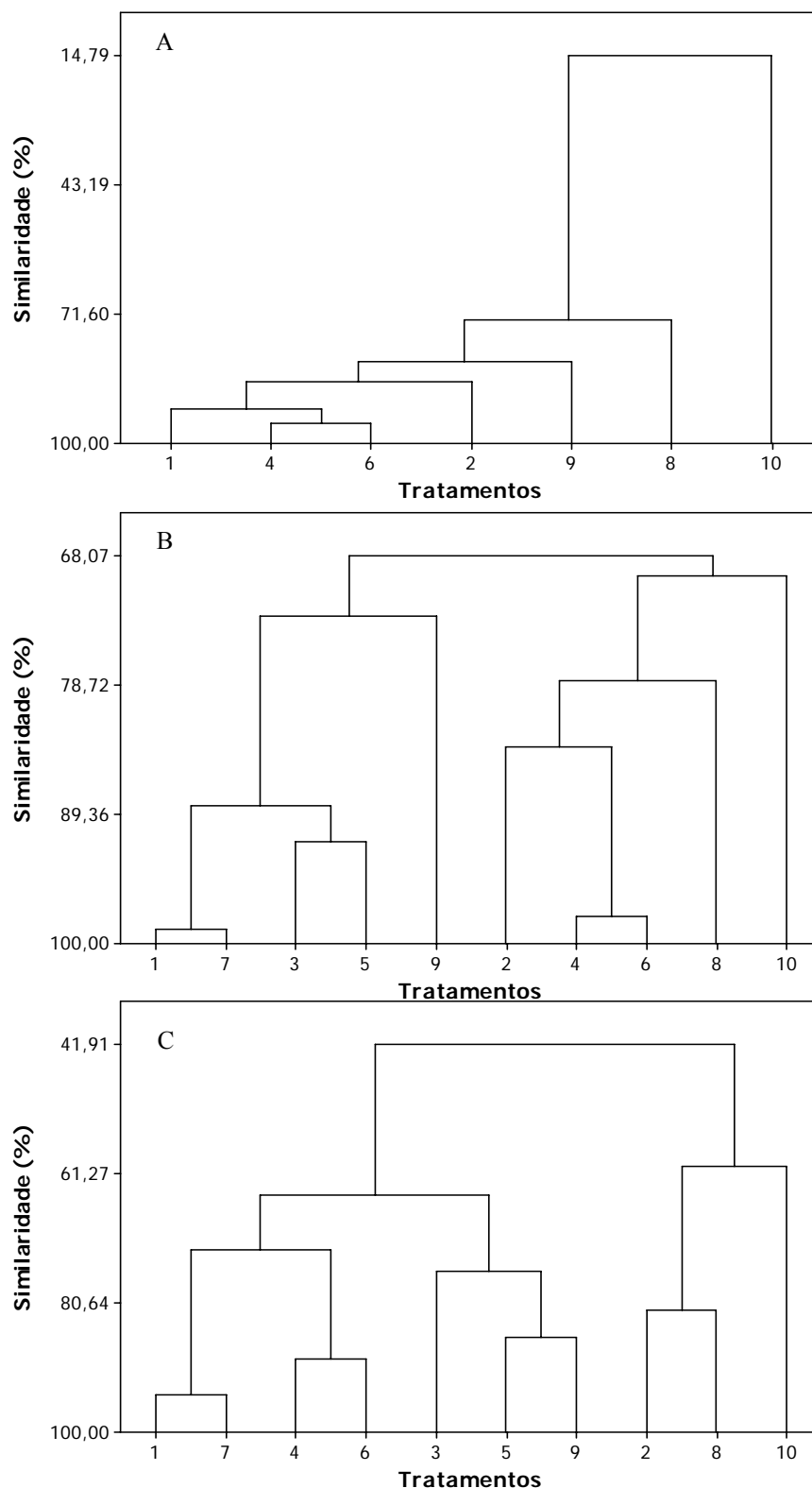


Figura 1 - Dendrogramas de similaridade obtidos com base nas variáveis: controle percentual, número de manifestações epígeas e massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus*, aos 30/0 (A), 60/30 (B) e 90/60 (C) dias após aplicação (DAA pré/pós-emergência), da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium em cana-de-açúcar (RB 72454). Tratamentos apresentados na Tabela 1.

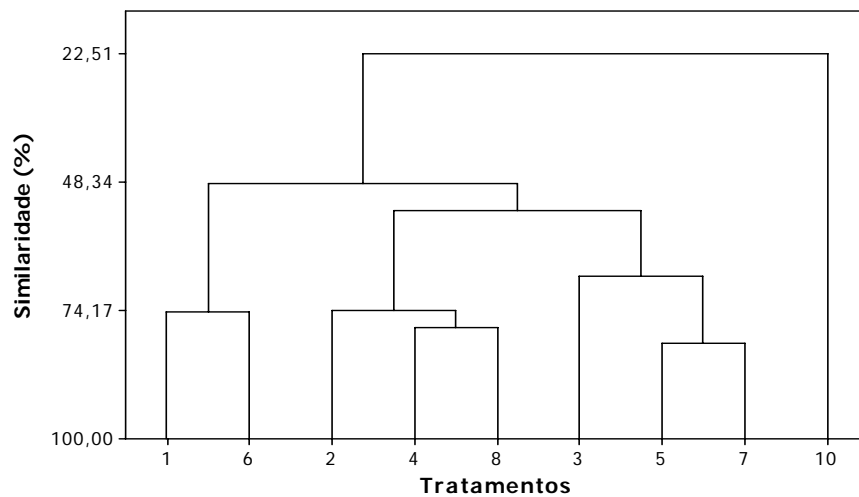


Figura 2 - Dendrograma de similaridade obtido com base nas variáveis: número de tubérculos vivos (NTV); número de tubérculos mortos (NTM); massa de tubérculos vivos (MTV) e mortos (MTM) e a relação massa total de tubérculos por MTV de *Cyperus rotundus*, aos 90/60 dias após aplicação (DAA pré/pós-emergência), da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium em cana-de-açúcar (RB 72454). Tratamentos apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 – Estimativa das médias dos grupos de tratamentos utilizados para o controle de *Cyperus rotundus* no cultivo de cana-de-açúcar (RB 72454), de observações analisadas pelo método de agrupamento hierárquico.

Época de avaliação ¹	Grupos	Tratamentos	Médias das observações (parte aérea)			% acerto do agrupamento		
			Controle	Massa seca (g)	Nº manifestações epígeas			
			--(%)--	-----(m^{-2})-----				
1 ^a	1	1-2-4-6-8-9	71,25	115,09	1.131,25	100		
	2	10	0,00	453,75	2.531,94			
2 ^a	1	1-3-5-7	80,94	9,14	386,46	100		
	2	9	90,00	42,96	1.359,72			
	3	2-4-6-8	55,31	180,59	1.113,19			
	4	10	0,00	216,53	1.966,67			
3 ^a	1	1-7	86,87	35,31	679,17	100		
	2	4-6	60,62	114,82	690,51			
	3	3-5-9	82,92	86,19	1.509,26			
	4	2-8-10	23,33	209,57	1.718,21			
			(tubérculos)					
			NTV	NTM	MV-1	MM-2	1/2	
3 ^a	1	1-6	303,62	157,75	130,03	27,97	4,65	100
	2	2-4-8	386,54	215,08	164,06	35,38	4,63	
	3	3-5-7	489,33	158,42	182,69	29,84	6,12	
	4	10	887,50	156,12	331,46	26,93	12,31	

¹ 1^a - (30/0 dias após aplicação - DAA pré/pós emergência); 2^a - (60/30 DAA pré/pós); 3^a - (90/60 DAA pré/pós). NTV: número de tubérculos vivos; NTM: número de tubérculos mortos; MV-1: massa de tubérculos vivos (g); MM-2: massa de tubérculos mortos (g); 1/2: relação entre a massa de tubérculos vivos e mortos.

Tabela 3 - Estimativas das correlações de Pearson obtidas entre as variáveis: massa total de tubérculos de *Cyperus rotundus* (MT); número de tubérculos vivos (NTV); número de mortos (MTM); massa de tubérculos vivos (MTV) e mortos (MTM), respectivamente; relações entre o número de tubérculos vivos e mortos (NV/NM) e massa total e número de tubérculos vivos (MT/NV) coletados a campo (médias dos tratamentos).

Variáveis	NTV	NTM	MTV	MTM	NV/NM	MT/NV
PT	0,98*	- 0,27	0,99*	- 0,29	0,96*	-0,60
NTV	-	-0,35	0,99*	- 0,40	0,97*	-0,69
NTM	-	-	- 0,32	0,87*	-0,51	0,16
PTV	-	-	-	- 0,35	0,97*	-0,60
PTM	-	-	-	-	-0,51	-0,31

* Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

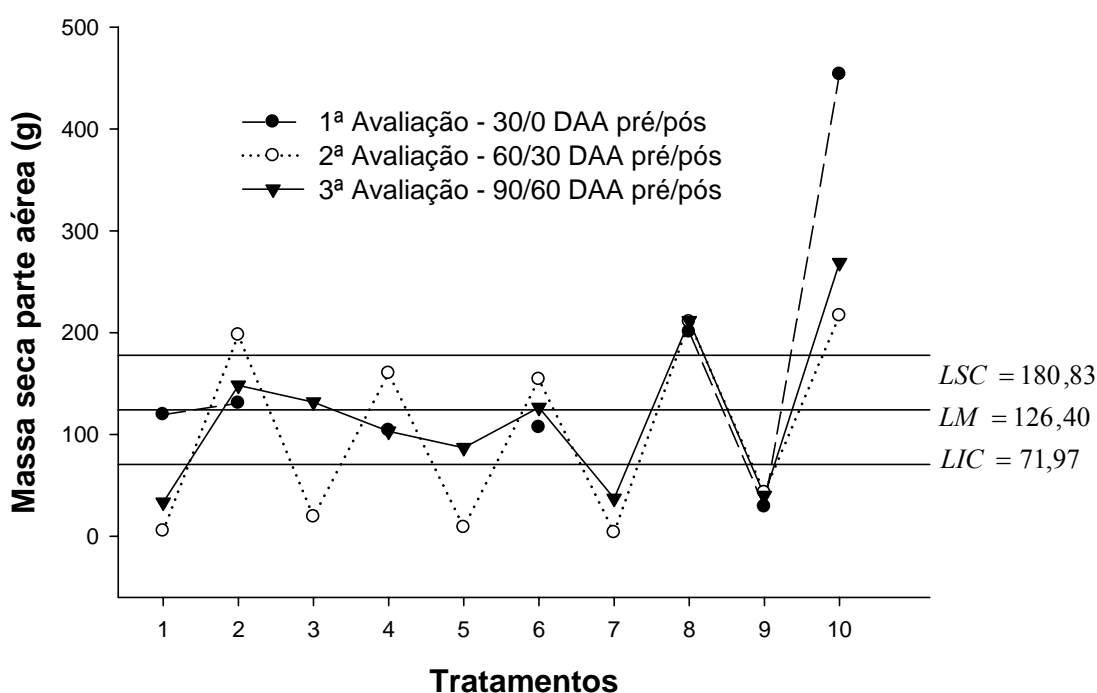


Figura 3 – Estimativa das médias de massa seca da parte de aérea de *Cyperus rotundus*, em função dos tratamentos, para as diferentes épocas de avaliação a campo, na cultura da cana-de-açúcar RB 72454, no gráfico \bar{x} de Shewhart. LSC – Limite superior de controle; LM – Linha média e LIC – Limite inferior de controle. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

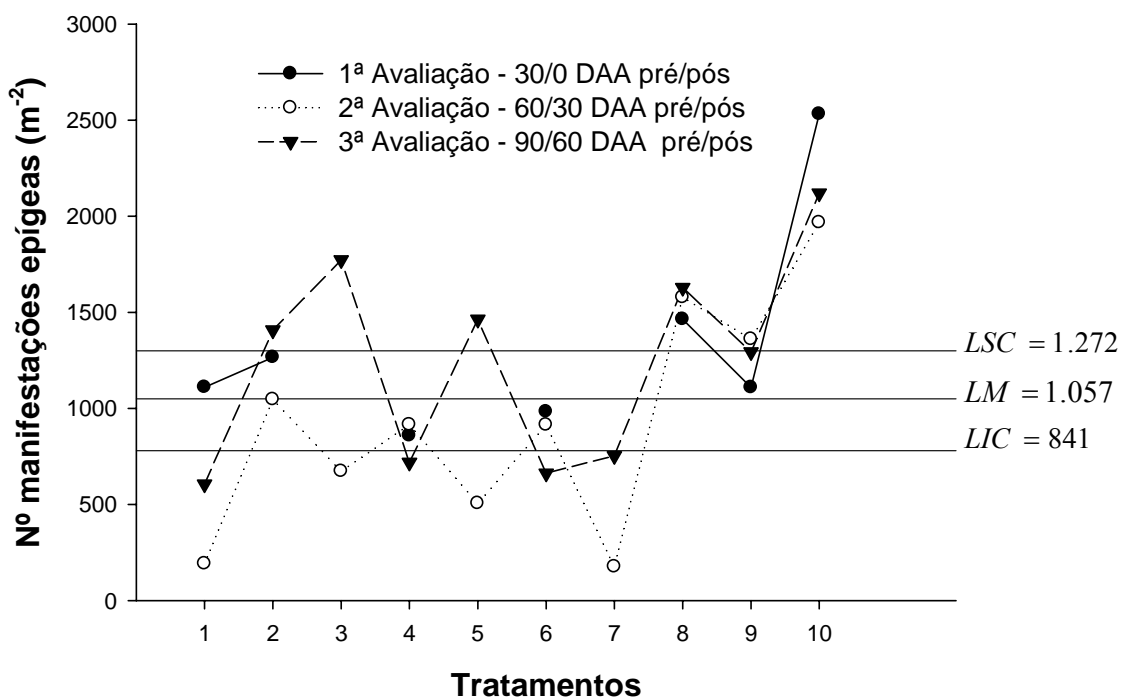


Figura 4 – Estimativa das médias do número de manifestações epigeas de *Cyperus rotundus*, em função dos tratamentos, para as diferentes épocas de avaliação em campo, na cultura da cana-de-açúcar RB 72454, no gráfico c de controle. LSC – Limite superior de controle; LM – Linha média e LIC – Limite inferior de controle. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

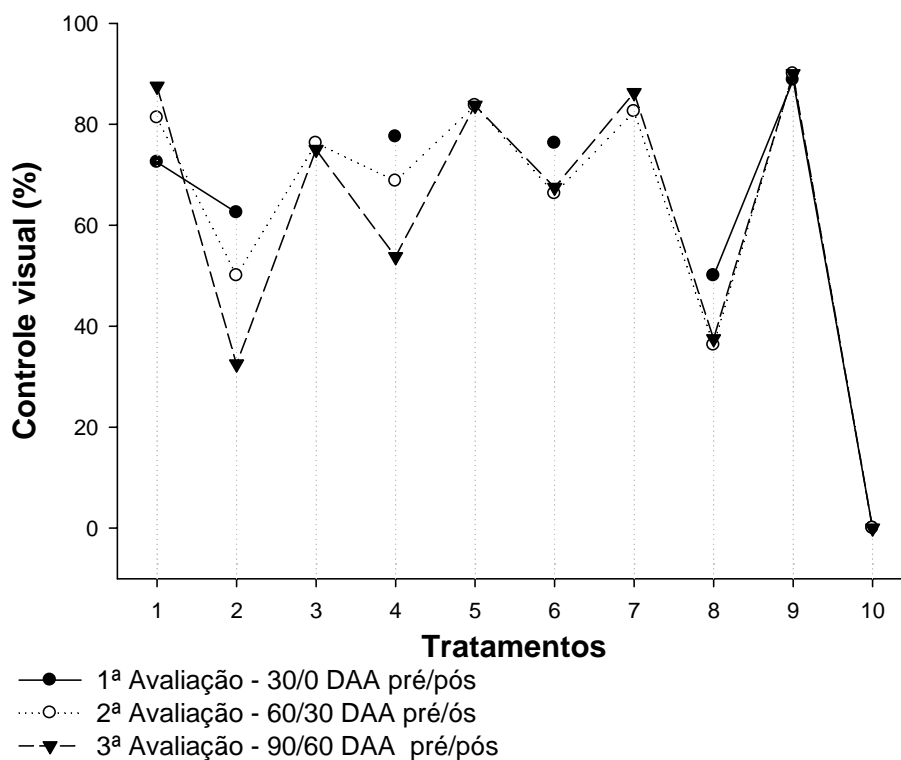


Figura 5 – Estimativa do controle visual percentual de *Cyperus rotundus* na cultura de cana-de-açúcar, RB 72454, com base na escala da ALAM, para as diferentes épocas de avaliação. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

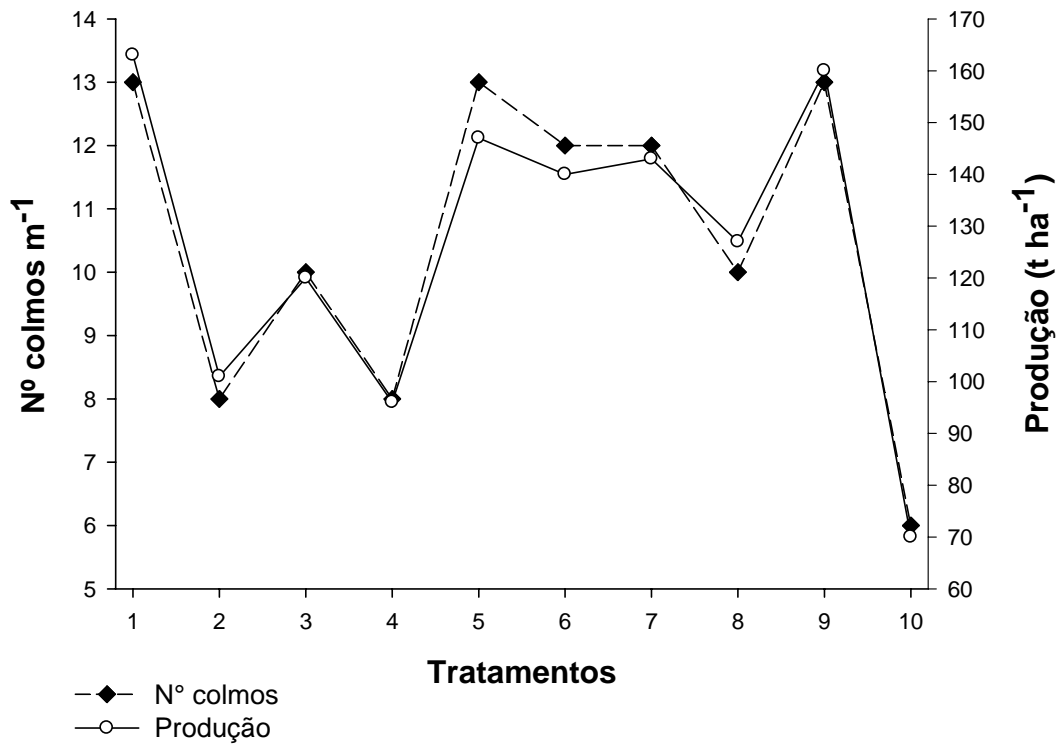


Figura 6 - Número de colmos e estimativa de produção (t ha⁻¹) de cana-de-açúcar, avaliados na colheita da variedade RB 72454, em relação aos tratamentos descritos na Tabela 1.

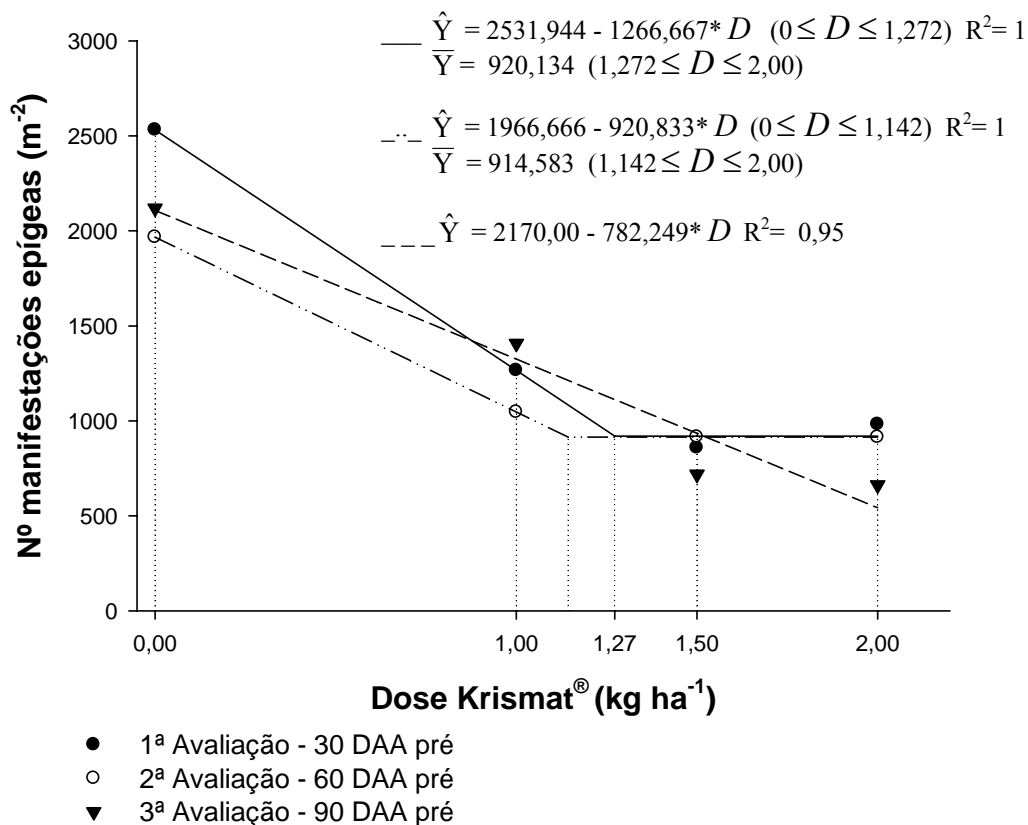


Figura 7 - Estimativa do número de manifestações epígeas de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30, 60 e 90 dias após aplicação do herbicida em pré-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat[®] (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).
 * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

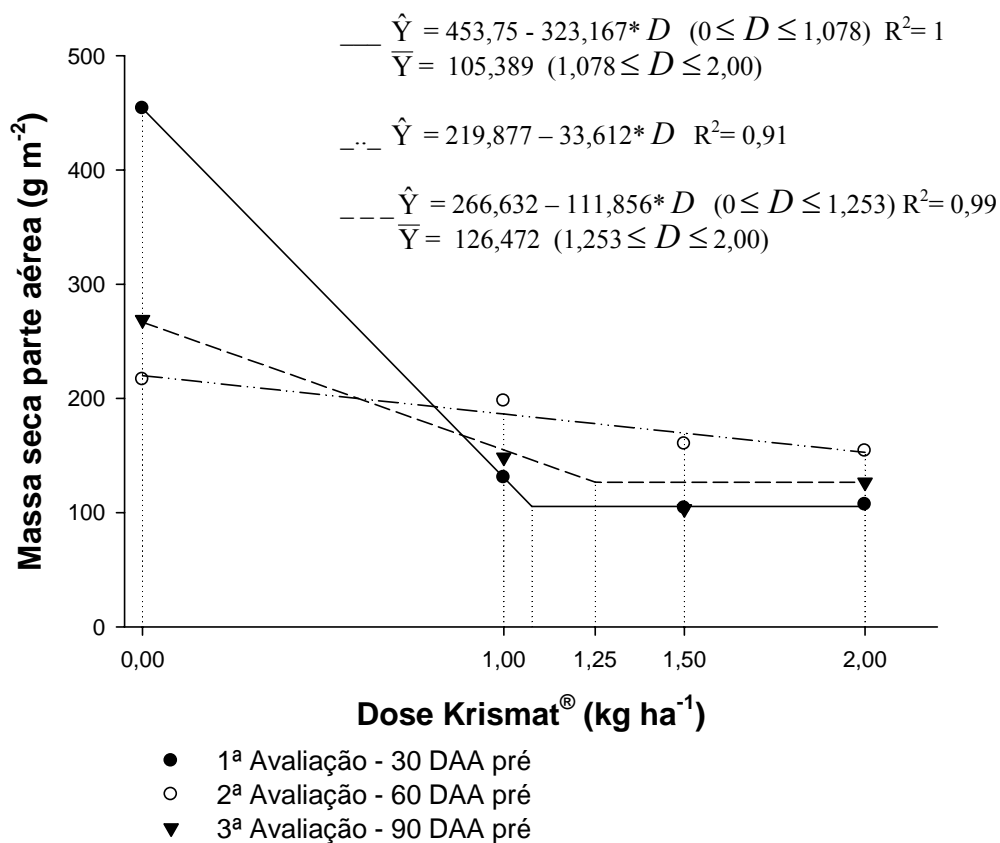


Figura 8 - Estimativas de massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30, 60 e 90 dias após aplicação do herbicida em pré-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat[®] (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).
 * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

