

AUTIERES TEIXEIRA FARIA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO TEBUTHIURON
EM LATOSSOLOS BRASILEIROS**

Dissertação 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

2013

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

T

F224s
2013 Faria, Autieres Teixeira, 1989-
Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tebuthiuron
em latosolos brasileiros / Autieres Teixeira Faria. – Viçosa, MG,
2013.

viii, 60f : il. ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Dinâmica no solo. 3. Impacto ambiental.
4. Cromatografia a líquido de alta eficiência. 5. Solos -
Lixiviação. 6. Solos - Movimento dos herbicidas. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Fitotecnia. Programa de
Pós-Graduação em Fitotecnia. II. Título.

CDD 22 ed. 632.954

AUTIERES TEIXEIRA FARIA

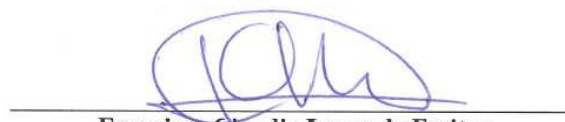
**SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA-VIDA E LIXIVIAÇÃO DO
TEBUTHIURON EM LATOSSOLOS BRASILEIROS**

Dissertação 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: 26 DE JULHO DE 2013.



Leonardo D'antonino
(Coorientador)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Coorientador)

Francisco Claudio Lopes de Freitas

Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

VIÇOSA
MINAS GERAIS –BRASIL

2013

*Aos meus pais, Benjamin e Marilda, ao meu
irmão Douglas e a minha namorada Ariana.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e paciência para saber dosar tudo na minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa, e ao Departamento de Fitotecnia, pela oportunidade de realização deste curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

Ao professor Antonio Alberto da Silva, pelos grandes ensinamentos, dedicação e paciência.

Ao professor Paulo Roberto Ribeiro Rocha, pelo grande auxílio na realização da experimentação e ao doutor Leonardo D'antonino, pelas críticas e sugestões apresentadas neste trabalho.

A meus pais, Benjamin e Marilda, por sempre motivarem a minha busca.

A meu irmão Douglas pelo companherismo e ajuda, e a toda minha família pelo incentivo.

À Arianne pelo carinho e paciência.

Aos eternos amigos e colegas da Equipe Daninhas, por me ensinarem o significado da amizade, pela disponibilidade e aconselhamentos, contribuindo diretamente no desenvolvimento deste trabalho, Em especial os Doutorandos Ana Beatriz e Daniel Valadão e aos estagiários que participaram ativamente desse trabalho.

A todos outros que, de alguma forma, contribuíram para concretização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Autieres Teixeira Faria, filho de Benjamin Saraiva de Faria e Marilda Tereza Gomes Teixeira Faria, nascido em 10 de dezembro de 1989, no município de Viçosa, Minas Gerais.

Em dezembro de 2006, completou o ensino médio na Escola Estadual Pedro Lessa, em São Miguel do Anta, Minas Gerais, Brasil.

Em março de 2007 iniciou o curso de graduação em Agronomia na Universidade Federal de Viçosa- MG, recebendo o título de Engenheiro Agrônomo em Janeiro de 2012. Minas Gerais, Brasil.

Em Março do mesmo ano, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em 26 de julho de 2013.

ÍNDICE

AUTIERES TEIXEIRA FARIA.....	i
AUTIERES TEIXEIRA FARIA.....	i
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 BIBLIOGRAFIA.....	3
2.0 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TEBUTHIURON EM SOLOS BRASILEIROS.....	5
2.1 RESUMO.....	5
2.2 ABSTRACT.....	6
2.3 INTRODUÇÃO.....	7
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	8
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
2.6 BIBLIOGRAFIA.....	18
3. 0 MEIA-VIDA DO TEBUTHIURON EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO COM DIFERENTES VALORES DE pH.....	20
3.1 RESUMO.....	20
3.2 ABSTRACT.....	21
3.3 INTRODUÇÃO.....	22
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
3.6 BIBLIOGRAFIA.....	28
4. LIXIVIAÇÃO DO TEBUTHIURON EM LATOSSOLOS BRASILEIROS.....	30
4.1 RESUMO.....	30
4.2 ABSTRACT.....	31
4.3 INTRODUÇÃO.....	32
4.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	33

<u>4.6 BIBLIOGRAFIA.....</u>	<u>47</u>
<u>5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</u>	<u>50</u>
<u>6.0 ANEXOS.....</u>	<u>51</u>
<u>6.1 VALIDAÇÃO.....</u>	<u>51</u>

RESUMO

FARIA, Autieres Teixeira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013.
Sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do tebuthiuron em latossolos brasileiros. Orientador: Antonio Alberto da Silva. Coorientadores: Leonardo D'Antonino e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Nas condições tropicais ocorre grande variedade de solos e de clima. Nesta região são escassas as pesquisas sobre o comportamento dos herbicidas nos solos. Aplicações desses produtos sem o conhecimento de suas interações com os atributos dos solos e condições climáticas podem ser uma das causas da ineficiência agrônoma, observadas com certa frequência, além dos elevados riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. O tebuthiuron é um dos herbicidas mais utilizados em cana-de-açúcar no Brasil e sua dinâmica nos solos tropicais é pouco estudada. Assim, realizou-se este trabalho que teve como objetivo avaliar a sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do herbicida tebuthiuron nos Latossolos Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Amarelo e Latossolo Vermelho. Para isso foram utilizados métodos de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) sendo os resultados comprovados por métodos biológicos. Foram realizados três experimentos, sendo o primeiro para determinar a sorção e dessorção do tebuthiuron em latossolos, o segundo a lixiviação desse herbicida no perfil do solo e o terceiro, a sua meia-vida nesses solos. A sorção do tebuthiuron seguiu uma mesma tendência nos diferentes solos, caracterizando-se em duas fases. Numa fase inicial, a sorção ocorreu de forma mais rápida, e em seguida exibindo uma fase mais lenta. A sorção foi diretamente proporcional aos teores de matéria

orgânica e argila nos solos. Por outro lado, a dessorção desse herbicida foi inversamente proporcional a sorção. A lixiviação do tebuthiuron foi maior nos LV pH 5,0 e pH 6,2 e LA pH 6,3, sendo reduzida por maiores teores de matéria orgânica e argila. A degradação do tebuthiuron no solo seguiu um modelo exponencial, e a sua meia-vida no solo foi influenciada pelo teor de matéria orgânica, CTC e teor de argila. No LVA pH 5,0, a meia-vida do tebuthiuron foi de 155 dias. No mesmo solo, com o pH alterado para 5,9, a meia-vida desse herbicida foi de 117 dias após sua aplicação. Conclui-se que a sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tebuthiuron são influenciadas pelas características químicas (matéria orgânica e CTC) e físicas (teor de argila) do solo. A matéria orgânica aumentou a sorção e reduziu a dessorção e a lixiviação do tebuthiuron. Por outro lado em solos com maior CTC a persistência do tebuthiuron foi reduzida. Os ensaios biológicos podem ser utilizados na confirmação dos resultados da cromatografia.

ABSTRACT

FARIA, Autieres Teixeira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July of 2013. **Sorption, desorption, leaching and half-life of tebuthiuron in Brazilian latosols.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Leonardo D'Antonino and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

In tropical conditions occurs variety of soil and climate. In this region there is little research on the behavior of herbicides in soils. Applications of these products without the knowledge of their interactions with soil properties and climatic conditions can be a cause of inefficiency agronomic observed infrequently, and the high risk of contamination of surface and groundwater. The tebuthiuron is one of the most commonly used herbicides in sugar cane in Brazil and its dynamics in tropical soils is poorly studied. Thus, it was held that this work was to evaluate the sorption, desorption, half-life and leaching of the herbicide tebuthiuron in Red-Yellow humic Latosol (LVAh), Typic. For this methods were used high performance liquid chromatography (HPLC) and the results verified by biological methods . Three experiments were conducted, the first to determine the sorption and desorption of tebuthiuron latosols the second herbicide leaching in the soil profile and the third, the half -life in these soils. Sorption tebuthiuron followed the same trend in different soils, characterized in two phases. Initially, the sorption occurred more quickly, and then displaying a slower phase. The sorption was directly proportional to the amount of organic matter and clay soils. On the other hand, desorption was inversely proportional herbicide sorption. The leaching of tebuthiuron was higher in LV pH 5,0 and pH 6,2 and pH 6,3 LA , being reduced by higher levels of organic matter and clay . The degradation of tebuthiuron in soil followed an exponential model, and its half-life in soil is influenced by soil organic matter content, CEC and clay content. In LVA pH 5,0, the half -life of tebuthiuron was 155 days. On the same soil, with pH changed to 5,9, the half-life of this herbicide was 117 days after its application. It is concluded that the sorption, desorption and leaching half-life tebuthiuron are influenced by the chemical

characteristics (CEC and organic matter) and physical (content of clay) soil. Organic matter increased the sorption and desorption and reduced leaching of tebuthiuron. On the other hand, in soils with higher CEC persistence tebuthiuron was reduced. Biological assays can be used to confirm the results of chromatography.

INTRODUÇÃO GERAL

Todos os anos, bilhões de dólares são investidos em herbicidas, buscando minimizar o prejuízo causado pelas plantas daninhas em diversas culturas. Na cana-de-açúcar, essas plantas, quando não controladas ou controladas de forma ineficiente, podem causar redução de mais de 40% na produtividade, além de gastos superiores a 30% do custo final de produção. Além disso, podem reduzir a longevidade do canavial e o número de cortes viáveis, influenciando na qualidade da matéria prima, pela competição direta e indireta pelos recursos do meio e dificultar operações de colheita e transporte (Lorenzi, 1995; Kuva et al., 2003).

Diante dessa situação, é imprescindível o controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. Neste controle o método mais utilizado é o químico, por exigir menor dependência de mão de obra, cada vez mais onerosa e escassa, difícil de ser encontrada no momento certo na quantidade e qualidade necessárias; ser eficiente até mesmo em épocas chuvosas além de outras vantagens (Silva et al., 2007). Todavia, para que o método químico seja eficiente é necessário conhecer as espécies infestantes, assim como as interações entre a molécula do herbicida, o solo e o clima. Assim que o herbicida é aplicado, iniciam-se inúmeros processos de remoção desse composto do alvo de aplicação (Silva et al., 2007).

Quando interceptada, na superfície foliar das plantas, a molécula pode ser absorvida, removida pela precipitação, chegando ao solo, sofrer fotodegradação ou até mesmo volatilizar. Quando cai diretamente sobre o solo, pode sofrer inúmeros processos, tais como a degradação e o transporte. Os processos de degradação incluem a degradação biológica por organismos do solo, transformações fotoquímicas, degradações químicas e abióticas. Já o transporte de herbicidas no solo pode ocorrer no perfil (lixiviação), na superfície do solo (escoamento) ou para a atmosfera (volatilização), e varia em função do tipo de processo envolvido: absorção, difusão ou convecção. Os herbicidas, em sua maioria, são compostos orgânicos e, portanto, instáveis no meio ambiente, o que evita que se acumulem quando utilizados repetidamente (Havens et al., 1995).