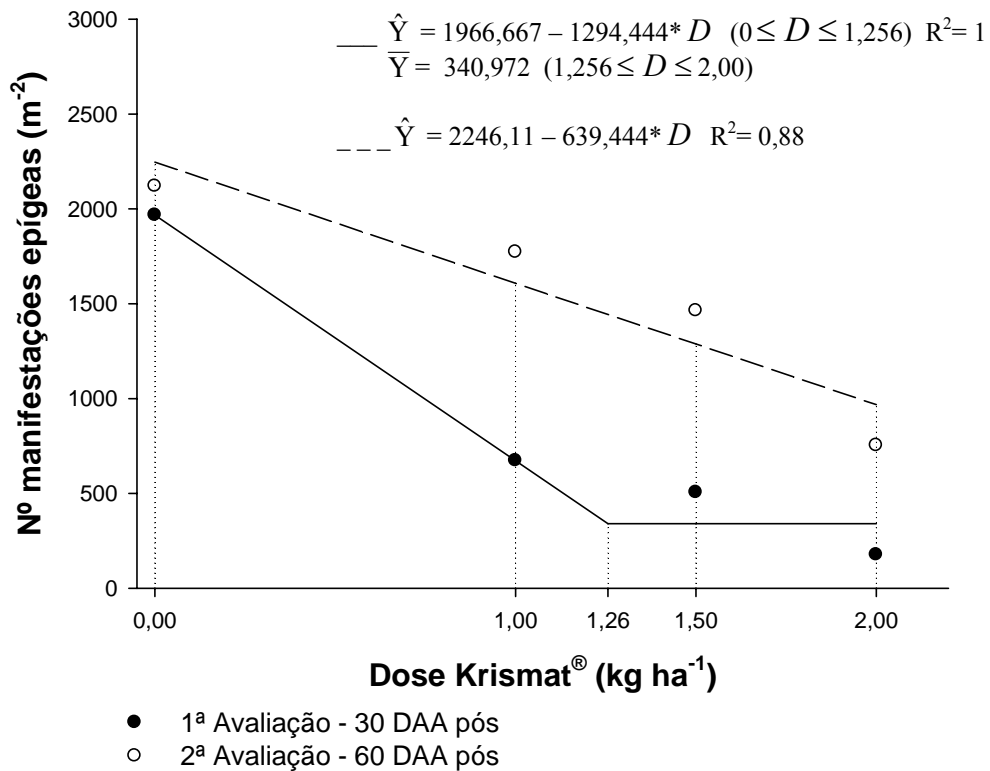


Figura 9 - Estimativas do número de manifestações epigeas de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30 e 60 dias após aplicação do herbicida em pós-emergência) em função das doses (*D*) crescentes da mistura comercial Krismat® (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).
 * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

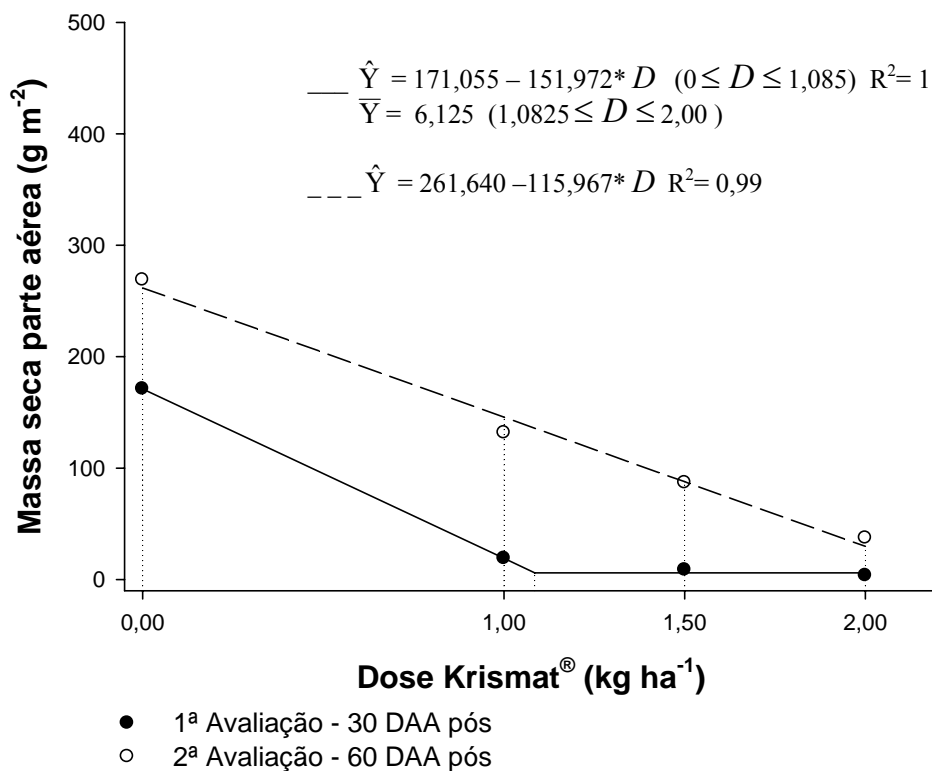


Figura 10 - Estimativas de massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30 e 60 dias após aplicação do herbicida em pós-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat[®] (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).
 * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

4. EFEITO DA MISTURA COMERCIAL AMETRYN + TRIFLOXYSULFURON-SODIUM NA ESPÉCIE *Cyperus rotundus*

RESUMO

O objetivo desse experimento foi avaliar o efeito de algumas combinações de doses (1,0; 1,5 e 2,0 kg ha⁻¹) e épocas de aplicação (pré e pós-emergência), em casa de vegetação, da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium no controle de *Cyperus rotundus*, em comparação aos tratamentos 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ pós-emergência da mesma mistura comercial, 0,9 kg ha⁻¹ de sulfentrazone em pré-emergência, além da testemunha isenta de herbicida. Verificou-se maior eficiência na redução da massa seca e número de manifestações epigeas de *C. rotundus* para os tratamentos em pós-emergência, os quais não diferiram entre as aplicações de 1,5 kg ha⁻¹, 2,0 kg ha⁻¹ ou 1,0 kg ha⁻¹ em pré + 1,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium. Entretanto, os tratamentos em pré-emergência 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial e 0,9 kg ha⁻¹ de sulfentrazone foram superiores aos demais na redução do número e massa de tubérculos vivos. Somente a dose de 2,0 kg ha⁻¹ em pré-emergência foi eficiente na redução de *C. rotundus*, principalmente para a avaliação aos 90 dias após a aplicação. Todavia, as estimativas de 1,27 e 1,04 kg ha⁻¹ em pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram suficientes para a supressão do número de manifestações epigeas e massa seca de *C. rotundus*.

Palavras-chave: Krismat[®], Boral[®], doses, épocas de aplicação, tiririca.

EFFECT OF AMETRYN + TRIFLOXYSULFUON-SODIUM COMMERCIAL MIXTURE ON *Cyperus rotundus* SPECIES

ABSTRACT

The aim of this experiment was to evaluate the effect of some doses combinations (1.0, 1.5, and 2.0 kg ha⁻¹) and periods of spraying (pre and post-emergency), of commercial mixture ametryn + trifloxysulfuron-sodium in the *Cyperus rotundus* control, in green-house conditions, in comparison with the treatments 1.0 kg ha⁻¹ pre + 1.0 kg ha⁻¹ post-emergency of the same commercial mixture, 0.9 kg ha⁻¹ of sulfentrazone in pre-emergency, besides the treatment without herbicide. Larger efficiency was verified in the reduction of dry mass and shoot number of *C. rotundus* for the treatments in post-emergency, which did not differ in the applications of 1.5 kg ha⁻¹, 2.0 kg ha⁻¹ or 1.0 kg ha⁻¹ in pre + 1.0 kg ha⁻¹ in post-emergency of ametryn + trifloxysulfuron-sodium commercial mixture. However, the treatments in pre-emergency 2.0 kg ha⁻¹ of the commercial mixture and 0.90 kg ha⁻¹ of sulfentrazone were higher than the others in the reduction of number and weight of alive tuber. Only the dose of 2.0 kg ha⁻¹ in pre-emergency was efficient in the reduction of *C. rotundus*, mainly for the evaluation 90 days after the spraying. Yet, the estimation of 1.27 and 1.04 kg ha⁻¹ of the ametryn + trifloxysulfuron-sodium mixture commercial in post-emergency were enough to control the dry mass and shoot number of *C. rotundus*.

Key words: Krismat[®], Boral[®], doses, period of application, purple nutsedge.

INTRODUÇÃO

Entre as diversas espécies daninhas que causam elevados prejuízos às culturas, *Cyperus rotundus* destaca-se pela sua ampla distribuição geográfica, elevada capacidade de propagação e dificuldade no seu controle (Rambakudzibga, 1999; Eyherabide et al., 2001).

Cyperus rotundus caracteriza-se por ser uma espécie monocotiledônea perene, de larga amplitude ecológica, sendo favorecida pela alta intensidade luminosa e elevados teores de fósforo no solo (Nemoto et al., 1995). Os tubérculos são os principais órgãos de armazenamento de reservas e de propagação dessa espécie (Fisher et al., 1998), sendo responsáveis pelo vigor e número de manifestações epígeas na área (Santos et al., 1997). A produção de bulbos basais e de tubérculos logo no início do seu ciclo (Nishimoto, 2001), também favorece a produção de grande número de rizomas e novos tubérculos durante o seu estágio vegetativo de crescimento, acelerando a sua propagação.

A habilidade dos tubérculos de permanecerem viáveis por longo período e a ocorrência de sua brotação mesmo em grandes profundidades no solo são o maior obstáculo para sua erradicação das áreas agrícolas (Nishimoto, 2001). Operações tradicionais de revolvimento dos solos também têm estimulado a sua brotação e reprodução (Jakelaitis et al., 2003).

Devido à agressividade de *C. rotundus* sobre as culturas agrícolas (Morales-Payan et al., 1997; Salgado et al., 2002), muitos métodos de controle têm sido utilizados, porém, poucos têm demonstrado eficiência na redução do número de tubérculos viáveis, os quais permanecem dormentes causando a

reinfestação da área. Segundo Nesser et al. (1998), a eliminação dessa espécie da lavoura só é possível quando os percentuais de controle alcançados pelo método utilizado forem superiores a 95%.

Na utilização do método químico de controle, embora essa espécie apresente tolerância a muitos herbicidas registrados para os cultivos agrícolas, alguns produtos apresentam ação efetiva sobre os tubérculos de *C. rotundus* (Webster & Coble, 1997). Dentre os herbicidas desenvolvidos recentemente, a mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium tem sido utilizada no Brasil para o controle de diversas espécies daninhas mono e dicotiledôneas, incluindo o seu efeito supressor sobre *C. rotundus*. Embora sua recomendação seja em pós-emergência, alguns trabalhos têm demonstrado diferenças no controle da parte aérea e no banco de tubérculos de *C. rotundus*, quando realizados em aplicações seqüenciais ou em pré e ou pós-emergência (Wehtje et al., 1997; McElroy et al., 2003). Outro aspecto destacado por Tuor & Froud-Williams (2002), é que o desenvolvimento inicial da parte aérea e do sistema radicular das plantas é importante para estabelecer a relação de competição e sobrevivência das espécies, de forma que a antecipação da aplicação em pré-emergência poderia favorecer o controle de *C. rotundus*.

Buscando maior eficiência no controle dessa espécie, o objetivo deste trabalho foi avaliar a redução do número de manifestações epígeas e de tubérculos de *C. rotundus* em função de doses e épocas de aplicação (pré e pós-emergência) da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado e conduzido em casa de vegetação, em Viçosa, MG, durante o período de dezembro/2004 a março/05. As unidades experimentais foram constituídas por vasos de polietileno preto com capacidade para 10 L de substrato (25 cm \varnothing x 27 cm de altura), os quais foram preenchidos com solo Argissolo Vermelho-Amarelo, de textura argilo arenosa, coletado na profundidade de 0 a 50 cm e previamente peneirado em malha de 2 mm. Esse solo apresentou as seguintes características: pH em H₂O de 5,0; P, K e Ca²⁺ de 0,6; 18 mg dm⁻³ e 0,1 cmol_c L⁻¹, respectivamente, matéria orgânica de 2,18 dag kg⁻¹ e CTC 6,09 cmol_c dm⁻³.

Para o plantio de *C. rotundus*, foi coletado solo em área com elevada infestação de tubérculos. Esses foram separados por peneira de 4 mm, sendo posteriormente selecionados para evitar a ocorrência de tubérculos danificados ou inviáveis. Selecionaram-se seis tubérculos para cada vaso, com biomassa total de $6,95 \pm 0,007$ g, os quais permaneceram em sacos de papel levemente umedecidos para o início da brotação. O plantio foi realizado a 3 cm de profundidade do solo.

Os tratamentos utilizados foram compostos pelas aplicações das doses em pré ou pós-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium (0; 1,0; 1,5 e 2,0 kg ha⁻¹) e do herbicida sulfentrazone em pré-emergência da espécie daninha, além da testemunha sem herbicida (Tabela 1). No total, foram nove tratamentos dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições.

A aplicação dos herbicidas em pré-emergência foi realizada logo após o plantio dos tubérculos, os quais permaneceram sem irrigação por um período mínimo de 24 horas após aplicação. Decorrido esse prazo, foram programadas três irrigações diárias, pelo sistema interno de aspersão da casa de vegetação, correspondendo a 3,70 mm de lâmina de água por dia. As aplicações em pós-emergência ocorreram 30 dias após aplicação em pré-emergência, quando as manifestações epígeas de *C. rotundus* encontravam-se com cerca de 30 cm de altura, anterior ao estágio de pré-florescimento. No momento da aplicação em pré-emergência, o solo encontrava-se com cerca de 40% da sua capacidade de campo.

Os efeitos dos tratamentos sobre *C. rotundus* foram avaliados em intervalos de 30 dias após as aplicações em pré e pós-emergência (DAA pré/pós) dos herbicidas, correspondendo, respectivamente, aos 30/0, 60/30 e 90/60 DAA pré/pós. Avaliou-se o percentual de controle em relação à testemunha sem herbicida, utilizando-se a escala visual da ALAM (1974). Determinaram-se ainda, o número de manifestações epígeas de *C. rotundus*, sendo estas cortadas e levadas ao laboratório para determinação da massa seca, permanecendo em estufa de ventilação forçada por 72 horas, 70 °C. Para avaliação do banco de tubérculos no solo, ao término do experimento, o qual correspondeu aos 90/60 DAA, determinou-se o número de tubérculos vivos em cada vaso. Esses foram separados das demais estruturas vegetativas subterrâneas e para posterior quantificação da sua massa fresca.

As análises estatísticas foram realizadas, separadamente, nas aplicações de 30/0, 60/30 e 90/60 DAA pré/pós. Para a verificação dos graus de similaridades dos tratamentos, foram realizados agrupamentos hierárquicos pelo método de ligação média e com base na distância Euclidiana, em função de características da parte aérea ou radicular de *Cyperus rotundus*. Para verificação dos graus de acertos dos agrupamentos realizados, foi utilizada a análise discriminante. Além disso, foram construídos gráficos de controle \bar{X} e c de Shewhart no sistema 3σ . A avaliação da relação das características avaliadas em função das doses em pré e pós-emergência foi realizada por análise de regressão, sendo o modelo escolhido pela simplicidade e ajuste conforme o significado biológico, a 5% de probabilidade pelo teste t .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pelas análises de agrupamento mostram que aos 30/0 DAA pré/pós, o melhor efeito no controle percentual visual de *C. rotundus*, massa seca (MS) e número de manifestações epígeas (NME) foi obtido pelo grupo 3, formado pelos tratamentos 6 e 8, correspondendo, respectivamente, à aplicação de $2,0 \text{ kg ha}^{-1}$ da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium (Krismat[®]) e $0,90 \text{ kg ha}^{-1}$ de sulfentrazone (Figura 1-A e Tabela 2). O baixo percentual de semelhança (25,67%) observado para esse grupo, em relação aos demais tratamentos, decorre do maior número de manifestações epígeas (22,2 plantas) verificadas aos 30 DAP para o herbicida sulfentrazone. Em estudo realizado por Alves et al. (2004), também foi constatado aumento no número de

manifestações epígeas de *C. rotundus* com a aplicação de 0,80 kg ha⁻¹ desse herbicida, o qual foi atribuído à sorção desse composto aos solos com elevado conteúdo de óxidos de Fe. Embora a sorção possa reduzir a sua eficiência, o efeito residual longo de sulfentrazone, juntamente a sua lenta dessorção, poderiam exercer ação prolongada sobre a espécie daninha. Além deste, outros dois grupos foram formados, com destaque ao grupo 2, representado pelo tratamento sem herbicida (tratamento 9), que apresentou os piores resultados (Tabela 2).

Na avaliação realizada aos 60/30 DAA pré/pós (Figura 1-B), resultados satisfatórios de controle foram obtidos para o grupo 1, formado pelos tratamentos 1, 6 e 8 (Tabela 1), apresentando reduções de 86,72% de MS e 69,01% no NME, em relação ao grupo 3 (Tabela 2). Já aos 90/60 DAA pré/pós (Figura 1-C), percentuais elevados de controle foram obtidos pelos os grupos 1 e 2. A maior eficiência no controle obtida pelo o grupo 1, formado pelos tratamentos 1, 5 e 7 (Tabela 1), que foi superior a 99%. O mesmo apresentou, ainda, redução de 99,72% de MS e de 97,81% para o NME em relação ao grupo 3 (tratamentos 2, 4 e 9). Controles superiores a 97% foram observados por Gravena et al. (2004), com o uso da mistura comercial Krismat[®] sobre *Senna obtusifolia* e três espécies de *Ipomoea*. Controle de 84,8% também foi constatado por Durigan et al. (2005), com 1,5 kg ha⁻¹ de ametryn + trifloxysulfuron-sodium em pós-emergência. O grupo 3, formado pela testemunha sem herbicida além dos tratamentos 2 e 4, correspondente a 1,0 e 1,5 kg ha⁻¹ dessa mistura comercial apresentaram efeito

similar sobre *C. rotundus* com 81,9% de semelhança entre si, com base nas variáveis avaliadas (Figura 1-C).

O melhor efeito sobre os tubérculos foi verificado pelo grupo 2, formado pelos tratamentos 6 e 8, correspondendo, respectivamente a aplicação de 2,0 kg ha⁻¹ da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium e 0,90 kg ha⁻¹ de sulfentrazone (Figura 2 e Tabela 2). As reduções na massa e número de tubérculos vivos em relação ao grupo 3 (tratamentos 2, 4 e 9 – Tabela 1), foram de 79,40 e 78,09%, respectivamente (Tabela 2). Observa-se que, embora os tratamentos 1, 5 e 7 (Tabela 1) tenham sido superiores na redução da MS (Tabela 2 e Figura 3) e no NME (Tabela 2 e Figura 4) de *C. rotundus* em relação aos demais grupos, a sua eficiência foi menor sobre a redução de tubérculos. A baixa translocação de trifloxysulfuron-sodium para os tubérculos, constatada por Troxler et al. (2003), na aplicação em pós-emergência, poderia justificar esse comportamento. Efeito semelhante também foi verificado por McElroy et al. (2003), os quais constataram reduções superiores a 70% na massa de tubérculos nas aplicações em pré-emergência de trifloxysulfuron-sodium, em comparação a 43% para as realizadas em pós-emergência.

Para as observações de MS, verifica-se maior efeito para as aplicações em pós-emergência da mistura comercial Krismat[®], principalmente para a avaliação aos 60/30 DAA pré/pós (Figura 3). Os tratamentos em pré-emergência, com exceção da dose de 2,0 kg ha⁻¹ de ametryn + trifloxysulfuron-sodium (tratamento 6) e 0,90 kg ha⁻¹ de sulfentrazone (tratamento 8), foram os que apresentaram os piores efeitos sobre a MS de *C. rotundus*.

Comportamento similar foi verificado para o NME (Figura 4). Entretanto, para a última avaliação, realizada aos 90/60 DAA pré/pós, apenas os tratamentos (1) 1,0 kg ha⁻¹ pré + 1,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência, (5) 1,5 kg ha⁻¹ pós-emergência e (7) 2,0 kg ha⁻¹ em pós-emergência de ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram eficientes para redução do NME, ficando abaixo do limite inferior de controle (LIC) de 2,9.

Os percentuais de controle visual de *C. rotundus* em cada tratamento (Figura 5) confirmam os grupos apresentados nas Figura 1-A, B, e C. Verifica-se, novamente, maior eficiência dos tratamentos 1, 5 e 7 (Tabela 1), principalmente para a última avaliação aos 90/60 DAA pré/pós.

Nas avaliações das doses, em pré-emergência da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, verificou-se resposta de 2,0 kg ha⁻¹ tanto para NME (Figura 6) como sobre MS (Figura 7), com ação satisfatória na redução destas variáveis. Observou-se efeito em todo o período avaliado (30, 60 e 90 DAA pré), sendo necessário 2,0 kg ha⁻¹ para manutenção do controle sobre *C. rotundus*. Entretanto, nas aplicações em pós-emergência de ametryn + trifloxysulfuron-sodium, as doses estimadas de 1,26 kg ha⁻¹ e 1,04 kg ha⁻¹ foram eficientes para redução do NME e MS de *C. rotundus*, respectivamente, mesmo aos 60 dias após aplicação (Figuras 8 e 9).

Na comparação entre as épocas de aplicação da mistura comercial Krismat[®], observou-se maior eficiência no controle de *C. rotundus* para aplicações em pós-emergência, com as menores médias verificadas para MS e NME. Embora (Vivian et al., 2006) tenham verificado maior redução no NME de

C. rotundus em campo, para as aplicações em pré-emergência dessa mistura comercial, as irrigações diárias realizadas em casa de vegetação ($3,7 \text{ mm dia}^{-1}$) podem ter reduzido a eficiência nas menores doses, principalmente pelo aumento na degradação do produto. A hidrólise química, geralmente sob temperaturas elevadas, é o principal processo de degradação do trifloxysulfuron-sodium, o que pode ter favorecido a redução da sua eficiência nas aplicações diretamente no solo. Outro fator a ser considerado é a baixa sorção de ametryn no solo, já verificada por Prata et al. (2001), o que pode proporcionar perdas por lixiviação desse herbicida em mananciais hídricos e sedimentos (Rand et al., 2004).

Em suma, os efeitos dos tratamentos 1 ($1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ pré + $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ em pós-emergência), 5 ($1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ pós) e 7 ($2,0 \text{ kg ha}^{-1}$ pós) da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram satisfatórios na redução de *C. rotundus*, demonstrando excelente controle dessa espécie. Entretanto, a utilização de doses menores em pré-emergência não demonstrou eficiência para o controle da espécie daninha. O uso de $2,0 \text{ kg ha}^{-1}$ em pré-emergência da mistura comercial Krismat e $0,90 \text{ kg ha}^{-1}$ pré de sulfentrazone foram as melhores alternativas na redução do banco de tubérculos de *C. rotundus*, com controle satisfatório também para MS e NME. Observa-se, que a adoção de medidas de controle dessa espécie daninha deve considerar, além da eficiência do controle químico, outros fatores que incluam o nível de incidência de *C. rotundus*, as características de solo e condições climáticas predominantes no local, para melhor manejo desta espécie infestante.

LITERATURA CITADA

ALAM – Asociación Latinoamericana de Malezas. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas. **ALAM**, v. 1, p.35-38, 1974.

ALVES, P. L. C. A. et al. Soil attributes and the efficiency of sulfentrazone on control of purple nutsedge (*Cyperus rotundus*). **Scientia Agrícola**, v. 61, n. 3, p. 31-325, 2004.

DURIGAN, J. C. et al. Densidades e manejo químico da tiririca na produtividade de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 463-469, 2005.

EYHERABIDE, J. J. et al. Yellow and purple nutsedges survey in the southeastern Buenos Aires Province, Argentina. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 36, n.1, p. 205-209, 2001.

FISHER, A. et al. Influence of senescence and of carbohydrate levels on the pattern of leaf proteases in purple nutsedge (*Cyperus rotundus*). **Physiol. Plant.**, n. 102, p. 385-395, 1998.

GRAVENA, R. et al. Controle de plantas daninhas através da palha de cana-de-açúcar associada à mistura dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium + ametryn. **Planta Daninha**, v. 22, n. 3, p. 419-427, 2004.

JAKELAITIS, A. et al. Efeitos de sistemas de manejo sobre a população de tiririca. **Planta Daninha**, v. 21, n. 1, p. 89-95, 2003.

McELROY J. S. et al. Selective exposure of yellow (*Cyperus esculentus*) and purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) to postemergence treatments of CGA-362622, imazaquin, and MSMA. **Weed Technology**, v. 17, p. 554-559, 2003.

- MORALES-PAYAN, J. P. et al. Effects of Purple Nutsedge (*Cyperus rotundus*) on tomato (*Lycopersicon esculentum*) and bell pepper (*Capsicum annuum*) vegetative growth and fruit yield. **Weed Technology**, v. 11, p. 672-676, 1997.
- SANTOS, B. M. et al. Effects of shading on the growth of nutsedges (*Cyperus* spp.). **Weed Science**, v. 45, p. 670-673, 1997.
- NEMOTO, M. C. M. et al. Comportamento da tiririca (*Cyperus rotundus*) sob diferentes níveis de adubação fosfatada e de sombreamento. **Planta Daninha**, v. 13, n. 1, p. 5055, 1995.
- NESSER, C. et al. A mechanistic model of purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) population dynamics. **Weed Science**, v. 46, p. 673-681, 1998.
- NISHIMOTO, R. K. Purple nutsedge tuber sprouting. **Weed Biology and Management**, v. 1, p. 203-208, 2001.
- PRATA F. et al. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com a aplicação de vinhaça. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.
- RAMBAKUDZIBGA, A. M. Aspects of the growth and development of *Cyperus rotundus* under arable crop canopies: implications for integrated control. **Weed Research**, v. 39, p. 507-514, 1999.
- RAND, G. M. et al. Sediment toxicity in the St. Lucie river watershed and everglades agricultural area. **Ecotoxicology**, v. 13, p. 261-274, 2004.
- SALGADO, T. P. et al. Efeito da densidade de tubérculos de tiririca (*Cyperus rotundus*) sobre o crescimento inicial de plantas de algodão. **Planta Daninha**, v. 20, n. 3, p. 405-411, 2002.