O efeito residual dos herbicidas no ambiente não só apresenta riscos ambientais, mas também limita a rotação de culturas sensíveis. No entanto,

herbicidas diferentes apresentam estabilidades diferentes. Assim, podem permanecer por mais ou menos tempo no ambiente, podendo prolongar sua exposição aos processos de degradação e transporte, em função tanto da estabilidade como das características físico-químicas das moléculas (Havens et al., 1995). No entanto, há a necessidade de aprimorar os critérios para o uso desses herbicidas, principalmente, para evitar os processos de transporte que podem levar a danos ao meio ambiente (Coleman et al., 2002; Celis et al., 2005).

Especificamente na cultura da cana-de-açúcar, necessita-se de maior precaução, devido às diversificadas modalidades de cultivo: cana planta de ano, cana planta de ano e meio e o manejo em pós-colheita de soqueiras, onde cada modalidade apresenta características específicas, e que na maioria das vezes, não é considerada quando se opta por utilizar herbicidas de longo período residual (Passos et al., 2011).

Como consequência, muitos desses herbicidas utilizados no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar são frequentemente relatados em pesquisas de monitoramento de aquíferos e outros recursos hídricos, pela capacidade de serem transportados no perfil do solo. Trabalhos descrevem a degradação e a lixiviação dos herbicidas alachlor, atrazine, metolachlor, simazine e trifluralin em solos brasileiros, onde foi detectada a presença destes no perfil do solo e no lixiviado coletado em lisímetros de 95 cm de profundidade (Laabs et al., 2002).

Ao mesmo tempo em que se busca maximizar o controle das plantas daninhas faz-se necessário conhecer os parâmetros de sorção e lixiviação de herbicidas que auxiliam na prevenção dos prejuízos ambientais e na predição da dinâmica e potencial residual a culturas em sucessão. Isto é necessário, pois a aplicação intensiva de herbicidas em solos cuja capacidade de sorção seja baixa pode resultar em danos produtivos às culturas posteriormente instaladas, assim como, favorecer a contaminação de reservas de água (Silva et al., 2012).

Dentre os herbicidas com potencial de lixiviação destaca-se o tebuthiuron. Esse herbicida do grupo das uréias, inibidor do fotossistema II, é utilizado em pré ou pós emergência para controle de folhas largas e gramíneas, sendo um herbicida de longo residual no solo, podendo chegar à meia-vida de 360 dias. Dentro deste grupo se encontram também o diuron, o ametryn e o hexazinone, todos de longo período residual (derivados das triazinas e das uréias substituídas). Esses

herbicidas, no fotossistema II, competem com a plastoquinona parcialmente reduzida (QbH) pelo sítio na proteína D-1, ocasionando a saída da plastoquinona e interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas (Silva et al., 2007).

O tebuthiuron aplicado no solo é absorvido pelas raízes das plantas, sendo acumulado na parte aérea, pode causar sério impacto ambiental pela possibilidade de contaminação da água na superfície do solo e subterrânea pelo alto potencial de escoamento superficial (Pires et al., 2005). Por esse herbicida apresentar alta solubilidade em água e baixo K_{oc} , é recomendado para aplicação na cultura da cana-de-açúcar em épocas secas (Inoue et al., 2007), controlando as plantas daninhas mesmo na presença de palha (Negrisoli et al., 2007). Essas características tem contribuído para aumentar a utilização desse herbicida. No entanto, por apresentar residual longo, permanece no solo por todo período chuvoso, associado à alta solubilidade em água que favorece sua lixiviação. O que pode ser monitoramento da lixiviação no campo por amostragem direta da água subterrânea, análise de amostras de solo ou estudos com lisímetros (Oliveira & Brighenti, 2011).

O movimento do tebuthiuron no perfil do solo é dependente das características físicoquímicas do solo. Na comparação da lixiviação desse herbicida em um Neossolo Quartzarênico com um Latossolo Vermelho, foi detectado que a lixiviação no primeiro solo foi em média 6,7 vezes maior que no segundo (Gomes et al., 2006).

Desta forma, considerando a grande utilização do tebuthiuron no controle de plantas daninhas em canaviais, às variações nos ambientes de cultivo e à escassez de dados sobre a dinâmica deste herbicida nos solos brasileiros, propõe-se com este trabalho....

1.1 BIBLIOGRAFIA

CELIS, R. et al. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. **Europ. J. Soil Sci.**, v. 56, n. 3, p. 287-297, 2005.

COLEMAN, J. O. D. et al. Exploiting plant metabolism for the phytoremediation of persistent herbicides. **Environ. Sci. Pol. Res.**, v. 9, n. 1, p. 18-28, 2002.

GOMES, M. A. F. et al. Movimento do herbicida tebutiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 2, p. 479-483, 2006.

HAVENS P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In: Smith I. & Albert E. **Handbook of weed science management systems**. New York.1995.

KUVA, M.A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.21, n.1, p.37-44, 2003.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. & ZECH, W., Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **J Environ Qual**, 31:256-268, 2002.

LORENZI, H. Plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: Plantas daninhas na lavoura do nordeste brasileiro. In: ENCONTRO TÉCNICO GOAL, CANA-DE-AÇÚCAR, 4., 1995, Recife. **Anais...** Recife: 1995.

INOUE, M. H. et al. Performance de associações de herbicidas em cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Revista Brasileira de Herbicidas**, Umuarama, v. 6, n. 2, p. 32-41, jul./dez. 2007.

NEGRISOLI, E. et al. Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 25, n. 3, p. 621-628, jul./set. 2007.

OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

PASSOS, A. B. R. J., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. **Sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros**. ,2011.

PIRES, F. R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 23, n. 4, p. 711-717, out./dez. 2005.

SILVA. A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-61.

SILVA, L.O.C., SILVA, A.A., D'ANTONINO, L., QUEIROZ, M.E.L.R., LIMA, C.F. e FREITAS, F.C.L.; Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

TOFOLI, G. R. et al. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009.

2.0 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TEBUTHIURON EM SOLOS BRASILEIROS

Sorption and desorption of tebuthiuron in Brazilian soils.

2.1 RESUMO

Os herbicidas são ferramentas essenciais para o cultivo da cana-de-açúcar. Com a utilização desses produtos é possível o cultivo de extensas áreas com baixa demanda de mão-de-obra e custos. Isto, associado à demanda mundial por energia, tem proporcionado a expansão da cultura da cana-de-açúcar no Brasil. No entanto, para que os herbicidas sejam eficientes do ponto de vista técnico e ambiental são necessários conhecimentos de suas interações com o ambiente; os quais são escassos em solos tropicais. Desta forma, neste trabalho foi determinada a sorção e a dessorção do tebuthiuron, herbicida muito utilizado na cana-de-açúcar, em solos com diferentes características físico-químicas utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os solos estudados foram: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH=5,0 e pH= 5,9; Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) pH= 4,8 e pH= 5,8 e Latossolo Amarelo (LA) pH=6,3. As determinações do tempo de equilíbrio, da sorção e da dessorção do tebuthiuron foram determinadas por meio do método batch equilibrium. A sorção seguiu a mesma tendência em todos os solos, caracterizando-se por duas fases. Na fase inicial, a sorção ocorreu de forma mais rápida, decrescendo em seguida um comportamento mais lento na segunda fase. A sorção do tebuthiuron nos solos LVAh, LVA e LA com e sem correção de pH, ajustou-se ao modelo de Freundlich, caracterizando-se como isotermas do tipo L e se mostrou dependente dos teores de matéria orgânica e argila nos solos. A dessorção do tebuthiuron foi inversamente proporcional a sorção desse herbicida nos solos avaliados.

Palavras chave: Herbicidas; dinâmica no solo, eficiência técnica e impacto ambiental.

2.2 ABSTRACT

Herbicides are essential tools for the cultivation of sugar cane. With the use of these products is possible the cultivation of large areas with low demand of skilled manpower and costs. This coupled with the global demand for energy has provided the expansion of cultivation of sugar cane in Brazil. However, for that herbicides are effective from the standpoint of technical and environmental knowledge is required for its interactions with the environment, which are scarce in tropical soils. Thus, this study addresses the sorption and desorption of tebuthiuron, herbicide widely used in cane sugar, in soils with different physicochemical characteristics using high performance liquid chromatography (HPLC). The soils studied were: Red-yellow Latosol (LVA) pH = 5,0 and pH = 5,9; Red-Yellow humic Latosol (LVAh) pH = 4,8 and pH = 5,8 and Yellow Latosol (LA) pH = 6,3. The determination of the equilibrium time, the sorption and desorption tebuthiuron were determined by equilibrium batch method. The sorption followed the same trend in all soils, characterized by two phases. In the initial phase, the sorption occurred more quickly, decreasing thereafter the slowest in the second phase. Sorption tebuthiuron in soils LVAh, LVA and LA with and without pH correction, set the Freundlich model, characterizing the type L isotherm and seems to be dependent of the content of organic matter and clay soils. The desorption of tebuthiuron was inversely proportional to the sorption of this herbicide in soils evaluated.

Keywords: Herbicides; soil dynamics; technical and environmental efficiency.

2.3 INTRODUÇÃO

A utilização de herbicidas com longo período residual é uma prática rotineira, principalmente em culturas que não proporcionam a cobertura rápida do solo e, por isso, estão sujeitas a longos períodos de interferência das plantas daninhas. Para recomendações seguras desses produtos, do ponto de vista técnico e ambiental (alta eficiência de controle plantas daninhas, ausência de intoxicação da cultura e de contaminação do solo e água), é necessário conhecer as interações dos herbicidas com características químicas e físicas do solo (Silva et al., 2007).

Quando uma molécula de herbicida entra em contato com o solo, ela estará sujeita a processos físicos e químicos que podem resultar na sorção da molécula pelos coloides do solo, na absorção dessas pelas plantas e micro-organismos. Essas moléculas podem ainda, ser degradadas ou lixiviadas para camadas mais profundas. (Havens et al., 1995; Prata & Lavorenti, 2000 e Oliveira JR. & Regitano, 2009). Rocha et al. (2013) pressupõem que a absorção dos herbicidas pelas plantas, a eficácia no controle das plantas daninhas e a movimentação no solo, dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção.

Devido ao extenso uso de herbicidas na cultura, o uso desses produtos tem despertado preocupação em relação ao risco ambiental, principalmente no tocante à contaminação dos lençóis freáticos. Dentre os herbicidas de longo período residual e risco de contaminação ambiental, está o tebuthiuron (figura 1), utilizado no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. É aplicado após o plantio (em cana-planta) ou depois do corte (em cana-soca) na pré-emergência das plantas infestantes.