- TROXLER, S. E. et al. Absorption, translocation, and metabolism of foliar-applied CGA-362622 in purple and yellow nutsedge (*Cyperus rotundus* and *C. esculentus*) **Weed Science**, v. 51, p. 94-101, 2003.
- TUOR, F. A. & FROUD-WILLIAMS, R. J. Influence of nitrogen on competition between purple nutsedge, maize and soybean. **International J. of Pest. Management**, v. 48, n. 1, p. 73-79, 2002.
- VIVIAN, R. et al. Manejo químico de *Cyperus rotundus* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, XX 2006, XXX (*IN PRESS*).
- WEBSTER, T. M. COBLE, H. D. Purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) management in corn (*Zea mays*) and cotton (*Gossypium hirsutum*) rotations. **Weed Technology**, v. 11, p. 543-548, 1997.
- WEHTJE, G. R. et al. Response of purple (*Cyperus rotundus*) and yellow nutsedges (*C. esculentus*) to selective placement of sulfentrazone. **Weed Science**, v. 45, p. 382-387, 1997.

Tabela 1 – Doses dos herbicidas em pré e pós-emergência, utilizados no controle químico de *Cyperus rotundus*, cultivada em vasos e mantida em casa de vegetação.

Tratamentos	Doses aplicadas ¹	
	Pré-emergência	Pós-emergência
1 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium ²	1,0	1,0
2 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	1,0	-
3 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	1,0
4 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	1,5	-
5 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	1,5
6 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	2,0	-
7 - Ametryn + Trifloxysulfuron-sodium	-	2,0
8 - Sulfentrazone ³	1,8	-
9 - Testemunha sem herbicida	-	-

¹ Dose expressa em kg do produto comercial ha⁻¹ – volume de calda 200 L ha⁻¹.

² Mistura comercial Krismat[®], contendo 731,5 g de ametryn + 18,5 g de trifloxysulfuron-sodium por kg.

³ Produto comercial Boral[®] 500-SC.

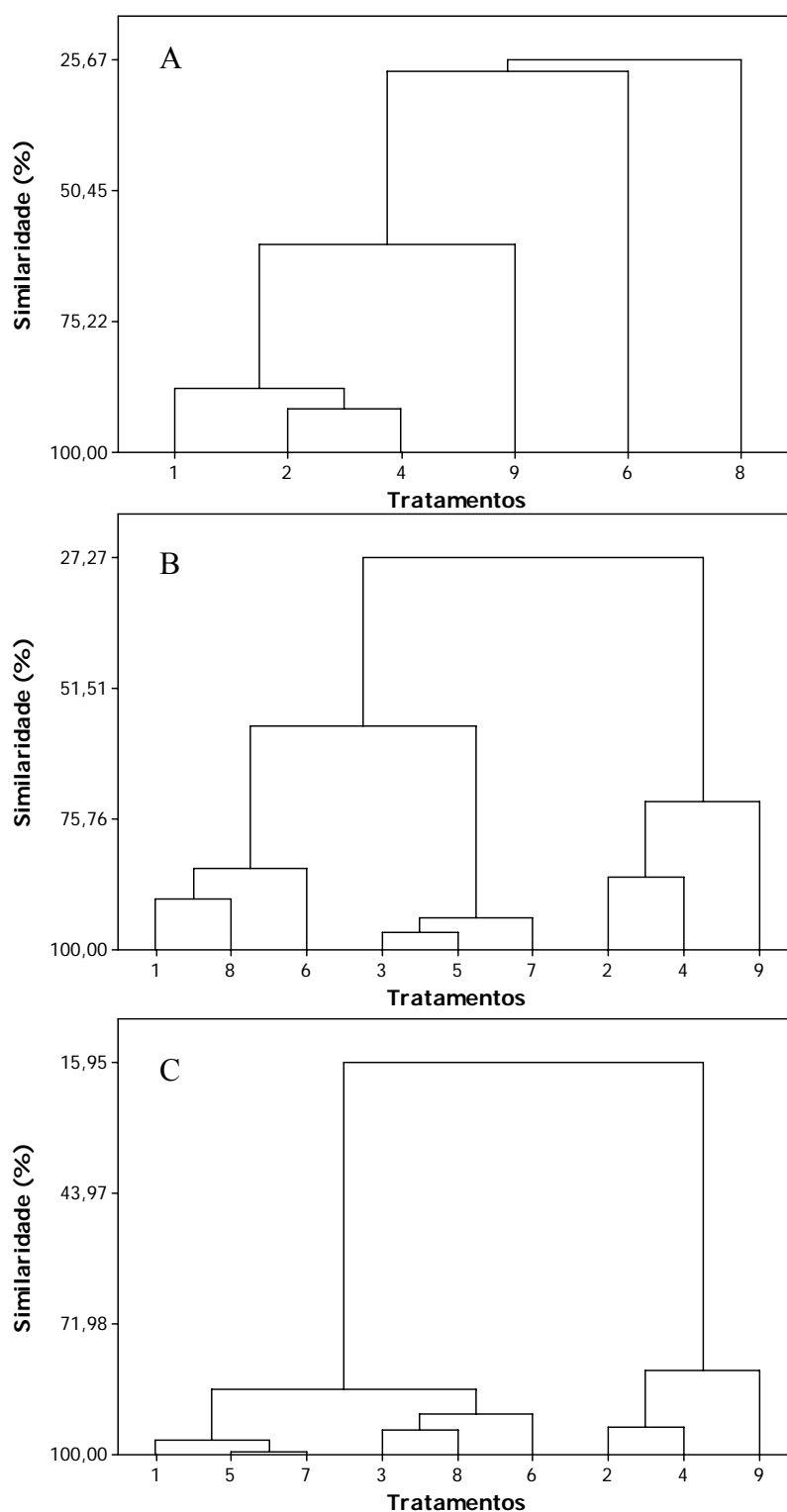


Figura 1 - Dendrogramas de similaridade obtidos com base nas variáveis: controle percentual, número de manifestações epígeas e massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus* cultivada em vasos em casa de vegetação, aos 30/0 (A), 60/30 (B) e 90/60 (C) dias após aplicação (DAA pré/pós-emergência), da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium (krismat[®]). Tratamentos apresentados na Tabela 1.

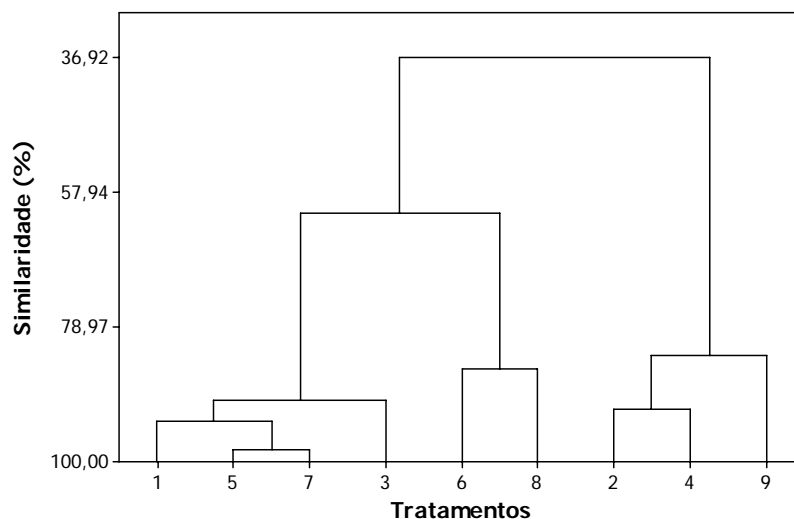


Figura 2 - Dendrograma de similaridade obtido com base nas variáveis: número de tubérculos vivos (NTV) e massa de tubérculos vivos (MTV) de *Cyperus rotundus* cultivada em vasos em casa de vegetação, aos 90/60 dias após aplicação (DAA pré/pós-emergência) da mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium (krismat[®]). Tratamentos apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 – Estimativas das médias dos grupos de tratamentos utilizados para o controle de *Cyperus rotundus* cultivada em vasos, mantidos em casa de vegetação, para as observações analisadas pelo método de agrupamento hierárquico.

Épocas de avaliação ¹	Grupos	Tratamentos	Média das observações (parte aérea)			% acerto do agrupamento
			Controle	Massa seca (g)	NME	
			---(%)---	-----(vaso ⁻¹)-----		
1 ^a	1	1-2-4	41,25	13,27	12,00	100
	2	9	0,00	16,3	17,75	
	3	6-8	88,12	2,45	12,75	
2 ^a	1	1-8-6	82,08	1,97	6,92	100
	2	3-5-7	72,08	3,10	21,25	
	3	2-4-9	7,50	14,84	22,33	
3 ^a	1	1-5-7	99,42	0,02	0,67	100
	2	3-8-6	89,00	1,00	6,17	
	3	2-4-9	6,25	7,07	30,58	
(tubérculos)						
			NTV	MTV		
3 ^a	1	1-3-5-7	50,81	20,94	100	
	2	6-8	18,62	8,51		
	3	2-4-9	85,00	41,30		

¹ 1^a - (30/0 dias após aplicação - DAA pré/pós emergência); 2^a - (60/30 DAA pré/pós); 3^a - (90/60 DAA pré/pós). NME: número de manifestações epigeas; NTV: número de tubérculos vivos; MTV: massa de tubérculos vivos (g).

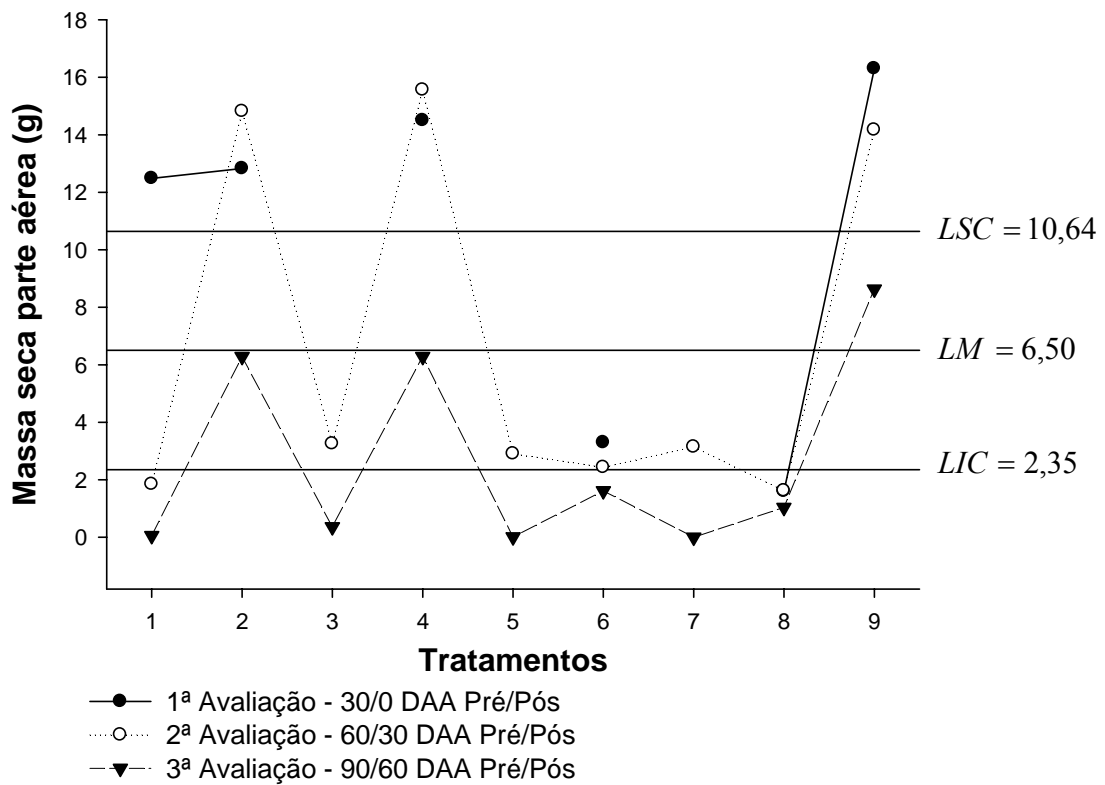


Figura 3 – Estimativas das Médias de massa seca da parte de aérea de *Cyperus rotundus*, em função dos tratamentos, para as diferentes épocas de avaliação em casa de vegetação, no gráfico \bar{x} de Shewhart. LSC – Limite superior de controle; LM – Linha média; LIC – Limite inferior de controle. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

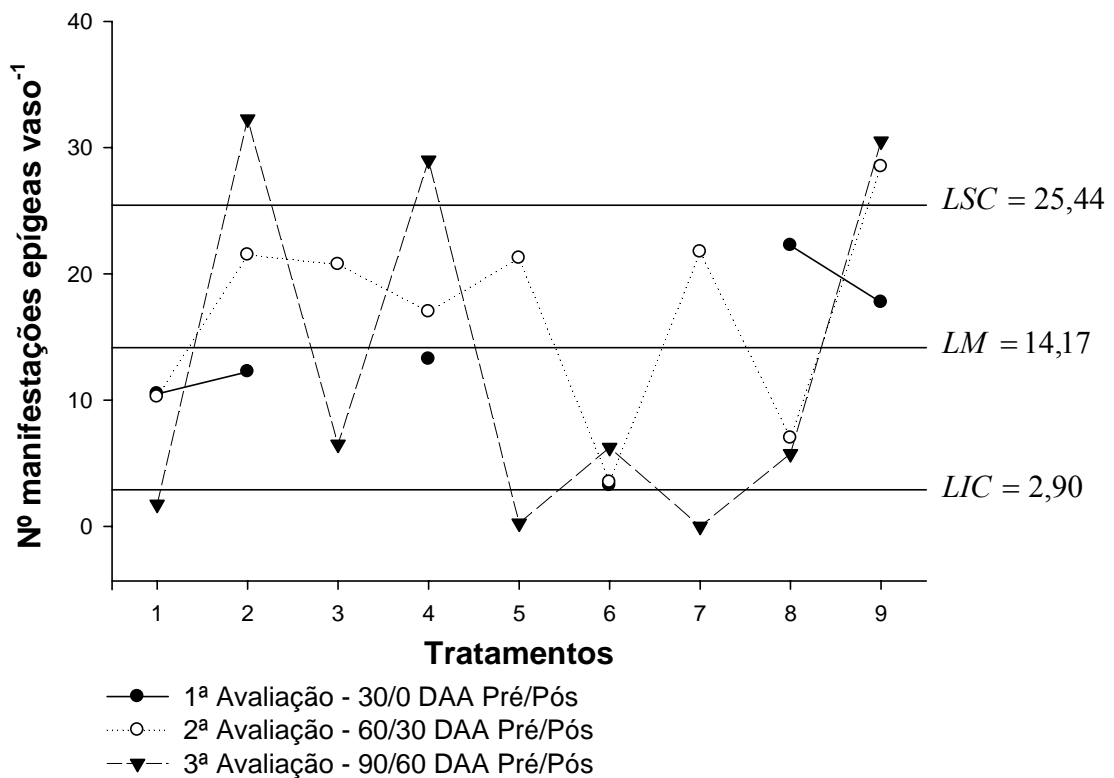


Figura 4 – Estimativas das médias do número de manifestações epígeas de *Cyperus rotundus*, em função dos tratamentos, para as diferentes épocas de avaliação em casa de vegetação, no gráfico *c* de controle. LSC – Limite superior de controle; LM – Linha média; LIC – Limite inferior de controle. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

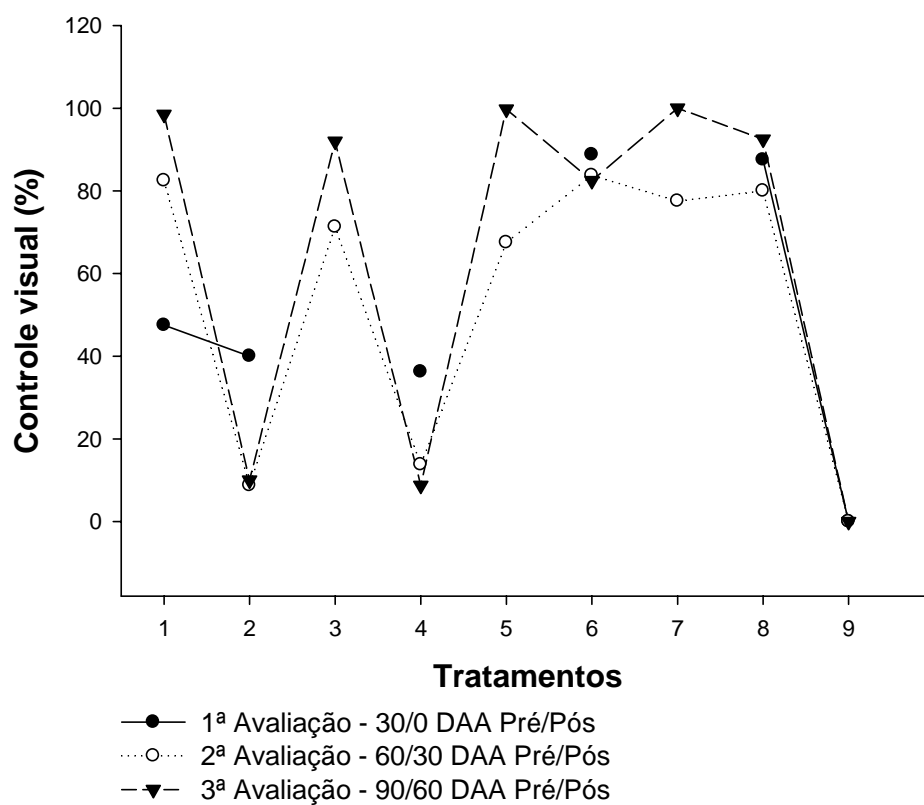


Figura 5 - Controle percentual visual de *Cyperus rotundus* cultivada em vasos e mantida em casa de vegetação, com base na escala da ALAM, para as diferentes épocas de avaliação. Tratamentos apresentados na Tabela 1.

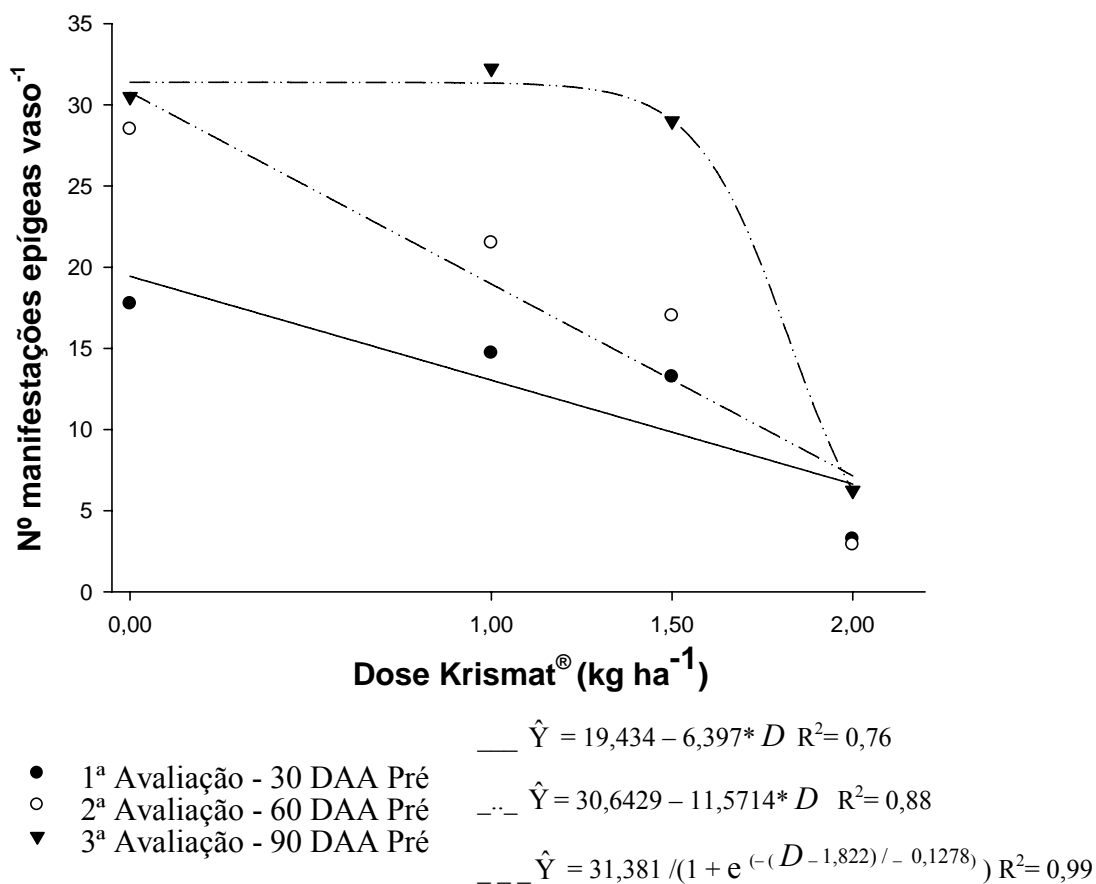


Figura 6 - Estimativas do número de manifestações epígeas de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30, 60 e 90 dias após aplicação do herbicida em pré-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat® (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).
 * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

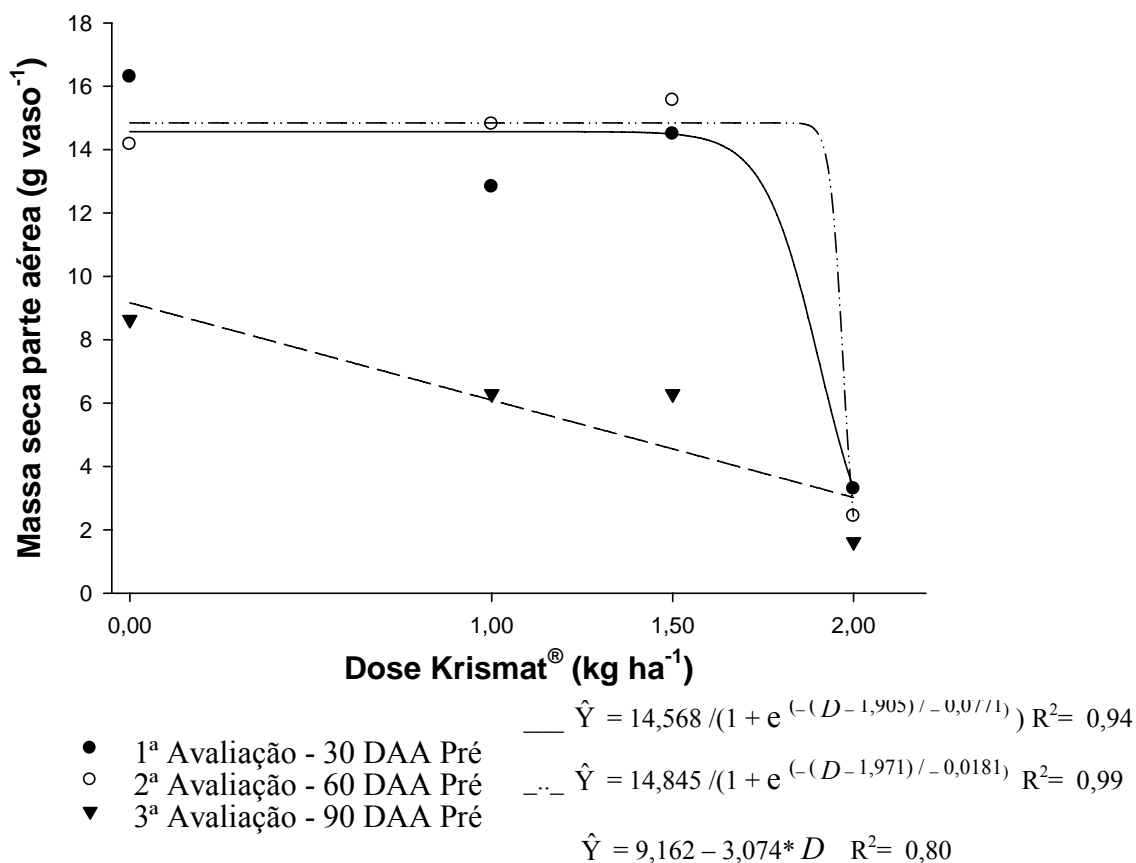


Figura 7 - Estimativas de massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30, 60 e 90 dias após aplicação do herbicida em pré-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat[®] (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium). * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

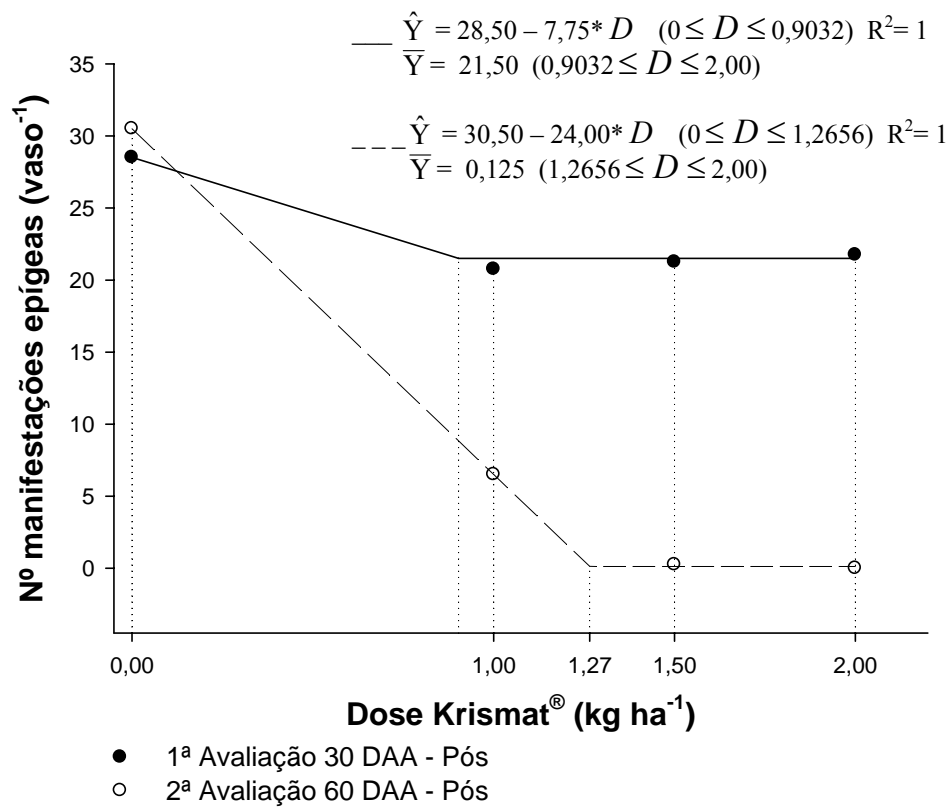


Figura 8 - Estimativas do número de manifestações epígeas de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30 e 60 dias após aplicação do herbicida em pós-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat® (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium). * Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

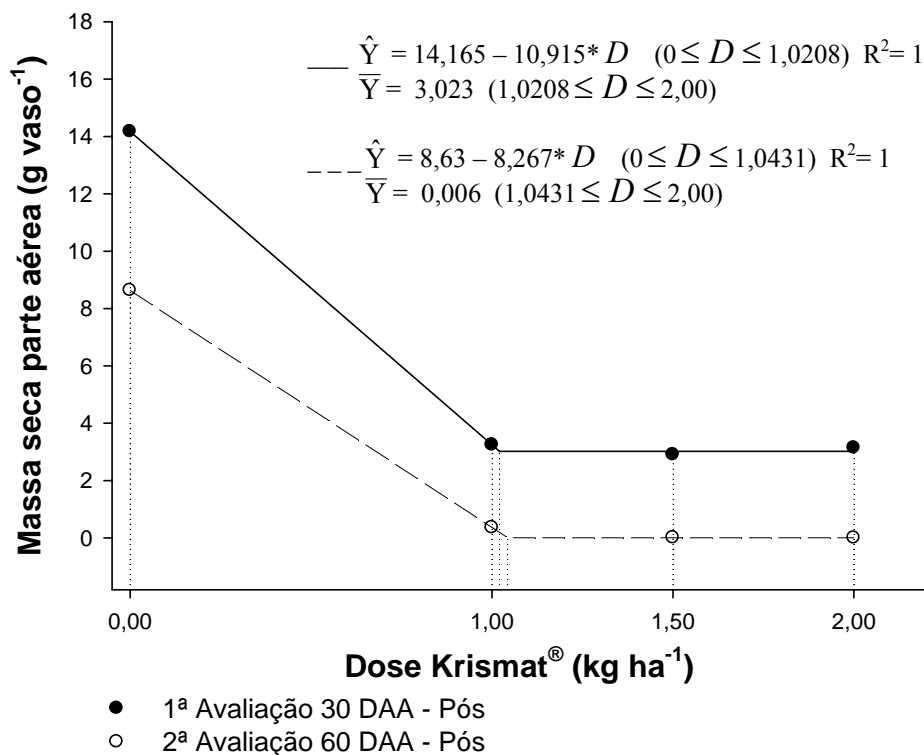


Figura 9 - Estimativas de massa seca da parte aérea de *Cyperus rotundus*, para as diferentes épocas de amostragem (30 e 60 dias após aplicação do herbicida em pós-emergência) em função das doses (D) crescentes da mistura comercial Krismat® (73,15 % de ametryn + 1,85% de trifloxysulfuron-sodium).