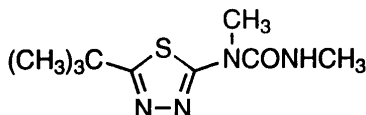


Figura 1 – Tebuthiuron: fórmula estrutural

O herbicida (tebuthiuron) N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N,N'-dimetiluréia possui solubilidade em água de 2.5 g L⁻¹; pKa: 1; Kow: 671 e Koc médio de 80 mg g⁻¹ de solo. É adsorvido pelos coloides orgânicos e minerais,

apresentando média lixiviação no perfil do solo. Se aplicado em doses mais altas em cana-de-açúcar, requer um intervalo de segurança entre a aplicação e o plantio de feijão, soja e amendoim de dois anos, e de três, se utilizado em pastagens (Rodrigues & Almeida, 2011).

Considerando o exposto, tebuthiuron objetivou-se com este trabalho avaliar a sorção e a dessorção do herbicida tebuthiuron, em solos brasileiros, visando recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental para diferentes solos do Brasil.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa. Utilizou-se amostras coletadas na camada de 0 a 20 centímetros de três solos: Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama - ES; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) do município de Viçosa - MG. Após a coleta dos solos, com o objetivo de elevar os solos para valores pH agricultáveis, fez-se a correção da acidez por curvas de neutralização com CaCO_3 para cada solo, exceto o LA, cujo pH encontrava-se próximo de 6,0 em condições naturais. As características químicas e físicas dos solos utilizados nesta pesquisa estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Características químicas dos solos antes e após correção do pH

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	m	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³							---%---		dag kg ⁻¹
LVA	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LVAh	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	2,82	12	50	4,3
LVAh	5,8	2,0	46	4,0	0,7	0,0	6,77	4,61	41	0	4,3
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	76	0	2,2

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Tabela 2. Características físicas e classificação textural dos solos utilizadas

Solos	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	dag kg ⁻¹				
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

A determinação do tempo de equilíbrio necessário entre a solução do herbicida com o solo para que a sorção se mantivesse constante, e as análises de sorção e dessorção do tebuthiuron nos solos foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000).

Para determinação do tempo de equilíbrio da sorção utilizou-se uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 10 mg L^{-1} de tebuthiuron, obtida a partir de uma solução estoque de 1.000 mg L^{-1} de tebuthiuron (grau de pureza). No qual, adicionou-se $10,0 \text{ mL}$ em tubos de polipropileno contendo $2,00 \text{ g}$ de solo. Em seguida, os tubos foram colocados sob agitação por diferentes tempos ($0,5$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$; $8,0$; 12 ; 16 ; 24 e 30 horas) na temperatura de $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a $2.260 \times g$, por sete minutos. Posteriormente, parte do sobrenadante foi filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como tempo de equilíbrio, aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

Para avaliar a sorção do tebuthiuron, foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações de: 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 e 12 mg L^{-1} do herbicida em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se $10,0 \text{ mL}$ dessas soluções em tubos de polipropileno contendo $2,00 \text{ g}$ de solo, os quais foram colocados sob agitação à temperatura de $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo tempo de equilíbrio determinado anteriormente. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a $2.260 \times g$, por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, para posterior análise cromatográfica.

Nos ensaios de dessorção, foi utilizado o mesmo volume de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, isenta de herbicida, adicionada aos tubos que continham 8 mg L^{-1} de tebuthiuron. Esses tubos foram submetidos à nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após

agitação, as amostras foram centrifugadas a $2.260 \times g$, por sete minutos. O sobrenadante foi totalmente retirado, sendo parte filtrada em filtro Milipore de $0,45 \mu m$, para posterior análise cromatográfica. O procedimento de dessorção foi repetido por três vezes consecutivas (7, 14 e 21 h).

A determinação quantitativa do tebuthiuron foi realizada em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d. i.). As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta por água e metanol na proporção 20:80 (v/v); fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de injeção de $20 \mu L$; comprimento de onda de 249 nm. O tempo de retenção do tebuthiuron nessas condições foi de aproximadamente 4,3 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de calibração externa. A identificação foi realizada pelo tempo de retenção, utilizando-se um padrão analítico do tebuthiuron. A metodologia utilizada foi validada e apresentou resultados satisfatórios as principais figuras de mérito (seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, exatidão e precisão).

A quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s) em mg kg^{-1} foi calculada por diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em mg L^{-1} e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} . De posse dos valores de C_e e de C_s , ajustou-se equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados submetidos à análise de regressão para interpretação dos resultados sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas curvas de tempo de equilíbrio da sorção do tebuthiuron nos solos (Figura 2), percebe-se que a sua sorção seguiu a mesma tendência em todos os solos. Esta sorção foi caracterizada por duas fases: uma fase inicial, onde a sorção do tebuthiuron ocorreu de forma rápida, principalmente nas quatro primeiras horas e em seguida, uma fase lenta, com menores incrementos da sorção. Esse

fenômeno deve-se ao fato de que no início do ensaio, a disponibilidade de sítios de ligação nos solos era maior e, por isso, a sorção foi mais rápida. À medida que os sítios superficiais foram sendo saturados, a sua ocupação é mais dificultada, devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e na solução (Liu et al., 2010). Para todos os solos o tempo de equilíbrio foi atingido após quatro horas de agitação. Porém optou-se pelo tempo de agitação de sete horas, visto que após esse período não mais ocorreram variações na sorção.

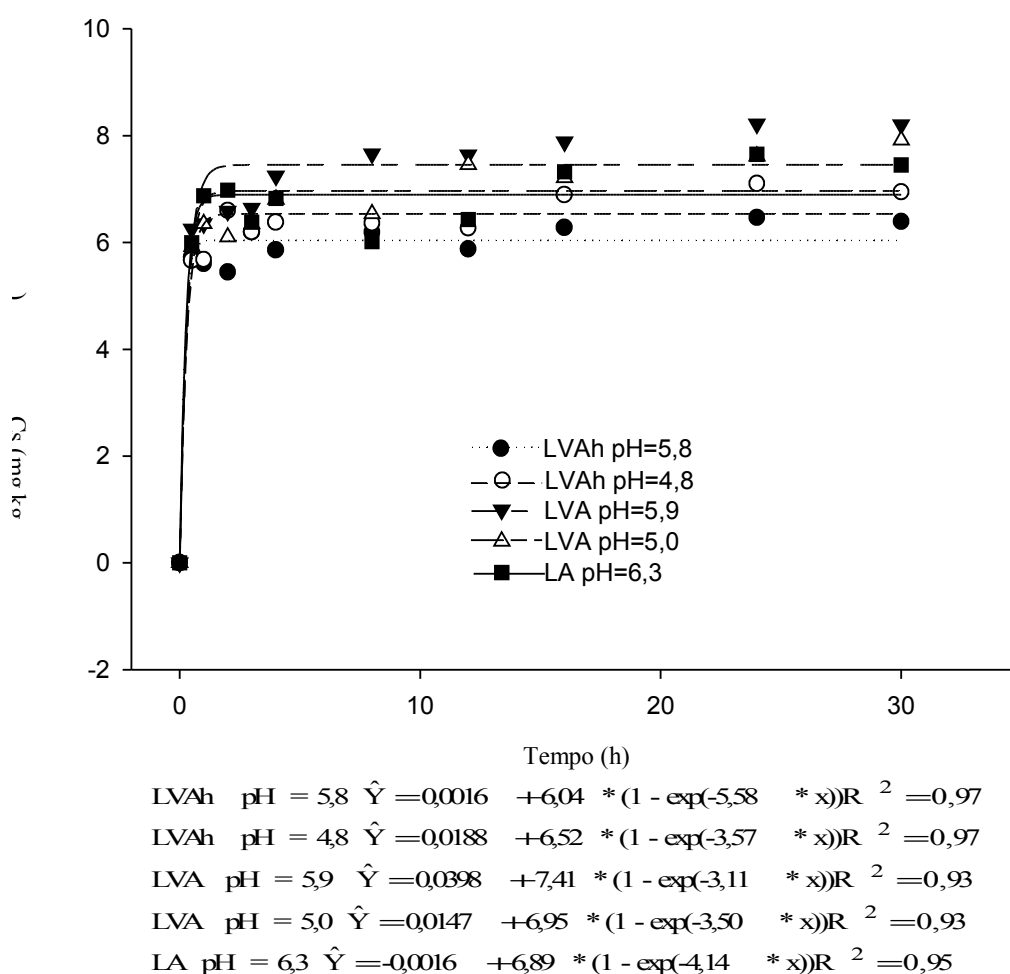


Figura 2. Estimativas das curvas de cinética de sorção para o tebuthiuron em diferentes solos em função do tempo em horas.

O tempo de sorção de um herbicida no solo é variável devido ao processo envolver um complexo sistema de cinética, que pode ser descrito em três estágios em função da mudança da concentração da solução. No estágio inicial ocorre a rápida difusão do soluto na interface do solo, podendo ocorrer em minutos. Posteriormente, o herbicida movimenta-se lentamente entre as fases sólido/líquido

que pode ocorrer em horas ou demorar dias para chegar ao equilíbrio. A terceira etapa da sorção é caracterizada por ser muito lenta e por isso, chamada de reação de envelhecimento (Oliveira Jr. & Brighenti, 2011). Essa etapa é caracterizada também, por ocorrer de forma irreversível. Desta forma, o herbicida sorvido não mais retorna a solução do solo. Esse fenômeno pode ocorrer em semanas ou até em anos, impossibilitando a detecção do composto por ensaios de “batch equilibrium”, os quais duram em média dois dias (Regitano et al., 2006).

A sorção do tebuthiuron nos solos LVAh, LVA e LA com e sem correção de pH, ajustaram-se ao modelo de isoterma de Freundlich, apresentando coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,90 (Figuras 3 e 4 e Tabela 3). Os dados de sorção caracterizam-se pelo ajuste de isothermas do tipo L, a qual apresenta inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Este comportamento deve-se ao parâmetro $1/n$ da equação, que determina a intensidade da sorção, ser menor que a unidade (Giles et al., 1960).