* Significativo pelo teste t ($P < 0,05$).

5. ESTUDOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E AMETRYN EM SOLOS BRASILEIROS

RESUMO

O estudo objetivou avaliar os coeficientes adsorptivos e dessorptivos de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em seis solos brasileiros, com intuito de prever o comportamento e o potencial de movimentação desses herbicidas nos solos. Utilizou-se o método “Batch slurry”, conduzido em condições controladas de laboratório. Para isso, 10,0 mL das soluções em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , contendo 0; 5; 10; 25; 50 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn e 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de trifloxysulfuron-sodium, foram adicionadas em frascos com 2,0 g solo, permanecendo sob agitação orbital até atingir o tempo de equilíbrio. Após centrifugação e filtração, a concentração do sobrenadante foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector UV a 245 nm. A dessorção foi avaliada para a maior dosagem utilizada de cada composto. O solo Latossolo Vermelho distroférrico - LVdf (Sete Lagoas) apresentou o maior coeficiente de adsorção (K_f) para ambos herbicidas, sendo o mesmo atribuído ao seu elevado teor de matéria orgânica (MO). A ordem crescente de adsorção nos solos diferiu da constatada para dessorção, pressupondo-se heterogeneidade nos mecanismos adsorptivos envolvidos. Verificou-se correlação positiva do K_f de ametryn com MO (0,81), percentual de argila (ARG) (0,80) e CTC (0,75) dos solos, sendo a MO identificada como o principal contribuinte na sua adsorção. Entretanto, o K_f de trifloxysulfuron-sodium apresentou apenas pequena correlação com ARG (0,48) e MO (0,28), sendo sua adsorção dependente,

possivelmente, do teor de óxidos de Fe e Al presentes no solo. Baixos índices H de *histerese* foram verificados para ametryn em relação a trifloxysulfuron-sodium, representando maior potencial de dessorção e, conseqüentemente, risco de lixiviação desse herbicida no perfil dos solos estudados.

Palavras-chave: herbicidas, sorção, isothermas de Freundlich, lixiviação.

SORPTION-DESORPTION STUDY OF TRIFLOXYSULFURON-SODIUM AND AMETRYN IN BRAZILIANS SOILS.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the adsorption and desorption coefficients of ametryn and trifloxysulfuron-sodium in six Brazilian soils, intending to foresee the behavior and movement potential of these herbicides in the soils. The “Batch slurry” method was used in controlled laboratory conditions. For so, 10.0 mL of the solutions in CaCl_2 0.01 mol L^{-1} , containing 0, 5, 10, 25, 50 and $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ of ametryn and 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 and $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ of trifloxysulfuron-sodium, were added to flasks containing 2.0 g soil, staying under orbital agitation until reaching the time of balance. After centrifugation and filtration, the supernatant concentration was quantified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), with 245 nm UV detector. The desorption was evaluated considering the highest dosage of each compound. The Rhodic Hapludox soil (Sete Lagoas) presented the highest coefficient of adsorption (Kf) for both herbicides, due to its high amount of organic matter (OM). The ascending order of adsorption in the soils differed from the

desorption, presupposing heterogeneity in the adsorption mechanisms involved. Positive correlation of ametryn Kf was verified with OM (0.81), clay percentage (ARG) (0.80) and CTC (0.75) of the soils, while the OM was the main contributor in its adsorption. However, Kf of trifloxysulfuron-sodium presented only a small correlation with ARG (0.48) and OM (0.28), as its adsorption was dependent, possibly, of oxides of Fe and Al. Low *hysteresis* index H was verified for ametryn in relation to trifloxysulfuron-sodium, representing higher desorption potential and, consequently, leaching risk for that herbicide in the soils profile.

Key words: Herbicides, sorption, Freundlich isotherms, leaching.

INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção e dessorção são determinantes no destino e movimento de herbicidas no solo (Ahmad et al., 2001; Selim & Zhu, 2005), sendo que a compreensão desses permite avaliar a eficiência e o potencial de contaminação do ambiente por estes compostos (Lavorenti, 1999; Hinz, 2001). Entretanto, a dinâmica desses processos depende além das propriedades dos solos, das características dos compostos estudados. Estas incluem, entre outras, a estrutura e tamanho molecular, a distribuição e configuração, a polaridade, a distribuição de cargas e a natureza ácido-base dos herbicidas.

Geralmente, em solos que apresentam altos teores de argila, de matéria orgânica ou ambos, verifica-se maior adsorção e persistência de herbicidas, seguido por baixos índices de dessorção, lixiviação e degradação destes (Li et al., 2003; Hager & Nordby, 2004; Si et al., 2005). Porém, estudos mais amplos têm

demonstrado que os mecanismos que governam os processos de retenção de herbicidas ocorrem de forma distinta para cada solo e seu ecossistema, e que a heterogeneidade desse meio dificulta a previsão de comportamento desses compostos (Pusino, 1993; Pusino et al., 2004). Assim, enquanto muitos estudos avaliam, separadamente, frações orgânicas e minerais dos solos, com objetivo de esclarecer os mecanismos envolvidos na retenção de herbicidas, poucos esforços visam prever o seu comportamento em relação ao solo como um todo, principalmente em solos brasileiros intemperizados (Racke, 1996; Oliveira et al., 2005; Laabs et al., 2002). Em trabalho realizado por Procópio et al. (2001), verificou-se que a interação de argilominerais e compostos orgânicos do solo, com a formação de complexos adsortivos, atua de forma diferenciada em relação às frações orgânicas ou minerais, enfatizando a necessidade de avaliar os fenômenos de adsorção de herbicidas e os seus riscos de lixiviação em diferentes solos.

Sabe-se, também, que minerais de argila expansíveis como a montmorilonita e vermiculita, característicos de regiões de clima temperado, possibilita que a água e os herbicidas penetrem entre os planos basais do material. Além disso, apresentam maior capacidade de adsorção, devido às cargas geradas a partir das substituições iônicas isomórficas nas estruturas desses minerais (Fontes et al., 2001). Já minerais como a caulinita e óxidos de ferro e alumínio (goethita, hematita e gibbsita), predominantes nas regiões de clima tropical e subtropical como no Brasil, podem gerar cargas dependentes de pH, por meio da protonação ou desprotonação do seu grupamento hidroxila, podendo

reter herbicidas de caráter ácido ou básico na sua forma dissociada (Goetz et al., 1989; Fontes et al., 2001).

Algumas classes de herbicidas têm apresentado maior risco e persistência no ambiente, as quais incluem as triazinas, feniluréias, sulfoniluréias e dinitroanilinas (Hager & Nordby, 2004). Entre estas, os herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium, pertencentes aos grupos das s-triazinas e sulfoniluréias, respectivamente, embora muito utilizados em lavouras de cana-de-açúcar, ainda não possuem estudos de adsorção e dessorção em solos brasileiros.

Considerando o exposto, este trabalho teve como objetivo investigar a capacidade de adsorção e dessorção dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium, em seis solos característicos brasileiros, servindo como indicativo do potencial de contaminação do ambiente por estes compostos.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos solos e herbicidas avaliados

Os ensaios foram realizados em laboratórios do Departamento de Fitotecnia e de Química da Universidade Federal de Viçosa. Os seis solos selecionados LVdf-(SL), PVAe-(PN), LVd-(SSP), LVe-(CE), LVAd-(JP) e RQ-(TM), foram coletados em áreas isentas da aplicação de herbicidas, na profundidade de 0 a 20 cm, peneirados em malha de 2 mm e, posteriormente, secados ao ar e à sombra, para o seu armazenamento. Os mesmos foram caracterizados física e quimicamente (Tabela 1), além da identificação dos minerais presentes na fração argila, a qual foi previamente tratada para destruição

da fração orgânica e remoção de óxidos de ferro livre. Os herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium foram fornecidos pela Syngenta, apresentando respectivamente, pureza de 98,3 e 95%, solubilidade 200 mg L⁻¹ (22 °C) e 352 mg L⁻¹ (25 °C), pKa 4,10 e 4,76, e log kow de 2,63 e 1,4.

Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

Avaliou-se, previamente, o tempo necessário para que se estabelecesse o equilíbrio de adsorção entre os solos e os herbicidas testados. Para isso, utilizou-se o método de “*Batch equilibrium*”, baseado na OECD (1993), no qual soluções contendo 10,0 mg L⁻¹ de ametryn e trifloxysulfuron-sodium (grau técnico) foram preparadas em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Posteriormente, 10,0 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, juntamente com os herbicidas, foram adicionados em tubos de polipropileno contendo 2,0 g de cada solo. O pH da solução foi ajustado para 5,4 ± 0,1 utilizando-se HCl ou Ca(OH)₂. Cada frasco contendo a solução mais o substrato foi colocado sob agitação orbital sob temperatura de 24 ± 2 °C, em diferentes intervalos de tempo: 8, 16, 24, 32, 40 e 48 horas para trifloxysulfuron-sodium e de 4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas para o herbicida ametryn. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 1600 xg, por 7 minutos. O sobrenadante foi filtrado em filtro *Millipore* com membrana PTFE de 0,45 µm, para análise cromatográfica. A quantificação foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises foram feitas em duplicata e o tempo de equilíbrio considerado alcançado quando a concentração da solução analisada permaneceu constante.

Ensaio de adsorção e dessorção

Para os ensaios de adsorção, prepararam-se, inicialmente, soluções padrões de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em metanol (grau HPLC), na concentração de 1000 mg L^{-1} . A partir destas, foram feitas novas soluções em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 0; 5; 10; 25; 50 e $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ e 0, 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e $4,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn e trifloxysulfuron-sodium, respectivamente, sendo adicionados 10,0 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2,0 g de cada solo. O pH das suspensões foi corrigido com HCl ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até $5,4 \pm 0,1$. Após agitação dos tubos, por tempo previamente determinado e temperatura variando de $24 \pm 2,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, os mesmos foram colocados em centrífuga a $1600 \times g$ por 7 minutos, com separação e filtração da fração sobrenadante em filtro *Millipore* com membrana PTFE $0,45 \text{ } \mu\text{m}$, para posterior análise por CLAE. Os coeficientes de dessorção foram determinados para as maiores concentrações avaliadas de cada composto ($100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn e $4,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de trifloxysulfuron-sodium). Assim, após a retirada do volume sobrenadante do tubo, a mesma quantidade foi readicionada da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ isenta do herbicida. Novamente, os tubos foram submetidos à agitação por tempo determinado, com posterior coleta e filtração da fração sobrenadante. O procedimento de dessorção foi repetido por três vezes. Todos os ensaios (adsorção e dessorção) foram conduzidos em duplicata.

A quantificação dos herbicidas foi realizada utilizando-se cromatógrafo líquido Shimadzu SPD 2A, equipado com detector UV a 245 nm e coluna Varian de fase reversa C-18 (250 x 4 mm) e $5 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura de poro. O volume de

injeção foi de 20 μL e a fase móvel composta por acetonitrila, água e ácido fosfórico, na respectiva proporção 48:52:1 (v:v:v), com fluxo de 1 mL min^{-1} . Utilizou-se, para quantificação dos princípios ativos, o método do padrão externo em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . A quantificação em $\mu\text{g mL}^{-1}$ foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio, com as áreas dos cromatogramas das curvas padrão (grau técnico) de cada herbicida. Após a quantificação do herbicida que ficou na solução em equilíbrio com o substrato (C_e) em $\mu\text{g mL}^{-1}$, utilizou-se a equação $x/m = v/m (C_p - C_e)$, para o cálculo da quantidade do herbicida sorvido no solo (x/m), em mL g^{-1} , onde v = volume da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} adicionado com o herbicida (mL); m = massa de substrato (g solo); C_p = concentração do herbicida na solução padrão adicionada ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Após obtenção dos valores de x/m e de posse do valor de C_e para cada combinação solo, herbicida e concentração do herbicida, utilizou-se a equação de Freundlich para obtenção dos coeficientes de adsorção. Conhecidas como isotermas de Freundlich, as curvas são muito utilizadas para ensaios de adsorção de herbicidas em solos e servem de interpretação do processo sortivo, estabelecendo a correlação entre a quantidade de herbicida sorvido (x/m) e a quantidade na solução em equilíbrio (C_e). A partir da sua equação, $x/m = K_f C_e^n$ ajustou-se os dados obtidos, sendo K_f e n as constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Calculou-se, também, o índice H de “histerese”, pela equação $H = n_a/n_d$ que representa a

capacidade do composto em permanecer adsorvido, sendo n_a e n_d as curvaturas obtidas nas curvas de adsorção e dessorção, respectivamente.

Para obtenção dos coeficientes de dessorção e avaliação dos resultados de adsorção, os parâmetros de Freundlich x/m e C_e foram submetidos à função logarítmica, sendo estimadas as equações lineares com os parâmetros $\log k_f$ e n .

A partir das equações de regressões lineares de $\log (x/m)$ em função de $\log (C_e)$, aplicou-se o teste F, a 5% de probabilidade, com o objetivo de testar a igualdade dos modelos de cada solo, em cada herbicida, separadamente. Análise de correlação de Pearson também foi realizada entre as propriedades dos solos estudados e os coeficientes obtidos K_f e n , a 5% de probabilidade pelo teste t.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises dos solos estudados (Tabela 1), verifica-se, principalmente, diferenças entre os teores de matéria orgânica (1,0 a 4,0) e fração mineral (Franco-Argilo-Arenosa a Muito Argilosa), caracterizando solos possivelmente distintos em relação à capacidade de adsorção. Na avaliação da fração argila, no que se refere à caracterização mineral dos solos (Figura 1), observa-se o predomínio de caulinita e gibbsita sobre os demais minerais, para a maioria dos solos, apresentando pouca distinção entre os mesmos.

Nos ensaios de determinação dos tempos de equilíbrio realizados para cada combinação solo e herbicidas, observa-se preliminarmente que, a partir de 12 horas de agitação dos solos com ametryn (Figuras 2), a concentração da solução em contato com o solo não se alterou. Já no ensaio com herbicida

trifloxysulfuron-sodium (Figura 3), verifica-se maior tendência de equilíbrio a partir de 48 horas, sendo padronizados estes intervalos de tempo nos testes de adsorção e dessorção executados posteriormente.

Para a determinação da adsorção com ametryn, constatou-se maior coeficiente Kf no solo LVdf-(SL), sendo de 6,75 mL g⁻¹ (Figura 4). Este solo, juntamente com PV Ae-(PN), LVd-(SSP) e LVe-(CE) apresentaram os maiores Kf, os quais estão entre os solos com maior teor de MO. Resultados semelhantes foram relatados por diversos autores para atrazine, pertencente à mesma classe do ametryn (Procópio et al., 2001; Abate et al., 2004). Embora os herbicidas apresentem características moleculares distintas, a matéria orgânica (MO) do solo é responsável pelo aumento adsorptivo de diversos compostos e desempenha importante papel, segundo Viera et al. (1999), na sorção de contaminantes ambientais tais como herbicidas e metais pesados e, como consequência, a diminuição da lixiviação desses no perfil dos solos (Oliveira Jr. et al., 2001; Prata et al., 2001; Regitano et al., 2001; Dyson et al., 2002). Segundo a teoria de Brusseau & Rao, (1989) a MO é o principal material adsorvente dos solos, possuindo sítios tridimensionais que atuam na retenção dos compostos iônicos e não iônicos.

Os demais solos apresentaram Kf inferiores em relação ao LVdf-(SL) para ametryn, constatando-se a menor capacidade adsorptiva para o solo RQ-(TM) (Figura 4). Além do menor teor de MO, esse solo apresenta elevado percentual de areia na sua fração mineral (Tabela 1), a qual possui baixa capacidade de adsorção. Clausen et al. (2001) observaram menos de 1% de adsorção de

diferentes herbicidas em quartzo, o qual é constituinte da fração areia dos solos. A ordem de adsorção verificada para ametryn, conforme os coeficientes K_f e n para uma mesma concentração considerada foi: LVdf-(SL)> PVAe-(PN)> LVd-(SSP)> LVe-(CE)> LVAd-(JP)> RQ-(TM). A consideração do coeficiente n da isoterma de Freundlich é importante para prever a capacidade de adsorção dos solos, assim como observado por Leone et al. (2001) em ensaios de adsorção de três imidazolinonas, pois mesmo que se verifique elevado coeficiente de adsorção K_f para a mesma concentração de herbicida testada, o valor exponencial de n pode indicar pronunciada redução na quantidade adsorvida, quando for muito inferior a 1.

Embora os solos não tenham seguido a ordem crescente de adsorção, proporcional aos teores de MO, sabe-se que a composição do material orgânico é fundamental na capacidade adsorptiva dos compostos. Chefetz et al. (2004) observaram, maior adsorção de ametryn em sedimento com 1,25 dag kg⁻¹ de carbono orgânico em relação a outro com 1,63 dag kg⁻¹. Os mesmos autores atribuíram esse comportamento, ao fato do sedimento de maior adsorção apresentar maior conteúdo de compostos aromáticos, seguido de menor número de polissacarídeos, o que favoreceria a sua capacidade adsorptiva. Além disso, o índice adsorptivo obtido por Chefetz et al. (2004) para ametryn foi semelhante ao verificado para atrazine, o qual é reconhecido como um dos principais contaminantes de águas superficiais e subterrâneas em áreas agrícolas (Goody et al., 2005; Selim & Zhu, 2005).

A maior capacidade de adsorção de herbicidas em solos com elevados teores de material orgânico é relatado por muitos autores, entre eles, Rocha et al. (2003). Esses pesquisadores constataram, também, que além do carbono orgânico, o pKa do herbicida, o tipo e quantidade de óxidos presentes são extremamente importantes na adsorção em solos tropicais altamente intemperizados. Conforme Schwarzenbach et al. (1993), herbicidas iônicos podem interagir com sítios de superfície por meio de interações eletrostáticas, troca de íons ou por complexação, sendo essas interações significantes na adsorção por superfícies minerais. Isso pode ser evidenciado pelo comportamento de trifloxysulfuron-sodium (Figura 5). Por possuir caráter ácido fraco com pka de 4,76 (Tabela 2), estima-se que no pH estabelecido nos ensaios adsortivos, de $5,4 \pm 0,1$, mais de 50% da sua composição encontra-se na forma aniônica, o que o torna extremamente dependente dos minerais presentes nos solos com cargas variáveis em função do pH do meio (Leone et al., 2001). A presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio nos solos estudados, como gibbsita, hematita e goethita, além da caulinita (Figura 1), possibilita a formação de sítios adsortivos para formas aniônicas de compostos orgânicos presentes. A maioria desses minerais, com exceção da caulinita, apresentam ponto de carga zero (PCZ) entre 6 a 8,5 (Greenland & Mott, 1978), o qual corresponde ao valor de pH em que a carga superficial do sistema é nula. Abaixo do seu PCZ, esses podem se tornar positivamente carregados com capacidade de adsorção de moléculas aniônicas, como o herbicida trifloxysulfuron-sodium.

Entretanto, a quantidade de cargas geradas é distinta e variável para cada composição do solo, sendo que as variações dos PCZ de cada mineral dependem da natureza acídica dos diversos grupamentos OH da sua superfície. Observando-se os parâmetros K_f e n obtidos para trifloxysulfuron-sodium, a ordem de adsorção para uma mesma concentração considerada foi: LVAd-(JP)> LVdf-(SL)> LVd-(SSP)> PVAe-(PN)> RQ-(TM)> LVe-(CE). Verifica-se, que o comportamento desses solos para a adsorção de trifloxysulfuron-sodium é variável e não segue nenhuma ordem estabelecida para as características apresentadas na Tabela 1, assim como, é pouco significativa sua distinção entre a composição da fração mineral dos solos (Figura 1). Possivelmente, existam contribuições tanto da fração mineral como da fração orgânica na adsorção desse herbicida, sendo a fração mineral predominante na definição da capacidade adsortiva desse composto, conforme constatações realizadas por Pusino et al. (2004). Os dados obtidos para os coeficientes adsortivos de trifloxysulfuron-sodium não são totalmente esclarecedores para a ordem de adsorção observada para esse herbicida, provavelmente devido às superfícies dos complexos adsortivos resultarem de múltiplas associações de oxi-hidróxidos, caulinita e minerais amorfos. Entretanto, outros estudos demonstram que a adsorção de herbicidas aniônicos em minerais de solos intemperizados é significativa. Goetz et al. (1989) constataram maior capacidade adsortiva de chlorimuron aos solos com maiores conteúdos de hematita e gibbsita. A importância de óxidos na adsorção de alguns herbicidas de caráter ácido, como as imidazolinonas também foi reportada por Regitano et al. (1997), sendo que, além da interação de

argilorgânicos, a espécie predominante de argilomineral é determinante no processo de adsorção.

Segundo a classificação de Giles et al. (1960), as isotermas de Freundlich (Figuras 4 e 5) apresentaram comportamento do tipo L e S, com predominância do tipo L (alta afinidade ao material adsorvente e curvatura inicial convexa) para ametryn e do tipo S (baixa afinidade com curvatura inicial côncava) para trifloxysulfuron-sodium. São consideradas do tipo L, quando o parâmetro n da equação de Freundlich for $<1,0$ e do tipo S quando $n >1,0$. Embora se saiba que esse comportamento possa variar em função da faixa de concentração utilizada nos ensaios de adsorção, verifica-se na literatura maiores curvas do tipo L para herbicidas com elevada tendência a maior adsorção à MO.

Observa-se na Tabela 2, que todos os coeficientes de dessorção Kf_d , foram superiores aos de adsorção Kf_a , assim como o oposto foi observado para o parâmetro n , sendo os estimados na dessorção (n_d) inferiores aos de adsorção (n_a). Comportamento similar foi observado por Selim & Zhu (2005), cujo fato caracteriza o fenômeno de *histerese* verificado para a maioria de herbicidas em solos. Observa-se ainda, que a forma linearizada das isotermas de Freundlich mostrou-se satisfatória para a maioria das combinações solo vs. herbicida. Sabe-se que quando a intensidade de adsorção, identificada pela curvatura (n), aproxima-se de 1, maior é a semelhança entre os coeficientes obtidos pelas isotermas de Freundlich e a sua forma linearizada (função logarítmica), podendo utilizá-la para descrição do comportamento sortivo dos compostos. Entretanto, a adsorção de ametryn nos solos LVe-(CE), PVAe-(PN) e RQ-(TM) e de

trifloxysulfuron-sodium nos solos PVAe-(PN) e RQ-(TM) foi melhor descrita pelas isotermas não lineares de Freundlich.