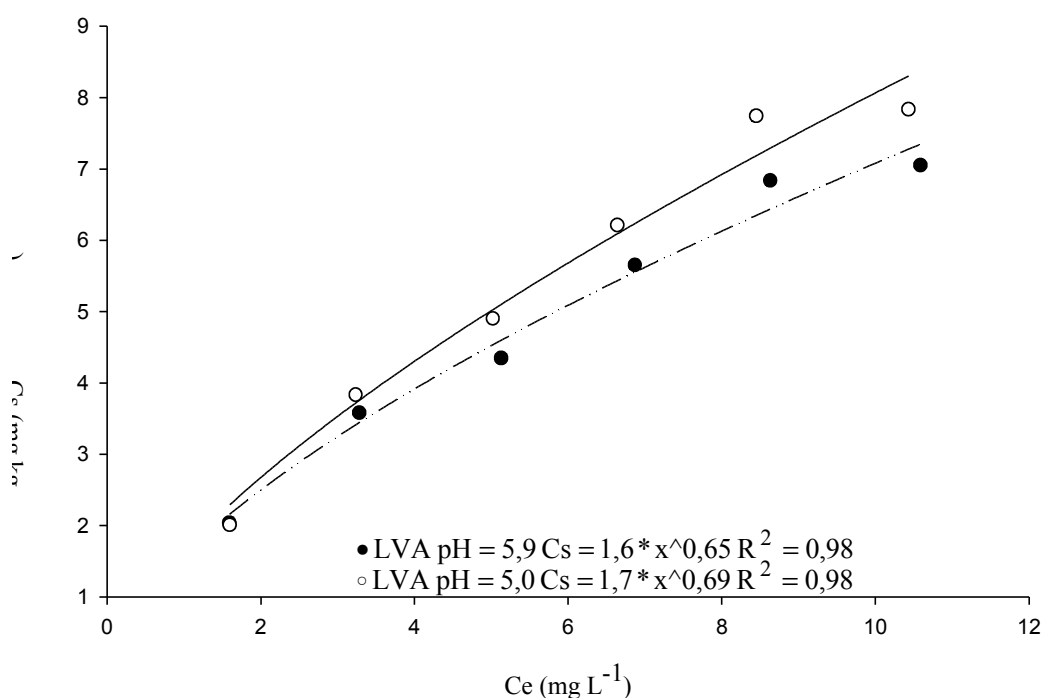


Figura 3. Estimativas das isothermas de sorção do tebuthiuron no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

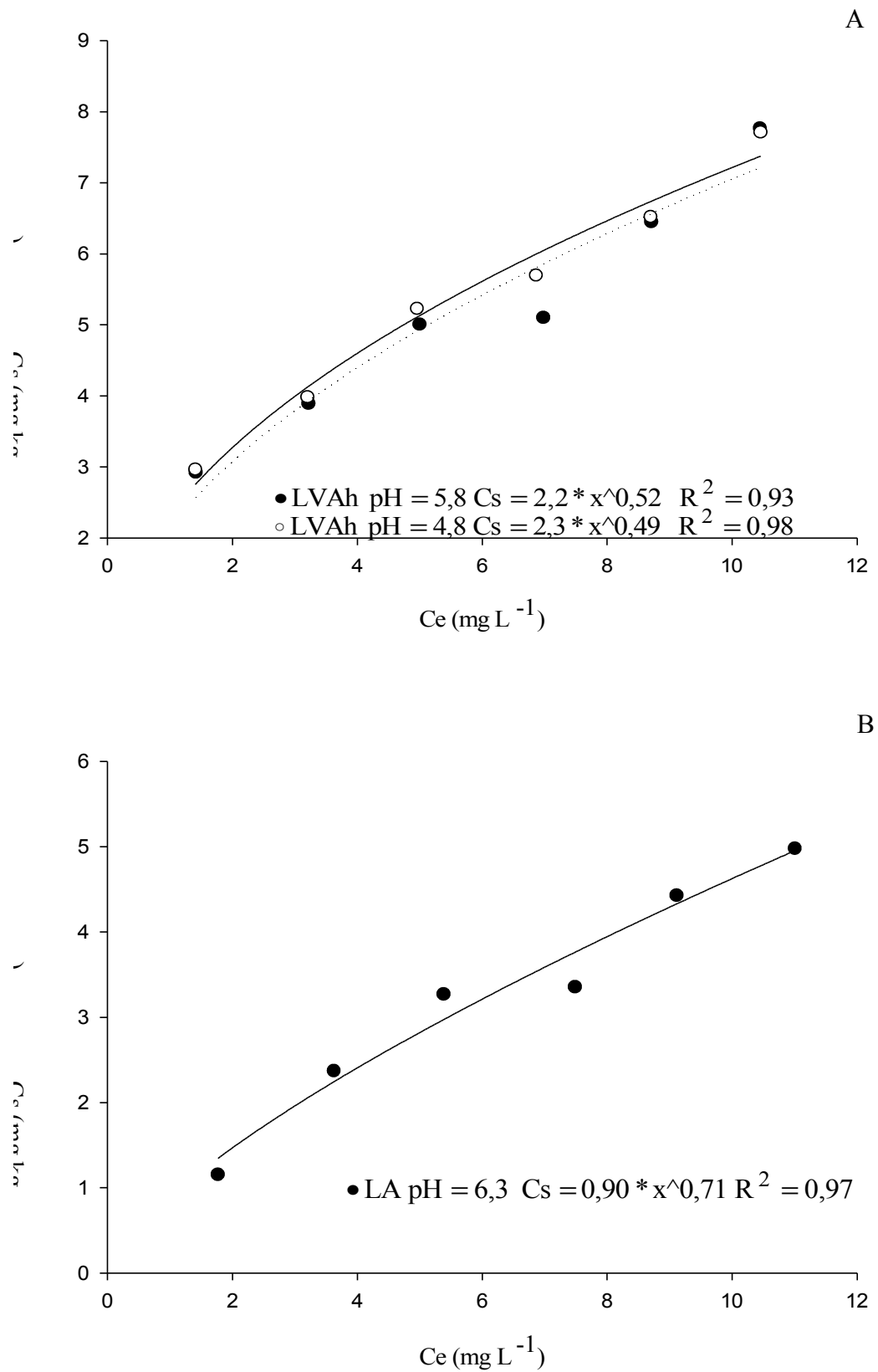


Figura 4. Estimativas das isothermas de sorção do tebuthiuron nos solos: A - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) e B - Latossolo Amarelo (LA).

Considerando-se os coeficientes de sorção do tebuthiuron determinados (Tabela 3), constata-se que os valores de Kf foram baixos, segundo a classificação do IBAMA (1990) caracterizando esse herbicida como de baixa sorção nos solos estudados.