Juntamente com os coeficientes adsorptivos estimados utilizando-se o modelo de Freundlich na forma logarítmica (Tabela 2), observa-se os índices H de *histerese* para ametryn e trifloxysulfuron-sodium. Verifica-se que os maiores índices, representando menor capacidade desorptiva, não correspondem à ordem decrescente de adsorção dos herbicidas. Isso significa que os mecanismos atuantes nos processos adsorptivos são distintos para os solos e que sua compreensão não depende somente dos coeficientes de adsorção, mas da forma como cada composto interage na superfície adsorvente, sendo importante também a consideração do índice de *histerese*. Além disso, sabe-se que os mecanismos podem variar conforme a concentração inicial do herbicida (Clausen et al., 2001) e o seu percentual adsorvido (Chefetz et al., 2004), sendo fundamentais estudos que esclareçam os mecanismos envolvidos. Morillo et al. (2004) evidenciaram comportamento similar entre os coeficientes de *histerese* e o teor de MO dos solos avaliados, sugerindo também que a MO não é o único fator que controla a desorção dos compostos em solos.

Verifica-se, em média, que o índice H de *histerese* para trifloxysulfuron-sodium foi superior ao observado para ametryn, indicando que uma vez adsorvido, trifloxysulfuron-sodium dificilmente retorna à solução do solo. Já para ametryn, sua desorção ocorre mais facilmente, representando maior risco no processo de lixiviação deste herbicida. Conforme Southwick et al. (1993), elevados índices de H indicam maior dificuldade do herbicida sorvido retornar à

solução do solo, possibilitando maior permanência deste no ambiente. Em acordo com os dados obtidos para ametryn, Chefetz et al. (2004) também verificaram menor *histerese* para esse composto em relação à atrazine, potencializando a sua capacidade de lixiviação, mesmo após a sua adsorção no solo.

Para os elevados índices H de *histerese* observados em trifloxysulfuron-sodium, duas hipóteses podem ser descritas: I) os prováveis mecanismos de adsorção entre o herbicida e os minerais dos solos (caulinita e óxidos de Fe e Al) atuam de forma específica com elevada força de ligação, impedindo que o processo reverso de dessorção ocorra; II) o processo de agitação prolongado pode provocar aumento na capacidade de adsorção dos solos, sendo que o tempo real de equilíbrio ainda não havia ocorrido, com continuação do processo de adsorção nos ensaios de dessorção posteriores.

As duas hipóteses já foram relatadas na literatura. Locke et al. (1992) observaram que o verdadeiro equilíbrio para alachlor só foi alcançado após 48 horas de agitação, sendo o mesmo fundamental na comparação dos coeficientes adsorptivos. Por outro lado, Kung & McBride (1989) concluíram que adsorção de herbicidas aniônicos por óxidos de Fe é geralmente atribuída ao mecanismo por troca de ligantes, com forte ligação do adsorvente ao adsorvato, o que dificulta o processo de dessorção. Este mecanismo permite a formação de complexos de esfera interna a partir da substituição de um grupo hidroxila, ligado ao Fe, por um grupo funcional do composto orgânico. Parfitt et al. (1977) também relatam a formação de ligações fortes para minerais, conforme observado entre goethita e compostos orgânicos por mecanismo de troca de ligantes. Embora se verifiquem

discordâncias quanto aos prováveis mecanismos de adsorção dos herbicidas ácidos fracos encontrados na literatura, acredita-se que ocorra realmente a formação de fortes ligações entre o herbicida trifloxysulfuron-sodium e os minerais encontrados nos solos. Esses mecanismos resultariam em baixa dessorção do herbicida, com elevado índice H de *histerese*, conforme constatado na Tabela 3. Ressalta-se, ainda, na Tabela 2, que os menores índices H para o trifloxysulfuron-sodium são verificados para os solos LVe-(CE) e PVAe-(PN). Por serem solos eutróficos, com elevada saturação de bases, a força iônica da solução do solo pode interferir na capacidade de adsorção e principalmente no processo dessortivo desses solos. Os íons presentes, principalmente Ca^{+2} , podem formar complexos com as fórmulas aniônicas de herbicidas presentes na solução, enfraquecendo as forças de ligação destes compostos com os argilominerais e facilitando o processo de dessorção dos mesmos. Esse comportamento foi verificado por Clausen & Fabricius (2001), em ensaios de adsorção de herbicidas ácidos, os quais constataram redução da adsorção em goethita e lepidocrocita com o aumento da concentração da solução de CaCl_2 utilizada.

Na comparação entre as curvas de adsorção linearizadas, observa-se similaridade dos parâmetros obtidos para ametryn nos solos LVAd-(JP) e LVd-(SSP), resultando em uma única equação apresentada na Figura 6. Já para trifloxysulfuron-sodium, os solos LVdf-(SL) juntamente com LVAd-(JP), e RQ-(TM) com LVd-(SSP) apresentaram comportamento similar, resultando em uma única equação em cada combinação (Figura 7). Entretanto, não foi possível a junção entre as equações de dessorção dos solos para ambos herbicidas,

ênfatizando a variação e grau de interferência nos fen menos dessortivos de herbicidas em solos (Figuras 8 e 9).

Os estudos de correla o apresentados na Tabela 3 confirmam as observa es dos processos adsortivos de cada herbicida. Os valores de 0,80 e 0,81 ($P < 0,05$), obtidos para K_f do ametryn em rela o aos teores de argila e MO do solo, respectivamente, enfatizam a maior capacidade de adsor o desse herbicida em solos com elevados teores de MO e de argila. Correla es positivas também foram observadas para CTC, equivalente de umidade (EU) e argila dispersa em  gua (ADA), as quais estão relacionadas   maior capacidade de reten o de água e elevada área superficial específica para os solos com teores de argila e matéria orgânica elevados. Esse comportamento verificado para ametryn   importante, sob o ponto de vista prático, pois a sua eficiência pode ser reduzida em solos extremamente argilosos e com teores de MO elevados, assim como, em solos pobres em MO e com elevada dessor o, podem resultar na lixivia o deste herbicida até atingir águas subterrâneas e de superfície.

Ao analisar os valores obtidos para trifloxysulfuron-sodium, observam-se pequenas correla es positivas ($P < 0,05$) com os teores de argila e de argila dispersa em água, as quais são decorrentes do seu processo de adsor o, sendo influenciado fortemente pelo tipo de mineral presente e o pH da soluço do solo. Correla o negativa com a satura o de bases (V) evidencia novamente o processo competitivo entre os cátions em soluço com o herbicida, em rela o às cargas positivas de óxidos e hidróxidos de Fe e Al. A complexa o das moléculas aniônicas de trifloxysulfuron-sodium por íons Ca^{+2} , principalmente,

atuariam na redução da sua capacidade de adsorção. Em condições de campo, solos eutróficos ou com elevados níveis de adubação, a adsorção de trifloxysulfuron-sodium pode ser menor, possibilitando maior movimentação do herbicida no perfil do solo e, conseqüentemente, redução na sua atividade herbicida em condições de elevada precipitação.

Desta forma, os resultados indicam que maior atenção deve ser dada para o monitoramento de ametryn em relação a trifloxysulfuron-sodium, principalmente em países de clima tropical como o Brasil, no qual os solos agrícolas possuem baixos teores de matéria orgânica que os predispõem a maior possibilidade de lixiviação desse herbicida. As doses comercialmente utilizadas também devem ser consideradas, pois em média, para cada 100,0 g de ametryn utilizado, apenas 2,0 g são aplicados de trifloxysulfuron-sodium. Tendo em vista que a avaliação ambiental de herbicidas não deve ser limitada à análise de resultados de ensaios laboratoriais, sugere-se a execução de estudos em condições ambientais, para a confirmação do comportamento desses compostos no solo.

LITERATURA CITADA

ABATE, G. et al. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 6747-6754, 2004.

- AHMAD, R., et al., Sorption of Ametryn and Imazethapyr in twenty five soils from Pakistan and Australia. **J. Environ. Science and Health B**, v. 36 n. 2 p. 143-160, 2001.
- BRUSSEAU, M. L; RAO, P. S. C. The influence of sorbate–organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v. 18_n. 9/10, p. 1691–1706, 1989.
- CHEFETZ, B. et al. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. **Water Research**, v. 38, p. 4383-4394, 2004.
- CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D and bentazone adsorption onto iron oxides. **J. Environ. Qual.**, v. 30, p. 858-869, 2001.
- DYSON, J. S. et al. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 613-618, 2002.
- FONTES, M. P. 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.
- GEVAO, et al. Bound pesticide residues in soil: a review. **Environmental Pollutions**, v. 108, p. 3-14, 2000.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism

and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GOETZ, A. J. et al. Sorption and mobility of chlorimuron in Alabama soils. **Weed Science**, v. 37, p. 428-433, 1989.

GOODDY, D. C. et al. Pesticide pollution of the Triassic Sandstone aquifer of south Yorkshire. **Quart. J. of Eng. Geol. and Hidrol.**, v. 38, p. 53-63, 2005.

GREELAND, D. J.; MOTT, C. J. B. Surfaces of soils particles. In: GREELAND, D. J.; HAYES, M. B. (Eds.). **The chemistry of soil constituents**. John Wiley and Sons, New York, 1978, p. 321-354.

HAGER, A. & NORDBY, D. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: Bissonette. S. **Illinois agricultural pest management handbook**. University of Illinois extension, 323-326 p, 2004.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001.

KUNG, K. H; McBRIDE, M. B. Adsorption of para-substituted benzoates on iron oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 53, p. 1673-1678, 1989.

LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brasil. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 1636-1648, 2002.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no solo. **Anais.....** 3º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Santa Maria, RS. p. 21-34, 1999.

LEONE, et al. Role of ferrihydrite in adsorption of three imidazolinone herbicides. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 1315-1320, 2001.

- LI, H. et al. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Sci. Soc. Am.**, v. 67, p. 122-131, 2003.
- LOCKE, M. A. et al. Sorption-desorption kinetics of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems. **J. Environ. Qual.**, v. 21, p. 558-566, 1992.
- MORILLO et al. Effect of soil type on adsorption-desorption, mobility and activity of the herbicide norflurazon. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 884-890, 2004.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. 1993. **OECD guidelines for testing of chemicals**, adsorption and desorption, 106. OECD, Paris, France, 1993.
- OLIVEIRA M.F. et al. Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. **Planta Daninha**, v. 23, n. 1, p. 101-113, 2005.
- OLIVEIRA JR., R. S; KOSKINEN, W. C; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides in brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110-, 2001.
- PARFITT, R. L. et al. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite. **J. Soil. Science**, v. 28, p. 29-39, 1977.
- PRATA, F. et al. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 7, p. 975-981, jul 2001.
- PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.
- PUSINO, A. et al. Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic soil colloids. **European J. of Soil Science**, v. 55, p. 175-182, 2004.

- PUSINO, A. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. **Pesticide Science**, v. 31, p. 283-286, 1993.
- RACKE, K. D. Pesticide fate in tropical soils. In: Workshop on pesticides, uses and environmental safety in Latin America, 1996, São Paulo, SP., **Book abstracts...** São Paulo, Sociedade Brasileira de Química, 1996, p. 15.
- REGITANO, J. B., ALLEONI, L. R. F., TORNISIELO, V. L. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.
- REGITANO, J. B. et al. Retention of imazaquin in soil. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, p. 397-404, 1997.
- ROCHA, W. S. D; ALLEONI, L. R. F; REGITANO, J. B. Energia livre da sorção de imazaquin em solos ácidos. **R. Bras. Ciência do Solo**, v. 27, p. 239-246, 2003
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. R. **Guia de herbicidas**. 5ª ed, Londrina: Edição dos Autores, 2005, p. 591.
- SCHWARZENBACH, R. P. et al. Sorption: solid-aqueous solution exchange. In: SCHWARZENBACH, R. P et al. (Eds.) **Environmental Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc, 1993, p. 255-341.
- SELIM, H. M. e ZHU, H. Atrazine sorption-desorption by sugarcane mulch residue. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 325-335, 2005.
- SI, Y. et al. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. **Geoderma**, xx (2005) xx-xxx. *IN PRESS*.

SOUTHWICK, M. L. et al. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. **Weed Science**, v. 41, p. 627-633, 1993.

VIEIRA, E. V. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica.. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

Tabela 1 - Principais características físicas e químicas dos solos utilizados no estudo de adsorção e dessorção de ametryn e trifloxysulfuron-sodium.

Características avaliadas	Solos ¹						
	SL	JP	CE	PN	TM	SSP	
pH ²	5,4	5,1	6,8	6,2	5,4	5,4	
H ⁺ + Al ³⁺	cmol _c dm ⁻³	11,48	4,29	1,78	1,32	2,97	4,32
SB ³		4,41	0,58	10,00	4,86	0,87	1,53
CTC ⁴		15,89	4,87	11,78	6,18	3,84	5,85
V		(%)	27,7	11,9	84,9	78,6	22,7
MO	(%)	4,0	1,5	2,6	1,6	1,0	2,2
Fração Mineral (%)	Areia	14	57	39	58	73	28
	Silte	12	7	23	12	5	19
	Argila	74	36	38	30	22	53
Text. ⁵	(%)	MA	AA	FA	FAA	FAA	A
ADA		52	30	26	20	12	29
EU	kg kg ⁻¹	0,343	0,137	0,219	0,186	0,094	0,209
Classif. ⁶		LVdf	LVAd	LVe	PVAe	RQ	LVd

¹ SL – Sete Lagoas; JP – João Pinheiro; CE – Capinópolis; PN – Ponte Nova; TM – Três Marias; SSP – São Sebastião do Paraíso.

² pH em água: relação 1:2,5

³ Ca, Mg e Al: extrator KCL 1 mol/L, K: Extrator Mehlich I, H + Al: Extrator Acetato de cálcio 0,5 mol/L, a pH 7,0.

⁴ Quantidade de carga estimada ao pH 7,0.

⁵ Textura: FAA - Franco-Argilo-Arenosa; A - Argilosa; AA - Argilo-Arenosa; MA - Muito Argilosa; FA - Franco-Argilosa.

⁶ LVdf – Latossolo Vermelho distroférico; LVAd- Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico; LVe – Latossolo Vermelho eutrófico; PVAe – Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico; RQ – Neossolo Quartzarênico; LVd – Latossolo Vermelho distrófico;

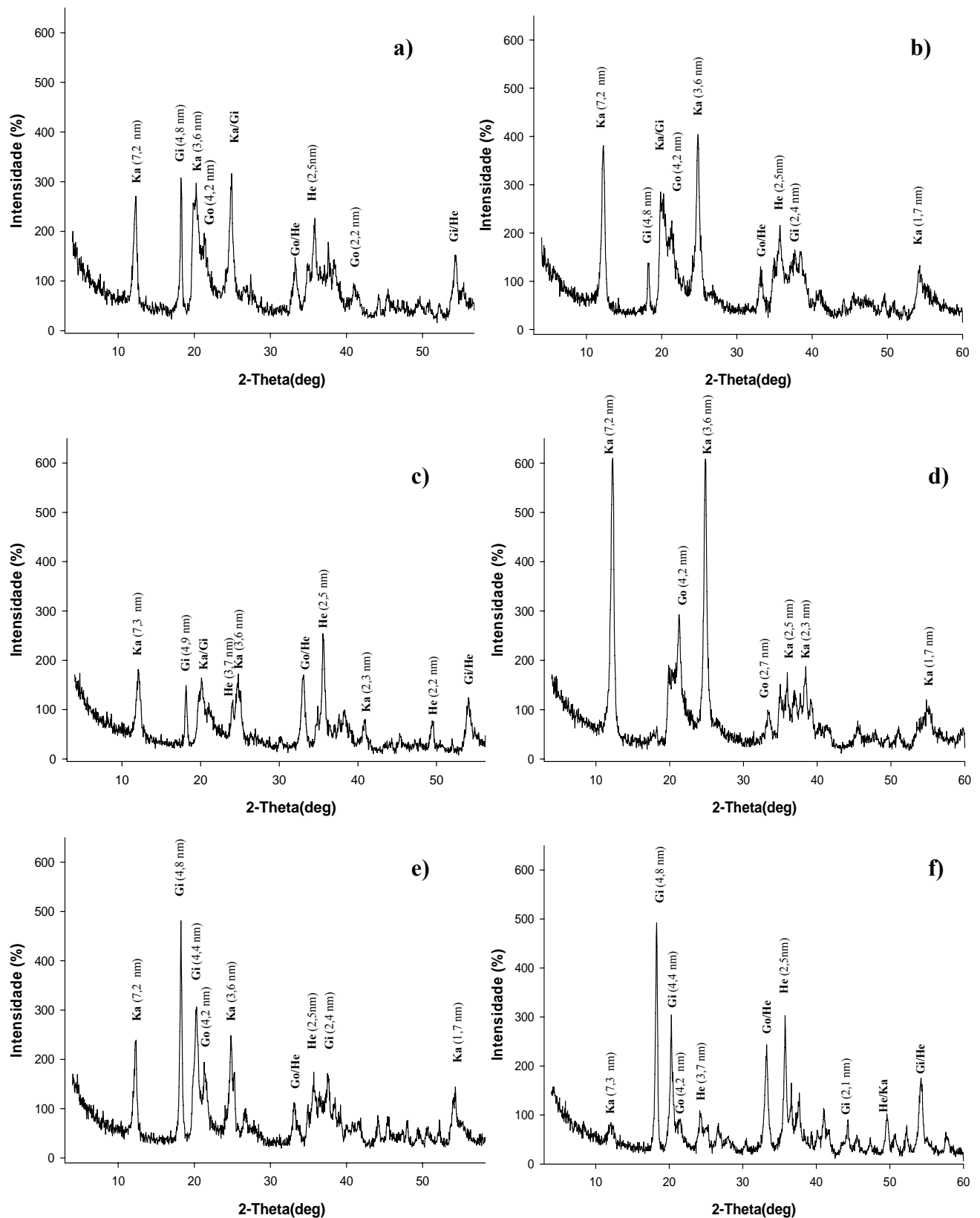


Figura 1 - Difratoformas de raio-X [CuKa], da fração argila dos solos utilizados nos ensaios de adsorção e dessorção dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium. **a)** LVdf (SL), **b)** LVAd (JP), **c)** LVe (CE), **d)** PVAe (PN), **e)** RQ (TM) e **f)** LVd (SSP). **Ka:** caulinita; **Go:** goethita; **Gi:** gibbsita; **He:** hematita.

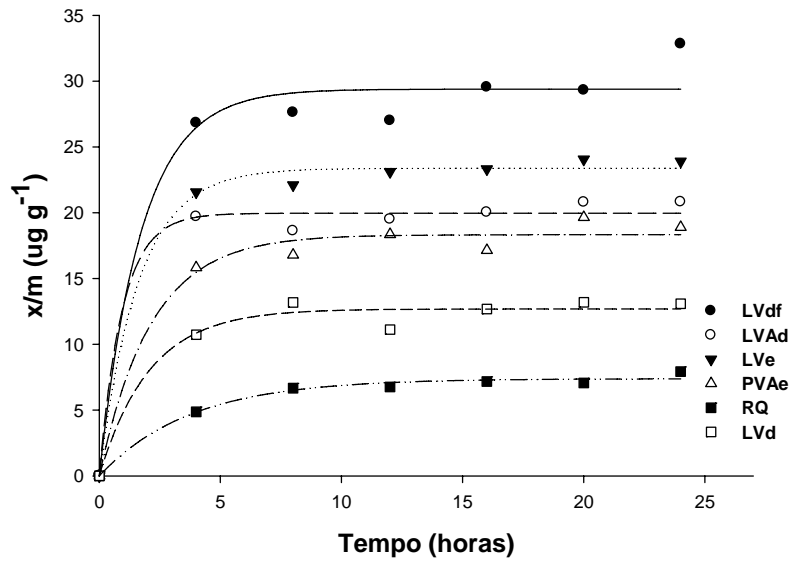


Figura 2 – Estimativas das curvas de cinética de adsorção para ametryn em diferentes solos **LVdf** (SL) $\hat{y} = 29,3881(1-\exp(-0,5767T))$; **LVAd** (JP) $\hat{y} = 19,958(1-\exp(-1,046T))$; **LVe** (CE) $\hat{y} = 23,3757(1-\exp(-0,6146T))$; **PVAe** (PN) $\hat{y} = 18,3247(1-\exp(-0,4658T))$; **RQ** (TM) $\hat{y} = 7,3894(1-\exp(-0,2661T))$; **LVd** (SSP) $\hat{y} = 12,6838(1-\exp(-0,4829T))$, em função do tempo (T) em horas.

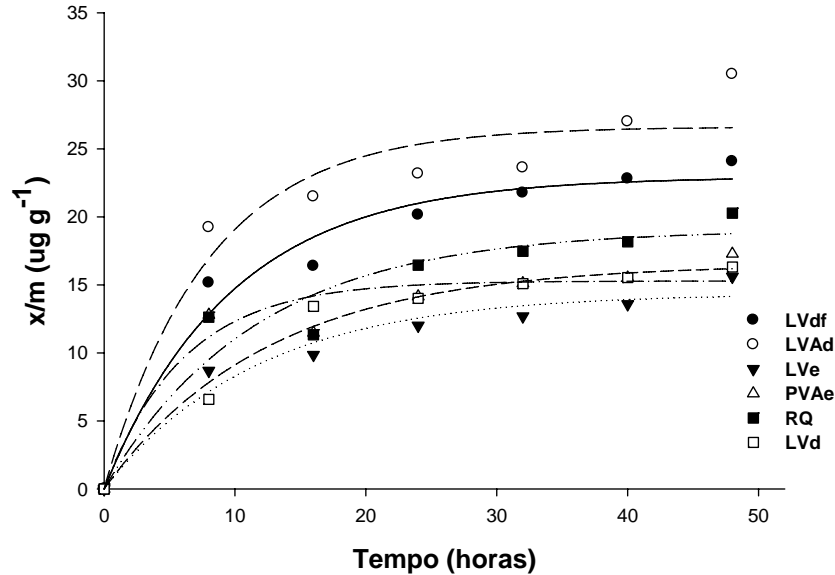


Figura 3 – Estimativas das curvas de cinética de adsorção para trifloxysulfuron-sodium em diferentes solos **LVdf** (SL) $\hat{y} = 22,9367(1-\exp(-0,1027T))$; **LVAd** (JP) $\hat{y} = 26,6125(1-\exp(-0,1262T))$; **LVe** (CE) $\hat{y} = 14,3875(1-\exp(-0,0859T))$; **PVAe** (PN) $\hat{y} = 15,285(1-\exp(-0,1638T))$; **RQ** (TM) $\hat{y} = 19,0575(1-\exp(-0,0864T))$; **LVd** (SSP) $\hat{y} = 16,5406(1-\exp(-0,0800T))$, em função do tempo (T) em horas.

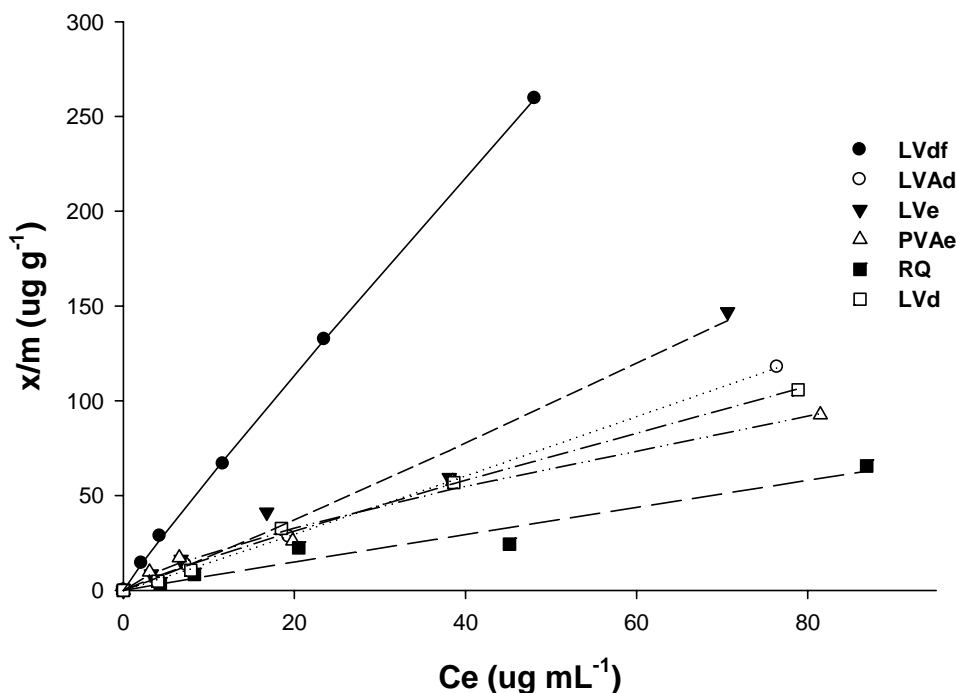


Figura 4 – Estimativas das isotermas de adsorção de Freundlich para ametryn, nos solos LVdf (SL) $\hat{Y}=6,7533 Ce^{0,9420}$; LVAd (JP) $\hat{Y}=1,3503 Ce^{1,0296}$; LVe (CE) $\hat{Y}=1,5118 Ce^{1,0674}$; PVAe (PN) $\hat{Y}=3,5533 Ce^{0,7425}$; RQ (TM) $\hat{Y}=0,7951 Ce^{0,9790}$ e LVd (SSP) $\hat{Y}=2,1793 Ce^{0,890}$ em função da solução em equilíbrio (Ce).

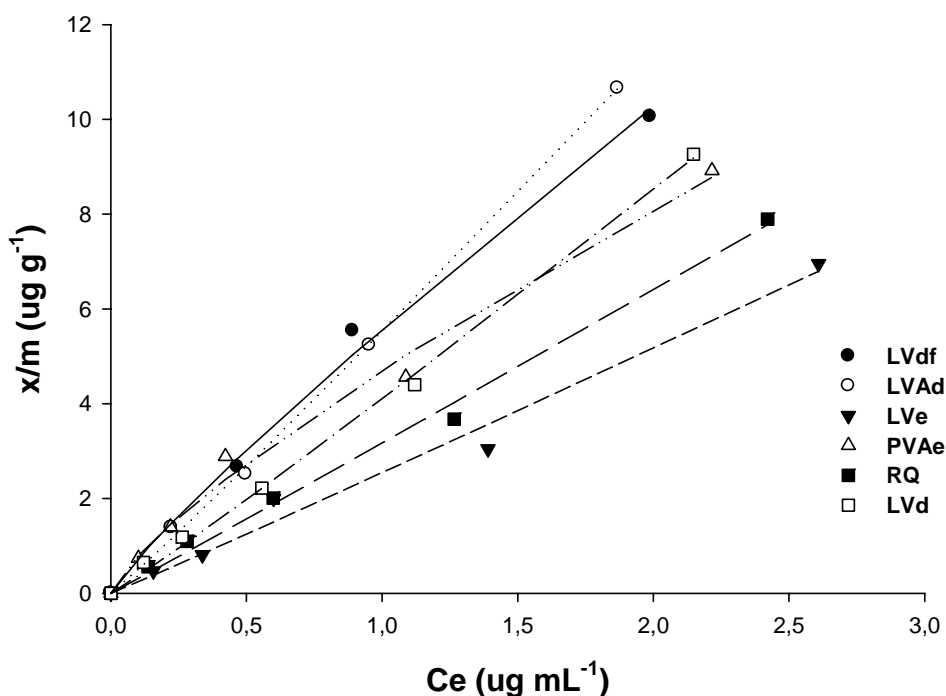


Figura 5 - Estimativas das isotermas de adsorção de Freundlich para trifloxysulfuron-sodium, nos solos LVdf (SL) $\hat{Y}=5,5677 Ce^{0,8841}$, LVAd (JP) $\hat{Y}=5,5282 Ce^{1,049}$, LVe (CE) $\hat{Y}=2,538 Ce^{1,0266}$, PVAe (PN) $\hat{Y}=4,7094 Ce^{0,7821}$, RQ (TM) $\hat{Y}=3,1664 Ce^{1,0158}$ e LVd (SSP) $\hat{Y}=4,1010 Ce^{1,0548}$ em função da solução em equilíbrio (Ce).

Tabela 2 – Estimativas dos coeficientes de adsorção (K_{fa} e n_a), dessorção (K_{fd} e n_d) e índice de *histerese* – H, dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium, estimados individualmente para cada solo.

Herbicida/Solos ¹	Adsorção			Dessorção			H (n_a/n_d)
	Log K_{fa}	n_a	R^2	Log K_{fd}	n_d	R^2	
<u>Ametryn</u>							
SL - LVdf	0,855	0,923	0,99	1,745	0,379	0,95	2,435
JP - LAVd	0,073	1,070	0,98	1,485	0,303	0,99	3,531
CE - LVe	0,481	0,883	0,98	1,467	0,372	0,99	2,374
PN - PVAe	0,644	0,679	0,97	1,121	0,442	0,99	1,536
TM - RQ	0,041	0,899	0,95	1,417	0,194	0,95	4,634
SSP - LVd	0,089	1,048	0,99	1,409	0,311	0,97	3,370
<u>Trifloxysulfuron-sodium</u>							
SL - LVdf	0,748	1,060	0,98	0,979	0,069	0,98	15,362
JP - LAVd	0,745	1,036	0,99	1,017	0,035	0,99	29,600
CE - LVe	0,419	0,948	0,98	0,766	0,165	0,98	5,745
PN - PVAe	0,676	0,790	0,99	0,904	0,133	0,99	5,940
TM - RQ	0,516	0,897	0,99	0,889	0,017	0,97	52,764
SSP - LVd	0,620	0,917	0,99	0,943	0,051	0,94	17,980

¹ SL – Sete Lagoas (LVdf); JP – João Pinheiro (LVAd); CE – Capinópolis (LVe); PN – Ponte Nova (PVAe); TM – Três Marias (RQ); SSP – São Sebastião do Paraíso (LVd).

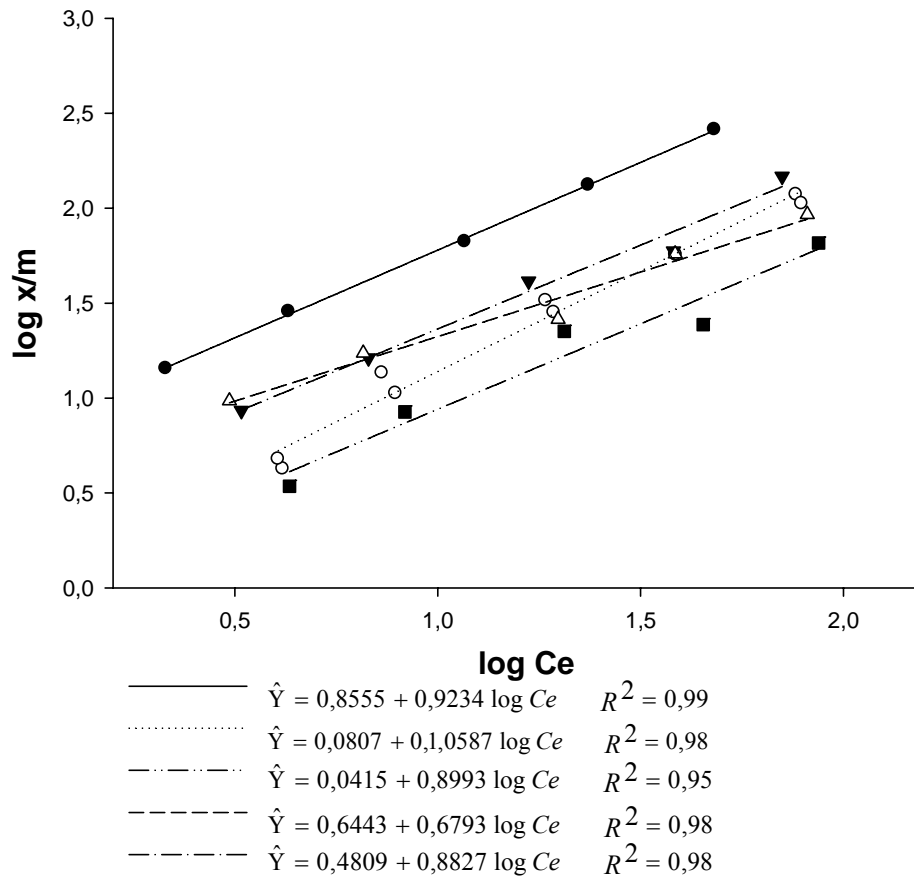


Figura 6 – Estimativas das curvas de adsorção para ametryn nos solos ●- LVdf (SL); ○- LVAd (JP), LVd (SSP); ▼- LVe (CE), △- PVAe (PN) e ■- RQ (TM) em função do logaritmo da concentração da solução em equilíbrio ($\log Ce$). As linhas representam o modelo linearizado da equação de Freundlich.

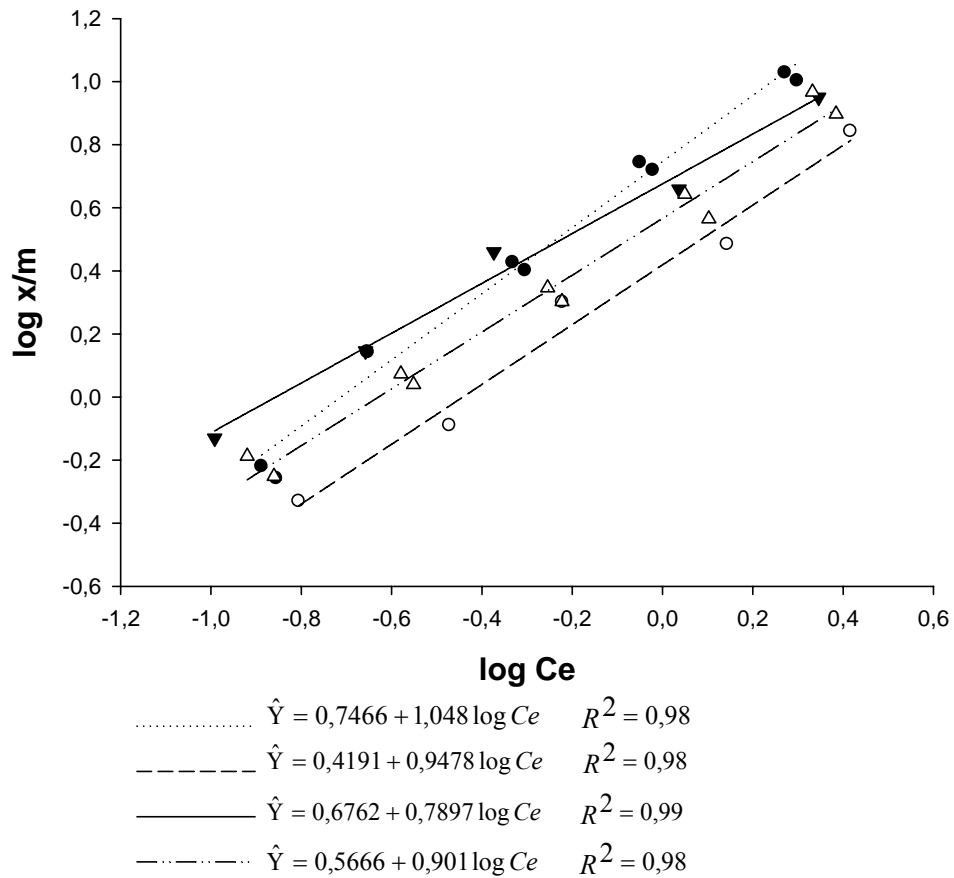


Figura 7 – Estimativas das curvas de adsorção para trifloxysulfuron-sodium nos solos: ●- LVdf (SL), LVAd (JP); ○- LVe (CE); ▼-PVAe (PN) e Δ- RQ (TM), LVd (SSP) em função do logaritmo da concentração da solução em equilíbrio (log Ce). As linhas representam o modelo linearizado da equação de Freundlich.

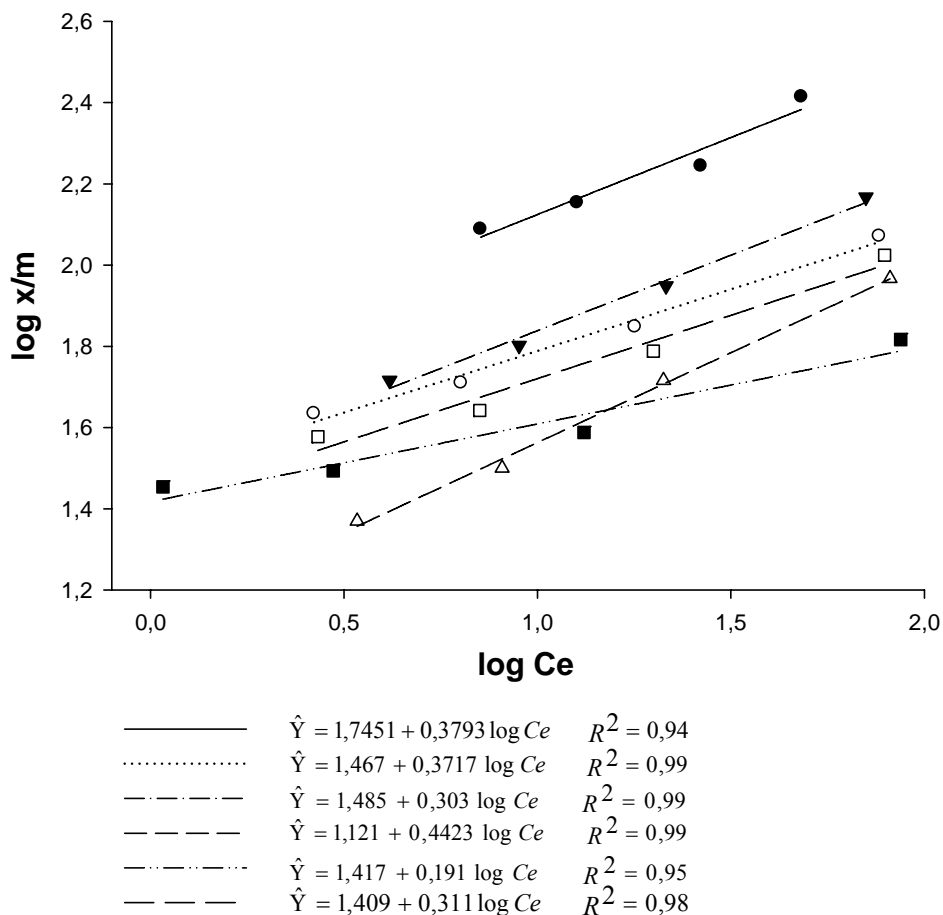


Figura 8 – Estimativas das curvas de dessorção para ametryn nos solos ●- LVdf (SL); ○- LVAd (JP); ▼- LVe (CE); △- PVAe (PN); ■- RQ (TM) e □- LVd (SSP) em função do logaritmo da concentração da solução em equilíbrio ($\log Ce$). As linhas representam o modelo linearizado da equação de Freundlich.

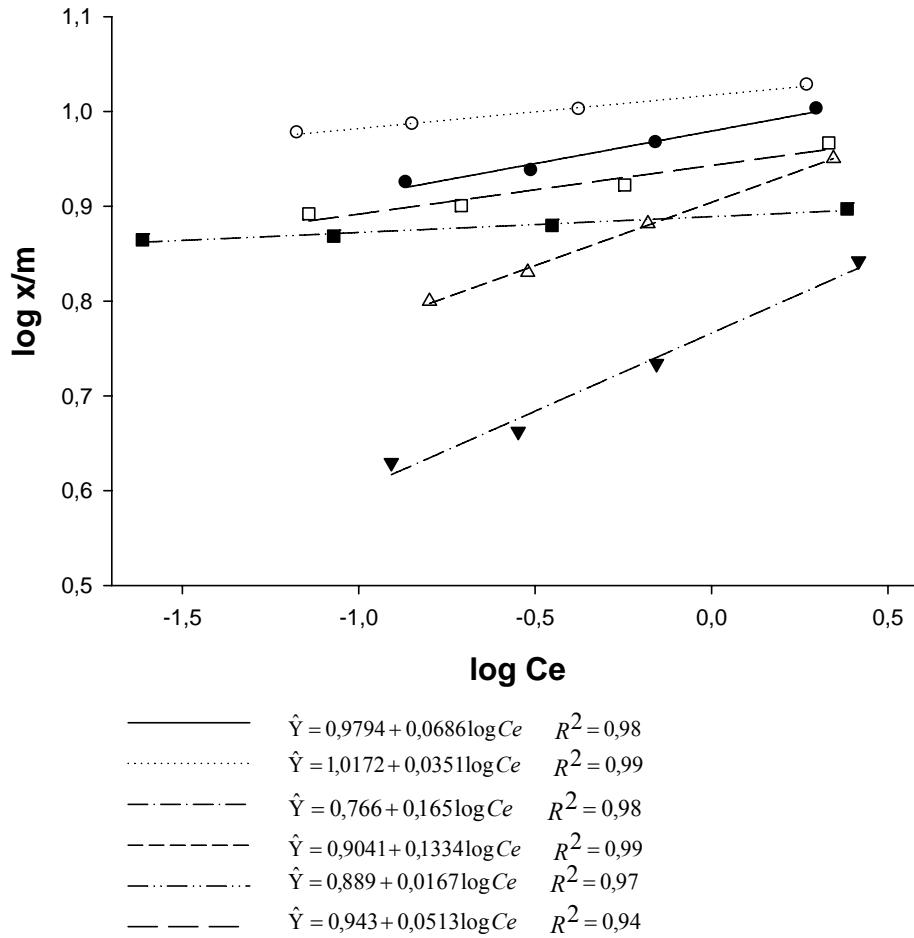


Figura 9 – Estimativas das curvas de dessorção para trifloxysulfuron-sodium nos solos: ●- LVdf (SL); ○- LVAd (JP); ▼- LVe (CE); △- PVAe (PN); ■- RQ (TM) e □- LVd (SSP) em função do logaritmo da concentração da solução em equilíbrio ($\log Ce$). As linhas representam o modelo linearizado da equação de Freundlich.

Tabela 3 – Estimativas das correlações de Pearson entre os coeficientes de adsorção e as principais características físicas e químicas dos solos.

Herbicidas	Coefi- cientes	CTC	MO	V	ARG	ADA ¹	EU ²
		cmol _c dm ⁻³		-----(%)-----		kg kg ⁻¹	
Ametryn	Kf	0,75*	0,81*	0,02	0,80*	0,81*	0,88*
	n _a	0,19	0,10	-0,24	0,00	0,11	-0,09
Trifloxysulfuron- sodium	Kf	0,13	0,28	-0,46*	0,48*	0,61*	0,34
	n _a	-0,28	-0,22	-0,45	-0,11	-0,16	-0,37

¹ADA - Argila dispersa em água; ²EU - Equivalente de umidade do solo *Significativo pelo teste t (P<0,05).

AGRADECIMENTOS

A Companhia Syngenta S.A, pelo fornecimento do produto técnico. Aos prof^{os} Antônio A. Neves e Antônio J. Demuner, do Departamento de Química e aos prof^{os} Jaime W. V. de Mello e Raphael B. A. Fernandes do Departamento de Solos da UFV, pela colaboração.

6. PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DE TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E AMETRYN EM SOLO CULTIVADO COM CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de avaliar o comportamento da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium em área cultivada com cana-de-açúcar, em relação ao seu potencial de lixiviação e persistência no ambiente. A área sobre Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico, foi dividida em duas sub-áreas, nas quais, cultivaram-se as variedades de cana SP 791011 e SP 801816. Os tratamentos foram compostos pelas aplicações em pré e pós-emergência da mistura comercial dos herbicidas nos anos de 2003 e em 2003/2004, sendo realizadas quatro amostragens de solo em duas profundidades (0 a 0,10 m e 0,10 a 0,20 m). Para avaliação dos resíduos, utilizaram-se os métodos de bioensaio e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Ambos os métodos foram satisfatórios nas avaliações dos resíduos da mistura comercial, embora a utilização do bioensaio não tenha permitido a avaliação dos compostos separadamente. Pelos dados da análise simultânea de ametryn e trifloxysulfuron-sodium por CLAE, verificou-se que a maioria dos resíduos de ametryn permaneceu na camada de 0 a 0,10 m de profundidade do solo, com persistência superior a 180 dias após a aplicação (DAA), em solo pulverizado, em 2003/2004. Resíduos de ametryn, também foram constatados, na profundidade de 0,10 a 0,20 m do solo, para as aplicações realizadas em 2003/2004, enfatizando-se os riscos de lixiviação e contaminação de águas com este herbicida. Para as

aplicações realizadas somente em 2003, não foram detectados resíduos significativos aos 490 DAA. Diferenças entre os resíduos nas sub-áreas cultivadas com as var. SP 791011 e SP 801816 foram atribuídas aos diferentes teores de argila e matéria orgânica do solo. Não foram detectados resíduos de trifloxysulfuron-sodium, em nenhuma época de coleta do solo, sendo justificado pelo limite de quantificação por CLAE ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$) estar acima da dose utilizada desse herbicida 37 g ha^{-1} .

Palavras-chave: herbicidas, sorção, resíduos, Krismat[®], *Saccharum* spp.

PERSISTENCE AND LEACHING OF TRIFLOXYSULFURON-SODIUM AND AMETRYN ON SUGAR-CANE SOIL

ABSTRACT

The aim of the work was to evaluate the behavior of the ametryn + trifloxysulfuron-sodium commercial mixture in sugar-cane crop, related to leaching potential and persistence on the environment. The area on Typic Haplufalfs, was divided in two sub areas where the sugar-cane varieties SP 79 1011 and SP 80 1816 were cultivated. The treatments were constituted by pre and post-emergency applications of the commercial mixture herbicides in 2003 and 2003 + 2004, with four soil sampling 0-0.10 and 0.10-0.20 m deep. For evaluating residues, bioassay and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) methods were used. Both methods were satisfactory in the commercial mixture residues evaluation, although the bioassay use did not allow evaluating the compounds separately. According to the data from the simultaneous analysis

of ametryn and trifloxysulfuron-sodium by HPLC, most of the ametryn residues remained in the soil layer 0-0.10 m deep, persisting for over 180 days after the application (DAA), in soil sprayed in 2003 + 2004. Ametryn residues in 0.10 – 0.20 m deep, were as well found for the treatments sprayed in 2003 + 2004, emphasizing the risks of leaching and contaminating water with this herbicide. For the treatments sprayed only in 2003, significant residues were not detected 490 days after the application. Differences among the residues on cultivated sub areas with the variety SP 79 1011 and SP 80 1816 were due to the different amounts of clay and organic matter in the soil. Residues of trifloxysulfuron-sodium were not found in any period of the soil sampling, as the limit of quantification by HPLC (0.06 mg L^{-1}) is higher than the used dose of this herbicide (37 g ha^{-1}).

Key words: Herbicides, sorption, residues, Krismat[®], *Saccharum* spp.

INTRODUÇÃO

Ocupando área de 5,2 milhões de hectares, a cultura da cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, com potencial energético de produção equivalente a 820 mil barris/dia de petróleo, ou seja, 50% do consumo total de derivados do petróleo no país (Carvalho, 2004). Entretanto, a utilização do controle químico é, atualmente, uma das ferramentas indispensáveis para essa cultura, principalmente por ser cultivada em larga escala, onde diversos herbicidas são aplicados anualmente (Southwick et al., 2002; Silva et al., 2005).

Assim, devido ao seu uso intensivo, os herbicidas são apontados como o grupo de pesticidas mais freqüentemente detectado em estudos de qualidade de águas de superfície e sub-superfície (Carter, 2000; Tanabe et al., 2001), sendo as áreas, próximas ao cultivo de cana-de-açúcar, de maior ocorrência de resíduos desses compostos (Southwick et al., 2002).

Entre os principais processos relacionados ao uso incorreto e abusivo de herbicidas, a lixiviação e o escoamento superficial no solo destacam-se pela sua contribuição na contaminação de águas (Tanabe et al., 2001). Além desses problemas, Skinner et al. (1997) ressaltam os efeitos econômicos indiretos proporcionados pelos custos posteriores de tratamento e descontaminação de mananciais hídricos.

Todavia, a movimentação das moléculas dos herbicidas e sua interação nos processos adsortivos e dessortivos ainda são pouco conhecidas nas condições de clima e solos brasileiros. Outros processos, assim como a adsorção e dessorção, também influenciam o destino e movimento dos herbicidas no solo (Ahmad, et al., 2001), ocorrendo, geralmente, uma relação inversa entre a adsorção e o potencial de lixiviação desses compostos (Lavorenti, 1999). Segundo Andréa & Luchini (2002), a adsorção de pesticidas no solo também é importante, principalmente, por se relacionar diretamente com os processos de disponibilidade para a atividade do composto, ao ataque microbiano e biodegradação, e inversamente com a possibilidade de lixiviação e contaminação de águas.

Porém, o processo de distribuição e degradação de herbicidas no solo é dinâmico e único para cada relação solo e herbicida. Além disso, sua dependência está relacionada às propriedades físico-químicas dos compostos, sua interação com o solo e tempo de meia-vida ($T_{1/2}$ vida), condições climáticas, vegetação e cobertura, propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e manejo da área (Walker, 1987; Clay, 1993; Carter, 2000; Kudsk & Streibig, 2003; Hager & Nordby, 2004). Desta forma, estudos comumente conduzidos em laboratório, com objetivo de avaliar o potencial de lixiviação e contaminação do solo e água por herbicidas, nem sempre representam o comportamento real verificado em condições naturais *in situ*.

Dentre os herbicidas recentemente disponíveis para o controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar, a mistura comercial de ametryn + trifloxysulfuron-sodium apresenta amplo espectro de ação e ótima seletividade para esta cultura. O ametryn, pertencente ao grupo das *s*-triazinas, atua na inibição do fotossistema II, encontrando-se registrado no Brasil para as culturas como algodão, citros, milho e principalmente cana-de-açúcar. Já o trifloxysulfuron-sodium, o qual faz parte do grupo químico das sulfoniluréias, foi recentemente desenvolvido para uso nas culturas de cana-de-açúcar e algodão, inibindo a enzima acetolactato sintase – ALS (Silva et al., 2005; Rodrigues & Almeida, 2005).

Entre os estudos realizados com águas superficiais e subterrâneas, o ametryn foi detectado em seis Estados dos Estados Unidos em poucas amostras de água superficial e em 4% das amostras de águas subterrâneas (Exttoxnet – Extension toxicology network, 2005). Já, segundo Pfeuffer & Rand (2004), o

monitoramento de pesticidas realizado entre 1992 a 2001 no sul da Flórida revelou que os herbicidas ametryn e atrazine foram os compostos mais comumente encontrados em águas superficiais. Recentemente, Mitchell et al. (2005) também identificaram resíduos de ametryn ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros quatro herbicidas em águas de rios pertencentes à região de Mackay Whitsunday na Austrália.

No Brasil, Laabs et al. (2002) estudaram a contaminação da região nordeste do Pantanal mato-grossense por pesticidas utilizados na agricultura. Foram detectados resíduos de ametryn na maioria das amostras coletadas em águas de superfície, embora em baixa concentração. Entretanto, em amostras de sedimentos, as concentrações foram superiores a $4,5 \mu\text{g kg}^{-1}$. A elevada frequência de detecção de ametryn, juntamente com sua alta concentração em algumas amostras foi atribuída, conforme os autores, ao intenso cultivo de cana-de-açúcar no nordeste do pantanal.

Em relação ao trifloxysulfuron-sodium, os estudos desse herbicida em amostras de solo de clima tropical são ainda mais escassos, sendo urgentes e necessários estudos nessa linha de pesquisa para o país, sem as quais tornam-se difíceis à manutenção da qualidade de vida e diversidade do meio ambiente.

Desta forma, o objetivo do estudo foi avaliar a persistência e potencial de lixiviação de ametryn + trifloxysulfuron-sodium no solo, além de contribuir na previsão do comportamento desses herbicidas quando aplicados em área cultivada com cana-de-açúcar.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição da instalação e manejo do experimento

As avaliações de resíduos dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e ametryn foram realizadas em experimento instalado no Centro Experimental de Pesquisa cana-de-açúcar – CECA (20° 20' S e 43° 48' W), da Universidade Federal de Viçosa em Ponte Nova – MG. A área, sobre Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico - PVAe (Tabela 1), foi dividida em duas sub-áreas disposta paralelamente, nas quais foram plantadas as cultivares SP 801816 e SP 791011 de cana-de-açúcar, em fevereiro de 2003. Cada sub-área compôs um experimento em esquema fatorial, com delineamento em blocos e três repetições, os quais receberam os cinco tratamentos apresentados na Tabela 2. Os fatores avaliados em relação aos resíduos dos herbicidas foram os próprios tratamentos e as profundidades de coleta do solo (0 - 0,10 e 0,10 - 0,20 m), em quatro períodos, cujos níveis foram avaliados pelos testes de Tukey e F, de acordo com a significância da interação, a 5% de probabilidade. As unidades experimentais foram compostas por parcelas medindo 5,6 x 5,0 m e área útil de 11,2 m², utilizando-se 1,4 m entre as linhas de plantio. As pulverizações da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram realizadas em pré e pós-emergência, na dose de 2,0 kg ha⁻¹, aplicando-se o equivalente a 200 L ha⁻¹ de calda. A adubação utilizada foi de 500 kg da formulação NPK 8-28-16, juntamente ao plantio, com adubação suplementar em cobertura em 2004. As condições climáticas do local foram monitoradas, sendo as médias referentes ao período experimental apresentadas na Figura 1.

Amostragem e preparo do solo

O solo foi coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em cada época amostral, totalizando quatro coletas, correspondentes aos intervalos de 490 a 670 e 467 a 647 dias após a aplicação dos herbicidas (DAA) em pré e pós-emergência, respectivamente, em 2003. Em 2004, o intervalo de coleta e avaliação dos resíduos foi de 18 a 198 e 45 a 165 DAA em pré e pós-emergência, respectivamente (Tabela 2). A primeira coleta em 10/08/04 foi realizada antes da aplicação dos herbicidas em pós-emergência do 2º ano.

As amostras de solo foram retiradas da área útil de cada parcela com cavadeira manual, sendo o mesmo peneirado em malha de 2 mm, secado ao ar à sombra e, posteriormente, armazenado em sacos plásticos, em freezer sob temperatura de -18 °C, para a realização das análises posteriormente. Foram coletadas duas sub-amostras por unidade experimental composta por, aproximadamente, 2 L de solo cada, as quais foram misturadas e homogeneizadas para composição de amostra única.

Avaliação dos resíduos por Bioensaio

Utilizou-se o bioensaio como método indireto de quantificação dos resíduos de ametryn e trifloxysulfuron-sodium no solo. Para isso, em ensaio preliminar, selecionou-se espécie bioindicadora para o herbicida, adotando-se o pepino (*Cucumis sativus*), como espécie adequada aos ensaios. Posteriormente, utilizando-se dois substratos - areia lavada e o solo em estudo (PVAe), isentos de herbicidas, determinou-se em casa de vegetação, as curvas de dose-resposta para os herbicidas. Soluções com as doses crescentes da mistura comercial ametryn +

trifloxysulfuron-sodium (Krismat[®]) 0; 1,17; 2,34; 4,70; 9,38; 18,75; 37,5; 75,0; 150,0 e 300,0 g ha⁻¹) foram aplicadas em pré-emergência sobre vasos contendo 120 g dos substratos, após o semeio de quatro sementes de pepino por vaso. O solo foi mantido próximo à capacidade de campo. Foram utilizadas cinco repetições para cada dose testada. Após completa emergência, fez-se o desbaste, permanecendo duas plantas uniformes por vaso. Aos 21 dias após a semeadura, avaliaram-se a fitotoxicidade (escala visual variando de 0 a 100, onde zero significa sem fitotoxicidade e 100 representa a morte da planta indicadora - EWRC, 1964), altura e massa-seca da parte aérea da planta indicadora. Para interpretação dos resultados, os valores de massa-seca da parte aérea foram comparados ao tratamento sem herbicida (dose zero), sendo submetidos à análise estatística, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear $\hat{Y} = b + \{a - b / (1 + (x/I_{50})^c)\}$ (Seefeldt et al., 1995; Stork & Hannah, 1995) em que “a” e “b” correspondem ao nível máximo e mínimo da curva de dose-resposta; “c” ao declive da curva em torno do I₅₀, e o “I₅₀” a dose-resposta referente à redução de 50% da massa-seca da parte aérea da planta indicadora. Os valores obtidos de I₅₀ em solo e areia foram utilizados para o cálculo da relação adsortiva do herbicida no solo, expresso pela fórmula $RA = [(I_{50\text{solo}} - I_{50\text{areia}}) / I_{50\text{areia}}] * 100$. Esta relação percentual foi utilizada para correção dos cálculos de resíduos de Krismat[®] no solo. Para isso, os valores obtidos de massa-seca da parte aérea da planta indicadora, em cada coleta de solo, foram comparados aos obtidos para a curva de dose-resposta em solo PVAe e, aos valores residuais encontrados, acrescentou-se o percentual da RA calculada anteriormente.

Posteriormente, o solo PVAe já amostrado e previamente tratado, foi submetido ao mesmo procedimento de avaliação utilizado para a confecção da curva de dose-resposta, entretanto sem a aplicação do herbicida. Para cada amostra coletada em campo, foram utilizadas quatro repetições de 120 g de solo cada, nos quais semeou-se a espécie indicadora, cultivada em casa de vegetação. Os valores obtidos de fitotoxicidade, altura e massa-seca da parte aérea das plantas foram comparados ao solo coletado na parcela testemunha (sem aplicação do herbicida) e, posteriormente, para a quantificação dos resíduos desse no solo, utilizou-se a curva de dose-resposta da massa-seca da espécie indicadora, previamente determinada (Figura 2). Os resultados da atividade residual dos herbicidas foram submetidos à ANOVA sendo, quando significativos, realizadas comparações de médias pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Análise dos resíduos por CLAE

A metodologia inicialmente testada foi baseada na extração líquido-líquido dos herbicidas com solução extratora composta por metanol:água:ácido fosfórico 45:50:0,5 (v:v:v), proposta por Vega (2000), para a extração de triflusulfuron-metil em amostras de água e solo. Variações no tempo, pH e composição da solução de extração foram realizadas na otimização do método, com objetivo de aumentar o percentual de recuperação. Entretanto, a técnica proposta por Vieira et al. (2006), com extração sólido líquido e partição em baixa temperatura, foi a que apresentou os melhores resultados para a extração simultânea de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo. Os parâmetros da validação, juntamente com algumas características dos herbicidas encontram-se

apresentados na Tabela 3. Pela metodologia previamente validada e otimizada, utilizou-se 10,0 mL da solução extratora 65:20:15 (v:v:v) de acetonitrila, água e acetato de etila, respectivamente, em 2,0 g de solo peneirado em malha de 2 mm e seco ao ar, com agitação posterior durante 60 minutos, em mesa horizontal. Após esse procedimento, os erlenmeyers devidamente vedados, contendo solo + solução extratora, permaneceram em freezer durante 12 horas a -18 °C para a separação das fases com diferentes polaridades. Posteriormente, a solução sobrenadante que não sofreu congelamento foi coletada em balão volumétrico de 10,0 mL para aferição do volume. Buscou-se recuperar o máximo dos 10,0 mL iniciais adicionados da solução extratora, fazendo-se 3 lavagens sucessivas com acetonitrila e posterior readição no balão volumétrico. Após atingir a temperatura ambiente, os balões foram completados para 10,0 mL e parte da solução foi filtrada em filtro *Millipore* com membrana PTFE 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica. Todos os reagentes utilizados foram grau espectrofotométrico de uso em cromatógrafo líquido.

Para análise cromatográfica, utilizou-se cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) marca Shimadzu SPD 2A com detector UV, equipado com coluna Lichrosorb RP-18, 250 x 4 mm e 5 µm de espessura de poro. O volume de injeção foi de 20 µL e a fase móvel composta por acetonitrila e água, na respectiva proporção 48:52 (v:v) e 1% de ácido fosfórico concentrado. Para determinação dos resíduos em cada amostra, compararam-se as áreas obtidas nos cromatogramas em cada ensaio, com as áreas dos cromatogramas das curvas

analíticas de cada herbicida, com a plotagem da área do cromatograma do padrão analítico vs. concentração. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises realizadas em solo PVAe (Tabela 1), verifica-se variabilidade principalmente na CTC e teor de MO. Além disso, observa-se que na sub-área onde foi cultivada a variedade SP 791011, os teores de argila foram maiores que aqueles apresentados para a sub-área de cultivo da SP 801816, sendo suficiente para que a classificação textural fosse alterada de Argila para Franco-Argilo-Arenosa, respectivamente. Devido ao processo dinâmico de interação de herbicidas no solo, Liu et al. (2002) avaliaram a influência da variabilidade do solo e a formação do relevo no comportamento de atrazine. Os mesmos concluíram que, principalmente, o relevo tem ação importantíssima na mineralização e dissipação do herbicida, devendo ser levado em consideração nos estudos de persistência e lixiviação desses compostos. Assim, a caracterização e análise distinta entre as sub-áreas foi favorável para posterior interpretação dos dados obtidos.

Nas avaliações dos resíduos por bioensaio, as curvas de dose-resposta em solo (PVAe) e areia apresentaram parâmetros distintos, com redução brusca da massa-seca de *C. sativus* cultivada em areia em relação ao seu cultivo no solo, em função da dose da mistura comercial do herbicida (Figura 2). A diferença pode ser confirmada pelos valores de I_{50} de 3,3495, obtido em areia, e de 5,0829, obtido em solo. A RA calculada entre os I_{50} foi de 51,75%, o que significa que

mais de 50% da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium adicionados foram adsorvidos pelo solo PV Ae, sendo este percentual considerado nos cálculos de resíduos por bioensaio.

Pela altura das plantas indicadoras, avaliadas em cada coleta de solo cultivado com a var. SP 801816 (Tabela 4), verifica-se que os maiores ($P < 0,05$) valores foram constatados naquelas crescidas em solo isento de herbicida (tratamento 5), com exceção para a última coleta em 10/02/2005. Observam-se reduções ($P < 0,05$) na altura das plantas, principalmente para os tratamentos 3 e 4, nas coletas 1 e 2 respectivamente, aos 0 a 0,10 m de profundidade do solo. Nas coletas realizadas entre 0,10 e 0,20 m, pouca diferença ($P < 0,05$) pode ser observada entre os tratamentos, exceto para o tratamento 3 (1ª coleta) e 4 (2ª coleta), devido principalmente à aplicação recente (2004) de *krismat*[®]. Verifica-se ainda, que na última coleta do solo, a altura das plantas em cada tratamento, foi semelhante ($P > 0,05$), não sendo mais constatada a ação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium sobre a espécie indicadora. Para as avaliações de massa-seca de *C. sativus*, semeada no solo cultivado com var. SP 801816 (Tabela 5), observam-se diferenças ($P < 0,05$), principalmente, para os tratamentos 3 e 4, os quais receberam a mistura ametryn + trifloxysulfuron-sodium em 2003 e 2004, apresentando as maiores reduções de massa-seca nos períodos iniciais de amostragem do solo. Já, para a última coleta, em 10/02/5, os percentuais de massa seca em relação à testemunha não diferiram entre tratamentos e profundidades de coleta do solo, indicando a ausência de resíduos dos herbicidas.

Na sub-área cultivada com a var. SP 791011, verifica-se, novamente, efeito ($P < 0,05$) do herbicida sobre altura (Tabela 6) e massa-seca (Tabela 7) da planta indicadora, para os tratamentos 3 e 4, com diferenças constatadas para a 1ª e 2ª coletas, logo após a aplicação dos herbicidas em 2004. Para os tratamentos que receberam o herbicida somente em 2003 (tratamentos 1 e 2), não se constatou efeito ($P > 0,05$) de ametryn + trifloxysulfuron-sodium sobre as plantas indicadoras. Além do efeito dos herbicidas, a oscilação constatada para a altura e massa-seca entre a 1ª e última coleta do solo é decorrente, principalmente, das variações de temperatura e radiação ocorridas em cada período de cultivo, compreendido entre a semeadura e a avaliação, aos 21 dias, das plantas indicadoras em casa de vegetação.

Observando-se as avaliações realizadas para o solo cultivado com a var. SP 801816 verificam-se maiores diferenças em relação ao constatado para o solo cultivado com a var. SP 791011, tanto em altura como em massa-seca das plantas indicadoras dos tratamentos 3 e 4 em relação à testemunha. Os maiores valores constatados para altura e massa-seca, juntamente aos menores percentuais de fitotoxicidade de *C. sativus* (Figura 3-a) semeada em solo cultivado com a var. SP 79 1011 em relação a SP 80 1816 (Figura 3-b) pode estar relacionado, principalmente, às variações de textura e MO do solo. Sabe-se que a argila, juntamente com a MO, são constituintes do solo responsáveis pela maior adsorção de diversos herbicidas (Vieira et al., 1999; Procópio et al., 2001). Portanto, quanto menor a sua adsorção, maior é seu efeito herbicida. O menor percentual de argila e, principalmente, os teores inferiores de MO do solo

coletado na sub-área com a var. SP 801816 contribuem para a maior disponibilidade dos herbicidas na solução do solo, sendo sua ação mais pronunciada sobre a espécie indicadora *C. sativus*, conforme verificado no bioensaio. Embora existam inúmeros interferentes nas características de sorção de herbicidas à matéria orgânica, Cox et al. (1998) ressalta que a interação herbicida-matéria orgânica é mais estável do que aquela resultante da ligação com componentes minerais do solo e que, nesses solos, existe, em geral, menor tendência de lixiviação de herbicidas, representando um menor risco de contaminação de águas subterrâneas.

As estimativas dos resíduos de krismat[®] (apresentadas nas Figura 4-a e 4-b), para o solo cultivado nas sub-áreas com as var. SP 791011 e SP 801816, respectivamente, são representativas dos percentuais de fitotoxicidade observados na Figura 3. Verifica-se que a maior parte estimada dos resíduos permaneceu na profundidade de 0 a 0,10 m, com decréscimo dos resíduos de krismat[®] a partir da primeira para a última coleta do solo.

Para o solo com a var. SP 801816 (Figura 4-b) observa-se que, somente no tratamento 3, a planta indicadora demonstrou a presença de resíduos na última coleta, não sendo constatado ação residual dos herbicidas nos demais tratamentos. Entretanto, na sub-área com a var. SP 791011, embora em menor quantidade, os resíduos da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium foram significativos até a última avaliação, com maior permanência no local. Essa constatação enfatiza a maior capacidade de adsorção já observada para o solo cultivado com essa variedade, o que garante menor disponibilidade desses

compostos ao ataque microbiano e lixiviação para camadas inferiores do perfil do solo (Andréa & Luchini, 2002). Na sub-área cultivada com a var. SP 791011 verifica-se, também, que embora não se tenha constatado ação residual dos herbicidas nos tratamentos 1 e 2, na 1ª coleta de solo, correspondente aos 490 e 467 DAA em pré e pós-emergência, foram encontrados resíduos, em relação a esses tratamentos, na 3ª e 4ª coletas, correspondente ao período de maior precipitação na área (>100 mm mensais - Figura 1). A provável explicação para isso está na capacidade de dessorção de ametryn e trifloxysulfuron-sodium da fase sólida para a solução do solo, decorrente do aumento dos teores de água, o que tornaria esses herbicidas disponíveis para absorção e ação sobre a planta indicadora. Conforme Van Alphen & Stoorvogel (2002), os processos de lixiviação e contaminação de águas por pesticidas são fortemente influenciados pela variabilidade do solo, o qual sofre a ação direta das condições climáticas locais, devendo estas, serem incorporadas nos estudos de comportamento de herbicidas em campo.

Embora o método de bioensaio tenha sido satisfatório para a avaliação dos resíduos de krismat no solo, principalmente pela facilidade de execução e baixo custo, verifica-se que o mesmo não possibilita a distinção na quantificação da mistura comercial ametryn e trifloxysulfuron-sodium. Isso torna esse método inadequado para estimar os resíduos de misturas comerciais de herbicidas em solos, devendo-se utilizar métodos analíticos cromatográficos de separação.

Conforme proposto, a validação do método de análise simultânea de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo atendeu os requisitos de análise

prescritos para análises em nível de traços. As recuperações foram satisfatórias, com médias compreendidas no intervalo de 70 a 120% (Tabela 3) e precisão adequada, expressa pelos coeficientes de variação inferiores a 10%. Os limites de detecção (LD) obtidos no solo PVAe foram de 0,01 e 0,02 mg kg⁻¹ para ametryn e trifloxysulfuron-sodium, respectivamente. Já os limites de quantificação (LQ), que representam os menores níveis residuais quantificados com segurança, foram de 0,04 e 0,06 mg kg⁻¹ para ametryn e trifloxysulfuron-sodium, respectivamente (Tabela 3). Esses limites (LD e LQ) são semelhantes aos obtidos por Tavares et al. (2005) e aos descritos em outros trabalhos com análise por cromatografia líquida.

Observa-se, na Figura 5, que apenas o herbicida ametryn foi quantificado para as amostras de solo coletadas em ambas sub-áreas cultivadas com as var. SP 791011 (a) e SP 801816 (b); Para o herbicida trifloxysulfuron-sodium, os resíduos permaneceram, na maioria das análises, abaixo do LQ do método, não sendo detectado nas demais. Considerando a dose aplicada de 37 g i.a ha⁻¹, e levando-se em consideração o solo na profundidade de 0 a 0,10 m, verifica-se que a quantidade total disponível por grama de solo já seria inferior ao LQ do método, confirmando a ausência de quantificação desse composto no mesmo.

Porém, resíduos de ametryn foram quantificados em todo o período amostral, para os tratamentos 3 e 4 principalmente, com traços residuais para o tratamento 1, na 1ª coleta (Figura 5). Em concordância com os valores obtidos por bioensaio, verifica-se que a maioria desse herbicida permaneceu na camada de 0 a 0,10 m de profundidade do solo, embora os valores residuais encontrados

tenham sido superiores aos estimados por bioensaio. Para as avaliações realizadas para as amostras entre 0,10 a 0,20 m de coleta do solo, observa-se que, para ambas sub-áreas de cultivo, foi possível a quantificação de ametryn nessa profundidade, enfatizando-se os riscos de lixiviação desse herbicida na contaminação de águas subterrâneas. Em estudo conduzido por Lanchote et al. (2000) em solos brasileiros, resíduos de ametryn foram encontrados na maioria das amostras de água coletadas em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, embora tenham permanecido abaixo dos níveis residuais máximos estabelecidos pela agência internacional de controle ambiental. Em trabalhos realizados por Rand (2004), também se verificou que o ametryn, juntamente com DDD e DDE foram os pesticidas detectados com maior frequência em sedimentos de rios de áreas agrícolas na Flórida.

Em relação ao tempo de permanência de ametryn, verifica-se a presença de resíduos até a última data de coleta do solo, correspondente aos 198 e 165 DAA dos tratamentos 3 e 4, o que pode ser considerado como de alta persistência no ambiente. Segundo Prates et al. (2001), a baixa porcentagem de mineralização de ametryn, juntamente ao fato deste não ser metabolizado e não formar resíduo ligado, aumenta a sua permanência no solo, demandando atenção no comportamento dessa molécula em relação a prováveis problemas ambientais.

Além disso, observar-se que, ao contrário do constatado pelo método do bioensaio, os maiores teores residuais, determinados pelo método cromatográfico, se encontram no solo cultivado com a var. SP 791011. Isso pode ser explicado pelo entendimento dos métodos utilizados. Enquanto a metodologia

por bioensaio permite a estimativa indireta dos resíduos dos compostos, a separação e quantificação por cromatografia avaliam a quantidade real presente na amostra. Em adição, a solução extratora consegue retirar a maioria do herbicida adsorvido no solo, de forma que quanto maior a capacidade do solo em reter o herbicida, menor será sua degradação no meio e, conseqüentemente, maior a quantidade extraída pela solução utilizada. Por outro lado, Konstantinou et al. (2001) verificou que a degradação de outras triazinas, como atrazine, propazine e prometryne foi favorecida pelo incremento da matéria orgânica do solo, mesmo com maior capacidade de adsorção.

Embora não se tenha constatado relatos na literatura sobre a dinâmica de trifloxysulfuron-sodium em solos, ressalta-se que devido sua baixa dosagem utilizada e reduzida toxicidade para mamíferos, seu uso torna-se favorável ao meio ambiente. Entretanto, sua persistência e uso repetitivo na mesma área precisam ser mais investigados, para melhor prever seu comportamento em áreas de intensa atividade agrícola.

LITERATURA CITADA

AHMAD, R., et al., Sorption of Ametryn and Imazethapyr in twenty five soils from Pakistan and Australia. **J. Environ. Science and Health B**, v. 36, n. 2, p. 143-160, 2001.

ANDREA; M. M. DE & LUCHINI, L. C. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Boletim Informativo**, v. 27, n. 2, p. 22-24, 2002.

- CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, p. 113-122, 2000.
- CARVALHO, L. C. C. Cana-de-açúcar um mundo de oportunidades. In: **Atualidades Agrícolas**, publicação da unidade Agro BASF – S.A. p. 8-9, abril, 2004.
- CLAY, D. V. Herbicide residues in soil and plants and their bioassay. In: Streibig, J. C., Kudsk, P. **Herbicide Bioassay**. Florida: CRC Press, Inc., p. 153-172, 1993.
- COX, L. et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Science Soc. American Journal**, v. 62, p. 911-915, 1998.
- EWRC - EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL. Cite of methods in weed research. **Weed Research**, v. 4, p. 88, 1964.
- EXTOXNET – Extension toxicology network: **Pesticides information profiles**. Disponível em <http://www.extoxnet.orst.edu/pips/ametryn.htm> Acesso em 30 jan. 2005.
- HAGER, A. & NORDBY, D. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: Bissonnette. S. **Illinois agricultural pest management handbook**. University of Illinois extension, 323-326p, 2004.
- KONSTANTINOU et al. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. **J. Environm. Qual.**, v. 30, p. 121-130, 2001.
- KUDSK, P.; STREIBIG, J. C. Herbicides – a two edged sword. **Weed Research**, n. 43, p. 90-102, 2003.

- LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. **J. Environm. Qual.**, v. 31, p. 1636-1648, 2002.
- LANCHOTE, et al. HPLC screening and CG-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking Water from sugar cane area in Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 118, p. 329-337, 2000.
- LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no solo. **Anais.....** 3º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Santa Maria, RS., p. 21-34, 1999.
- LIU, Z.; CLAY, S. A.; CLAY, D. E. Spatial variability of atrazine and alachlor efficacy and mineralization in an eastern South Dakota field. **Weed Science**, v. 50, p. 662-671, 2002.
- MITCHELL, C. et al. Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in streams of the Mackay Whitsunday region, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p. 23-36, 2005.
- PFEUFFER, R. J. & RAND, G. M. South Florida ambient pesticide monitoring program. **Ecotoxicology**, v. 13, n. 3, p. 195-205, 2004.
- PRATES et al. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.
- PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em constituintes organominerais. **Planta Daninha**, v. 19 n. 3, p. 391-400, 2001
- RAND, G. M. et al. Sediment toxicity in the St. Lucie River watershed and everglades agricultural area. **Ecotoxicology**, v. 13, n. 3, p.261-274, 2004.

- RODRIGUES, B. N. & ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. Instituto Agronômico do Paraná, Londrina, 592p., 2005.
- SEEFELDT, S. S., JENSEN, S. E., FUERST, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. **Weed Technology**, v. 9, p. 218-227, 1995.
- SILVA, A. A; FERREIRA, F. A; FERREIRA, L. R. **Manejo de plantas daninhas** – DFT/UFV – 2005, ABEAS, Curso por tutoria à distância, 203p. 2005.
- SKINNER, J. A. et al. An Overview of the environmental impact of agriculture in the U.K. **J. Environ. Management**, v. 50. p. 111-128, 1997.
- SOUTHWICK, L. M. et al. Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4393-4399, 2002.
- STORK, P. & HANNAH, M. C. A bioassay method for formulation testing and residue studies of sulfonylureia and sulfonanylide herbicides. **Weed Research** v. 36, p. 271-281, 1995.
- TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.
- TAVARES et al. Determination of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 382, p. 477-484, 2005.

- VAN ALPHEN, B. J. & STOORVOGEL, J. J. Effects of soils variability and weather conditions on pesticides leaching – a farm-level evaluation. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 797-805, 2002.
- VEGA, D.; CAMBON, J. P.; BASTIDE, J. Triflusaluron-methyl dissipation in water and soil. **J. Agric. Food. Chem**, v. 48, p. 3733-3737, 2000.
- VIEIRA, E. M. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, 1999.
- VIEIRA, E. P. NEVES, A. A; QUEIROZ, M. E. L. R. Extração de piretróides em amostras de água pela técnica de extração líquido-líquido e partição em baixa temperatura. **Química Nova**, XX 2006 XX, XXX, (IN PRESS).
- WALKER. A. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. **Weed Research**, v. 27, p. 143-152, 1987.

Tabela 1 - Principais características físicas e químicas dos solos cultivados com cana-de-açúcar e utilizados na avaliação dos resíduos de ametryn e trifloxulfuron-sodium.

Características avaliadas	SOLOS ¹				
		PVAe – CV 791011		PVAe – CV 801816	
		0 – 0,10 m	0,10 – 0,20 m	0 – 0,10 m	0,10 – 0,20 m
pH ²		6,6	6,5	6,6	6,8
H ⁺ + Al ³⁺	cmol _c dm ⁻³	1,65	1,65	1,32	1,32
SB ³		4,26	3,84	3,19	3,05
CTC ⁴		5,91	5,49	4,51	4,37
V	(%)	72	70	71	70
MO		1,58	1,45	1,19	0,79
Fração Mineral (%)	Areia	43	41	58	61
	Silte	18	19	13	11
	Argila	39	40	29	28
Text. ⁵	(%)	A	A	FAA	FAA
ADA ⁶		28	30	24	22
EU ⁷	kg kg ⁻¹	0,291	0,295	0,225	0,234

¹ – O solo PVAe – Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico foi o mesmo para as duas cultivares de cana-de-açúcar (SP 791011 e SP 801816), porém as análises foram estratificadas devido a sua heterogeneidade local.

² – pH em água: relação 1:2,5

³ – Ca, Mg e Al: extrator KCl 1 mol/L, K: Extrator Mehlich I, H + Al: Extrator Acetato de cálcio 0,5 mol/L, a pH 7,0.

⁴ – Capacidade de troca de cátions estimada ao pH 7,0.

⁵ – Textura: A - Argila; FAA - Franco-Argilo-Arenosa

⁶ – ADA: argila dispersa em água

⁷ – EU: equivalente de umidade do solo.

Tabela 2 - Tratamentos utilizados no cultivo de cana-de-açúcar (Cv. SP 801816 e SP 791011) para avaliação dos resíduos de ametryn e trifloxysulfuron-sodium, nas profundidades de 0-10 e 0,10-0,20 m. Viçosa, MG, 2005.

Trat	Aplicação 1º ano*		Aplicação 2º ano*		Período entre coletas (DAA) ² / Data de coleta
	Pré-emergência	Pós-emergência	Pré-emergência	Pós-emergência	
1	ametryn + trifloxysulfuron-sodium ¹	-	-	-	490-670 / 10-08-04
2	-	ametryn + trifloxysulfuron-sodium	-	-	467-647 / 10-10-04
3	ametryn + trifloxysulfuron-sodium	-	ametryn + trifloxysulfuron-sodium	-	18-198 / 10-11-04
4	-	ametryn + trifloxysulfuron-sodium	-	ametryn + trifloxysulfuron-sodium	45-165 / 10-02-05
5	Testemunha sem herbicida				

* Volume de calda utilizado 200 L ha⁻¹.

¹ – Mistura comercial Krismat[®], contendo 1,463 kg de ametryn + 37 g de trifloxysulfuron-sodium.

² – DAA – Dias após a aplicação dos herbicidas em pré e pós-emergência. Os períodos referem-se às coletas realizadas entre 10/08/04 e 10/02/05.

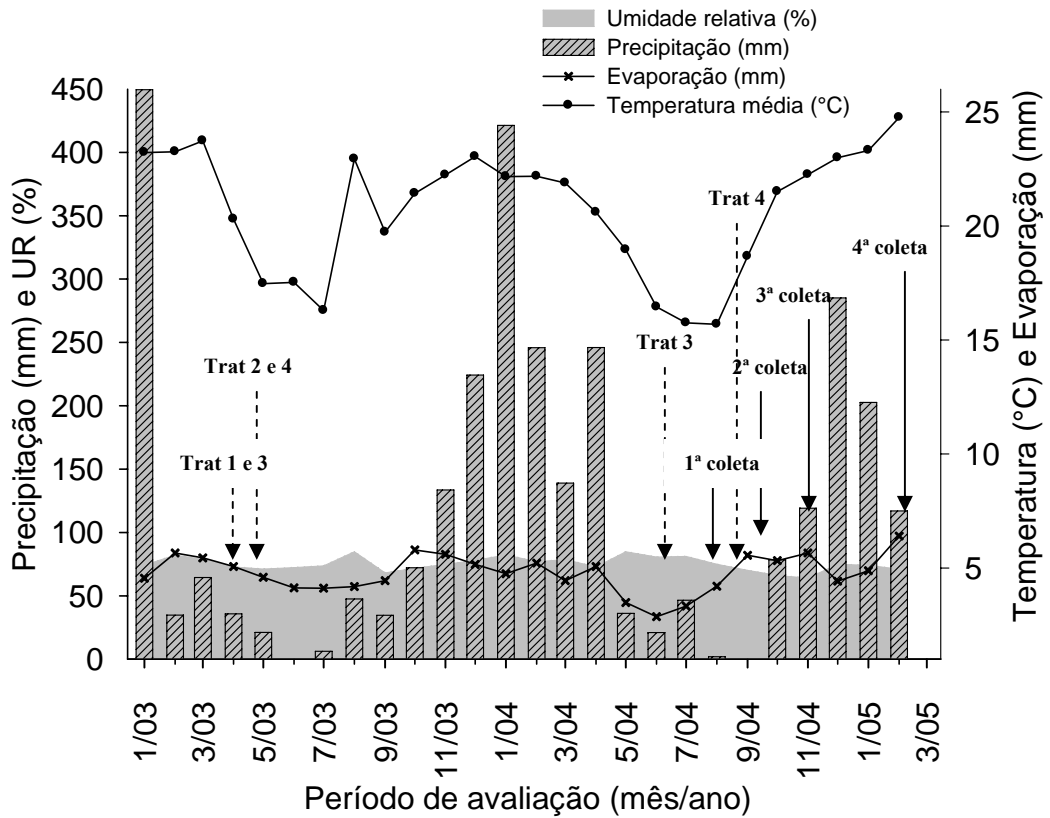


Figura 1 – Médias mensais para umidade relativa (%), precipitação pluvial (mm), evaporação (mm) e temperatura média do ar (°C) observadas na estação experimental de Ponte Nova – MG, (20° 20' S e 43° 48' W) durante a condução do experimento. Os tratamentos 1, 2 e 3, 4 referem-se, respectivamente, as aplicações em pré e pós-emergência em 2003 e 2003/2004.

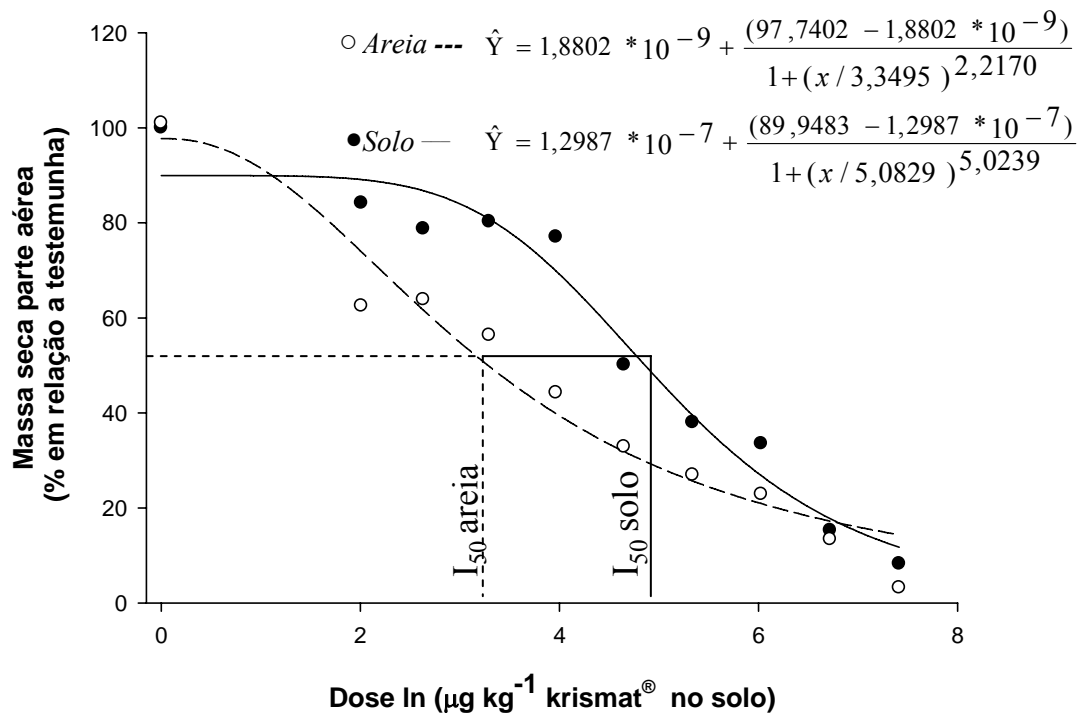


Figura 2 – Estimativas das Curvas de dose-resposta para massa-seca da parte aérea de *Cucumis sativus*, avaliada aos 21 dias após aplicação dos herbicidas, em função de doses (x) crescentes da mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium aplicadas em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (—) e em areia (---).

Tabela 3 – Principais propriedades dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium, juntamente com os parâmetros obtidos na validação do método de extração simultânea em solo, por partição em baixa temperatura.

PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS AVALIADOS		
Propriedades	Herbicidas¹	
	<i>Ametryn</i>	<i>Trifloxysulfuron-sodium</i>
Peso molecular	227,35	459,34
pKa²	4,1	4,76
Log K_{ow}	2,63	1,40
Solubilidade em água (mg L⁻¹)	200 (22 °C)	352 (25 °C)
VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO		
Parâmetros avaliados	<i>Ametryn</i>	<i>Trifloxysulfuron-sodium</i>
Limite de Detecção (mg L⁻¹)	0,01	0,02
Limite de Quantificação (mg L⁻¹)	0,04	0,06
Percentual Recuperação³	83,31	94,72
Coefficiente de Variação (%)⁴	8,44	1,40
Curva analítica⁵	$\hat{Y}=116972 X + 8215,80$	$\hat{Y}=43066 X + 2066,30$
Coefficiente de determinação (r²)	0,9999	0,9994

¹ – Fonte: Rodrigues & Almeida, 2005;

² – Obtidos a 20 °C;

³ – Percentuais médios obtidos entre as médias dos níveis de fortificação, correspondentes a 1, 3 e 10 vezes o Limite de Quantificação (LQ). As médias dentro de cada nível de fortificação foram calculadas a partir de sete repetições;

⁴ – Coeficientes de variação médios obtidos a partir das médias de cada nível de fortificação (1, 3 e 10 vezes o LQ);

⁵ – Curvas utilizadas nos cálculos de resíduos no solo, onde *X* representa a concentração do composto em µg mL⁻¹.

Tabela 4 – Estimativas das médias das alturas (cm) das plantas indicadoras de *Cucumis sativus*, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar (SP 801816), coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em diferentes períodos, após a aplicação da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium.

Profundidade (m)	ALTURA (cm)				
	Tratamentos ¹				
	1ª Coleta ²				
	1	2	3	4	5
0 – 0,10	6,00 aBC	7,61 aAB	3,06 aC	5,88 aB	9,86 aA
0,10 – 0,20	5,47 aA	6,01 aA	3,58 aA	4,33 aA	5,86 bA
	2ª Coleta				
0 – 0,10	11,96 aAB	13,45 aA	7,21 bB	6,81 aB	15,62 aA
0,10 – 0,20	13,08 aAB	14,08 aA	12,08 aAB	8,29 aB	13,45 aAB
	3ª Coleta				
0 – 0,10	8,79 aAB	6,29 aAB	4,92 aB	7,17 aAB	10,67 aA
0,10 – 0,20	6,31 bA	4,79 bA	4,08 aA	4,71 bA	6,92 bA
	4ª Coleta				
0 – 0,10	5,54 aA	6,17 aA	6,46 aA	6,05 aA	5,71 aA
0,10 – 0,20	5,62 aA	5,62 aA	5,54 aA	5,33 aA	4,53 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (coluna) ou maiúscula (linha), não diferem entre si, pelos testes F e de Tukey ($P > 0,05$), respectivamente, para cada coleta.

¹ Os tratamentos 1, 2 e 3, 4 referem-se, respectivamente, as aplicações em pré e pós-emergência em 2003 e 2003/2004, além do tratamento 5 (testemunha) sem herbicida.

² As 1ª, 2ª, 3ª e 4ª coletas, referem-se respectivamente às datas 10/08, 10/10, 10/11/2004 e 10/02/05 de amostragem do solo.

Tabela 5 – Estimativas das médias de massa-seca (% em relação à testemunha) das plantas indicadoras de *Cucumis sativus*, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar (SP 801816), coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em diferentes períodos, após a aplicação da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium.

Profundidade (m)	MASSA-SECA (%)			
	Tratamentos ¹			
	1ª Coleta ²			
	1	2	3	4
0 – 0,10	71,76 aA	83,70 bA	47,97 bB	75,58 aA
0,10 – 0,20	84,49 aB	116,73 aA	71,80 aB	90,46 aAB
	2ª Coleta			
0 – 0,10	87,20 aA	88,72 aA	56,58 bB	58,17 aB
0,10 – 0,20	94,39 aA	90,33 aA	87,41 aAB	73,91 aB
	3ª Coleta			
0 – 0,10	94,94 aA	97,27 aA	63,88 aB	70,13 aAB
0,10 – 0,20	91,02 aA	90,58 aA	82,75 aA	81,32 aA
	4ª Coleta			
0 – 0,10	94,76 aA	98,44 aA	98,98 aA	96,59 aA
0,10 – 0,20	114,77 aA	105,08 aA	114,19 aA	96,49 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (coluna) ou maiúscula (linha), não diferem entre si, pelos testes F e Tukey ($P>0,05$), respectivamente, para cada coleta.

¹ Os tratamentos 1, 2 e 3, 4 referem-se, respectivamente, as aplicações em pré e pós-emergência em 2003 e 2003/2004. O tratamento 5 testemunha (não apresentado) foi considerado como 100% de massa-seca.

² As 1ª, 2ª, 3ª e 4ª coletas, referem-se respectivamente às datas 10/08, 10/10, 10/11/2004 e 10/02/05 de amostragem do solo.

Tabela 6 – Estimativas das médias das alturas (cm) das plantas indicadoras de *Cucumis sativus*, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar (SP 791011), coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em diferentes períodos, após a aplicação da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium.

Profundidade (m)	ALTURA (cm)				
	Tratamentos ¹				
	1ª Coleta ²				
	1	2	3	4	5
0 – 0,10	7,46 aA	9,40 bA	3,92 aB	6,92 aA	8,54 aA
0,10 – 0,20	8,28 aA	6,68 aAB	5,22 aB	6,93 aAB	5,78 bAB
	2ª Coleta				
0 – 0,10	16,33 aA	17,74 aA	9,67 aBC	8,18 bC	12,50 aB
0,10 – 0,20	12,60 bA	13,01 bA	11,00 aA	11,96 aA	13,06 aA
	3ª Coleta				
0 – 0,10	8,69 aA	6,21 aA	7,37 aA	6,58 aA	9,37 aA
0,10 – 0,20	6,45 aA	4,82 aA	4,21 aA	5,08 aA	6,12 aA
	4ª Coleta				
0 – 0,10	5,08 aA	6,60 aA	6,18 aA	5,71 aA	6,25 aA
0,10 – 0,20	4,04 aA	5,09 bA	4,67 bA	4,33 bA	5,15 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (coluna) ou maiúscula (linha), não diferem entre si, pelos testes F e de Tukey ($P>0,05$), respectivamente, para cada coleta.

¹ Os tratamentos 1, 2 e 3, 4 referem-se, respectivamente, as aplicações em pré e pós-emergência em 2003 e 2003/2004, além do tratamento 5 testemunha sem herbicida.

² As 1ª, 2ª, 3ª e 4ª coletas, referem-se respectivamente às datas 10/08, 10/10, 10/11/2004 e 10/02/05 de amostragem do solo.

Tabela 7 – Estimativas das médias de massa-seca (% em relação à testemunha) das plantas indicadoras de *Cucumis sativus*, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar (SP 791011), coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em diferentes períodos, após a aplicação da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-

Profundidade (m)	MASSA-SECA (%)			
	Tratamentos ¹			
	1ª Coleta ²			
	1	2	3	4
0 – 0,10	108,19 bA	112,06 aA	55,36 bB	110,79 bA
0,10 – 0,20	157,90 aA	135,10 aA	111,61 aA	106,76 aA
	2ª Coleta			
0 – 0,10	124,14 aA	129,29 aA	73,01 aB	71,85 bB
0,10 – 0,20	105,23 aA	106,79 bA	93,72 aA	94,49 aA
	3ª Coleta			
0 – 0,10	117,16 aA	99,49 aA	116,90 aA	79,64 aA
0,10 – 0,20	104,97 aA	93,14 aA	89,21 aA	107,74 aA
	4ª Coleta			
0 – 0,10	99,59 aA	96,15 aA	100,73 aA	89,40 aA
0,10 – 0,20	101,41 aA	94,99 aA	82,77 bA	90,80 aA

sodium.

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (coluna) ou maiúscula (linha), não diferem entre si, pelos testes F e de Tukey ($P > 0,05$), respectivamente, para cada coleta.

¹ Os tratamentos 1, 2 e 3, 4 referem-se, respectivamente, as aplicações em pré e pós-emergência em 2003 e 2003/2004. O tratamento 5 testemunha (não apresentado) foi considerado como 100% de massa-seca.

² As 1ª, 2ª, 3ª e 4ª coletas, referem-se respectivamente às datas 10/08, 10/10, 10/11/2004 e 10/02/05 de amostragem do solo.

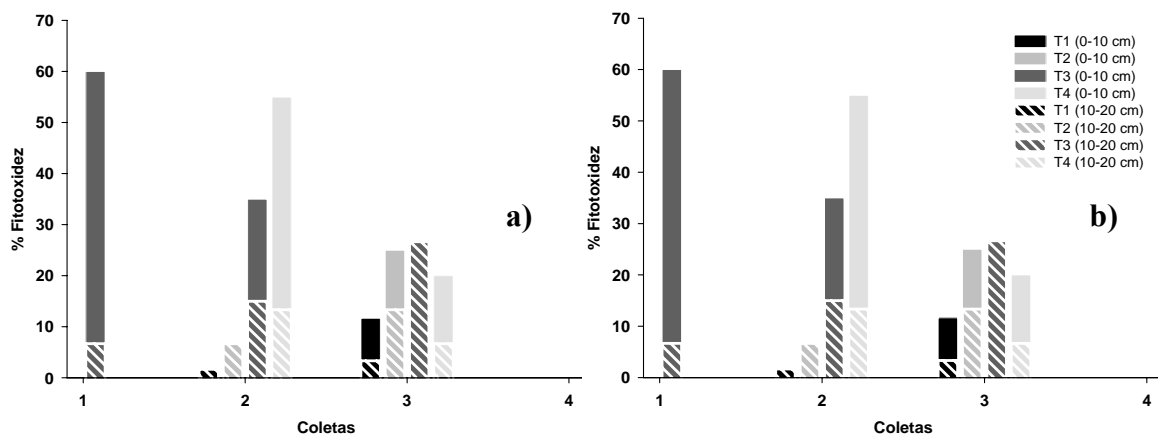


Figura 3 – Estimativas do percentual de intoxicação das plantas de *Cucumis sativus*, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar **a)** SP 791011 e **b)** SP 801816), coletado nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em diferentes períodos, após a aplicação da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium (Krismat[®]).

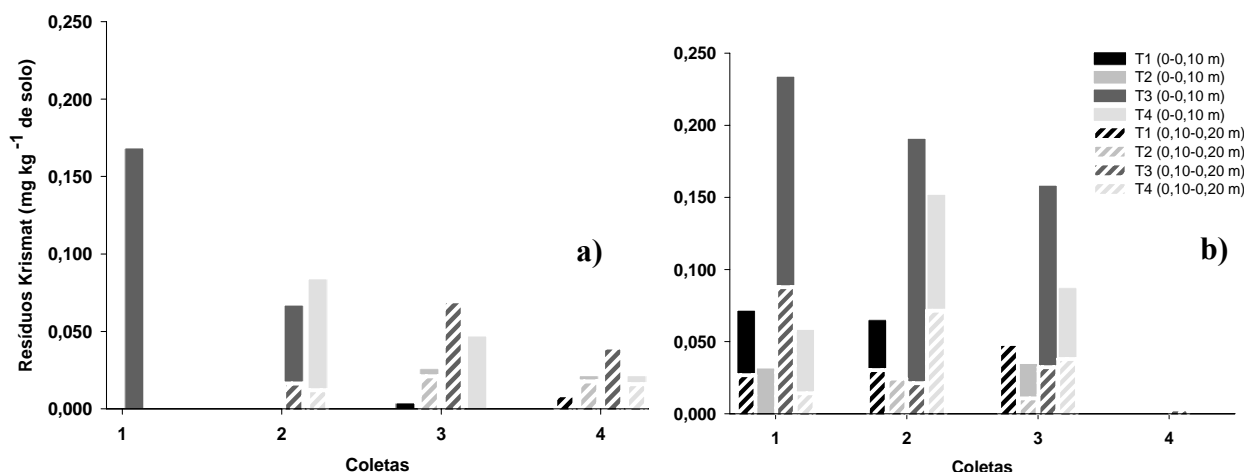


Figura 4 – Estimativas dos resíduos da mistura comercial dos herbicidas ametryn e trifloxysulfuron-sodium (krismat[®]) estimados nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar **a)** SP 791011 e **b)** SP 801816), em função da curva de dose-resposta da massa-seca das plantas indicadoras de *Cucumis sativus*.

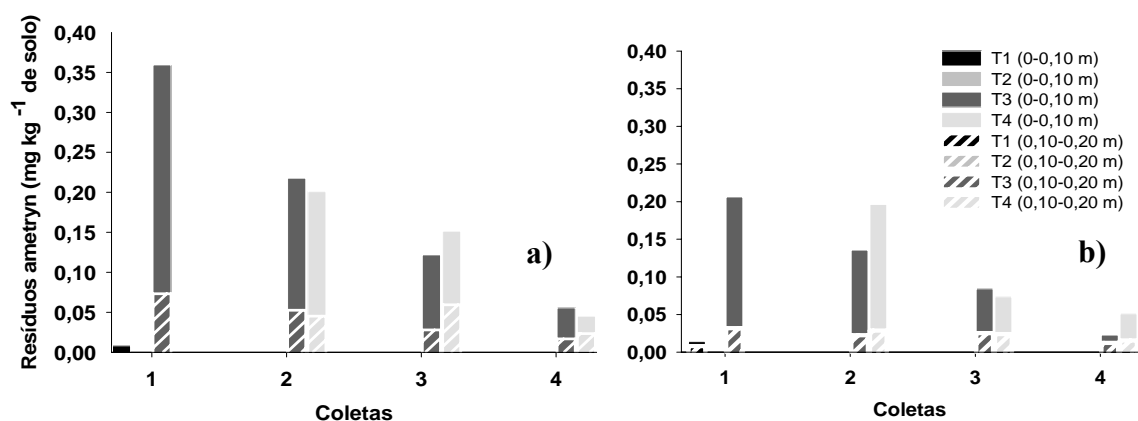


Figura 5 – Estimativas dos resíduos do herbicida ametryn determinados por cromatografia líquida, nas profundidades de 0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico cultivado com cana-de-açúcar **a)** SP 791011 e **b)** SP 801816).

AGRADECIMENTOS

Aos prof^{os} Antonio Augusto Neves, do Laboratório de Análises Químicas de Água – LAQUA, Antônio Jacinto Demuner e Luiz Cláudio de A. Barbosa do Laboratório de Síntese de Agroquímicos - LASA, pertencentes ao Departamento de Química Analítica da Universidade Federal de Viçosa.

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A mistura comercial ametryn + trifloxysulfuron-sodium, aplicada em pós-emergência de *Cyperus rotundus*, é mais eficiente em relação às aplicações em pré-emergência da planta daninha, sendo possível a redução da dose comercial recomendada.

- As aplicações em pré-emergência de ametryn + trifloxysulfuron-sodium possibilitam maior redução no banco de tubérculos, embora seja necessário o uso de doses mais elevadas.

- Ametryn e trifloxysulfuron-sodium apresentam capacidade e mecanismos de dessorção distintos para os solos estudados.

- A maior adsorção de ametryn correlaciona-se, positivamente, com os teores de matéria orgânica e argila dos solos.

- A adsorção de trifloxysulfuron-sodium apresenta baixa correlação com as propriedades dos solos, sendo suposto sua adsorção aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al presentes.

- O baixo índice de *Histerese* para ametryn evidencia alta capacidade de dessorção desse herbicida em relação ao trifloxysulfuron-sodium.

- Uma vez adsorvido, dificilmente trifloxysulfuron-sodium retorna a solução do solo, representando elevados índices de *Histerese* nos solos estudados.

- Não foram detectados resíduos de trifloxysulfuron-sodium por HPLC, mesmo após dezoito dias da sua aplicação, embora os mesmos tenham sido detectados pelo método biológico.

- A persistência de ametryn, em Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico, cultivado com cana-de-açúcar, foi superior a 180 dias após sua aplicação.

- Muita atenção deve ser dada ao uso do herbicida ametryn, o qual demonstra elevada capacidade de contaminação de águas subterrâneas, principalmente em áreas de intenso cultivo de cana-de-açúcar e em solos arenosos com baixos teores de matéria orgânica.