Tabela 3. Estimativas dos coeficientes de sorção (Kf e 1/n) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção do tebuthiuron em diferentes solos

Coeficientes	Solos ¹				
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LA pH 6,3
Kf	1,6637	1,5977	2,3282	2,1526	0,8950
1/n	0,6856	0,6467	0,4919	0,5154	0,7135
R^2	0,98	0,98	0,98	0,93	0,97
Koc	77,34	74,27	93,13	86,10	69,97

¹LA - Latossolo Amarelo, LVAh - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e LVA - Latossolo Vermelho-Amarelo.

No entanto, mesmo o tebuthiuron sendo pouco adsorvido aos solos avaliados, observa-se diferenças significativas nos valores de sorção entre os solos. No LVA, LVAh, LVA e LA a sorção foi da ordem 7,0 a 8,0; 7,0 e 5,0 mg kg⁻¹ de solo, respectivamente (Figuras 3 e 4). Os maiores valores de sorção nos solos LVAh e LVA podem ser atribuídos aos maiores teores de matéria orgânica e de argila desses solos (Tabelas 1 e 2), o que pode ser confirmado pelos maiores Koc destes solos (Tabela 3). Karickhoff, (1981); Silva et al.,(2007) e Oliveira Jr. & Brighenti, (2011) relatam que o teor de matéria orgânica é um dos componentes de maior influência na sorção dos herbicidas não-iônicos, o que pode ser confirmado pelos valores de Koc para cada solo (Tabela 3).

Além do teor de matéria orgânica Oliveira Jr. et al. (2001) relatam que a CTC é também uma característica que está relacionada a sorção de herbicidas não iônicos e básicos nos solos brasileiros. Outra característica do solo que também influencia a constante de sorção de herbicidas é a qualidade de argila dos solos. Isto ocorre porque a superfície específica de ligação de um solo argiloso é maior que em solos mais arenosos por apresentarem maior quantidade de cargas. Deste modo, apesar do tebuthiuron ser um herbicida não-iônico ele pode apresentar polaridade que vai interagir com os colóides do solo e com a matéria orgânica por interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio (Silva et al., 2007). Nas figuras 3 e 4 pode-se observar também que a correção de pH não

influenciou o comportamento da sorção dos solos avaliados. Isto se justifica pelo fato do tebuthiuron ser um composto não-iônico. O pH do solo influencia principalmente a sorção dos herbicidas iônicos de caráter ácido e básico. Estes são capazes de se ionizarem dependendo do pKa da molécula e do pH do solo, e em consequência disso apresentar carga elétrica positiva ou negativa (Silva et al., 2007). Por isso, acredita-se que o principal mecanismo de sorção do tebuthiuron no solo seja por pontes de hidrogênio e Van der Waals, pois esse herbicida não se ioniza no solo devido a não apresentar carga elétrica, permanecendo sempre na forma molecular.

Dentre os solos estudados observa-se na Figuras 5 e 6 que o LVAh e o LVA apresentaram as menores taxas de dessorção, com porcentagem inferior a 40%, ocorrendo maior sorção nesses solos (Figura 3 e 4). Por outro lado, a porcentagem de dessorção do LA foi superior a 50 % (Figura 6). Desta forma, a dessorção do tebuthiuron nos solos avaliados mostrou ser um processo dependente do teor de matéria orgânica e de argila, visto que os solos que apresentaram maiores teores desses componentes (Tabelas 1 e 2) apresentaram menor dessorção do tebuthiuron. Estes resultados são semelhantes aos observados por Rocha, (2013) que observou correlação inversa entre o teor de matéria orgânica e dessorção do herbicida diuron.

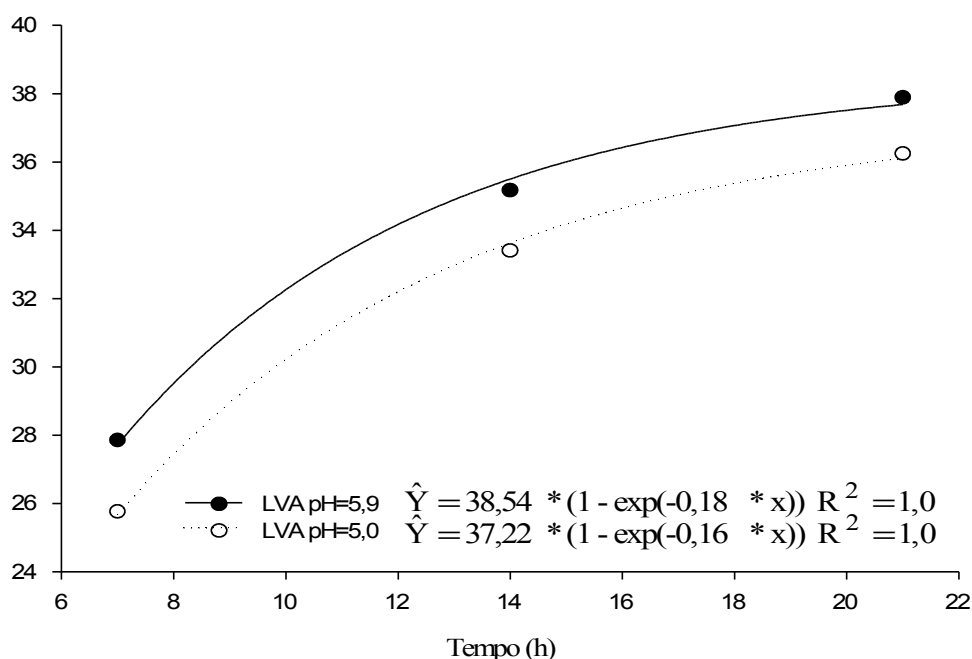


Figura 5. Porcentagem de dessorção do tebuthiuron nos Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) ao longo do tempo.

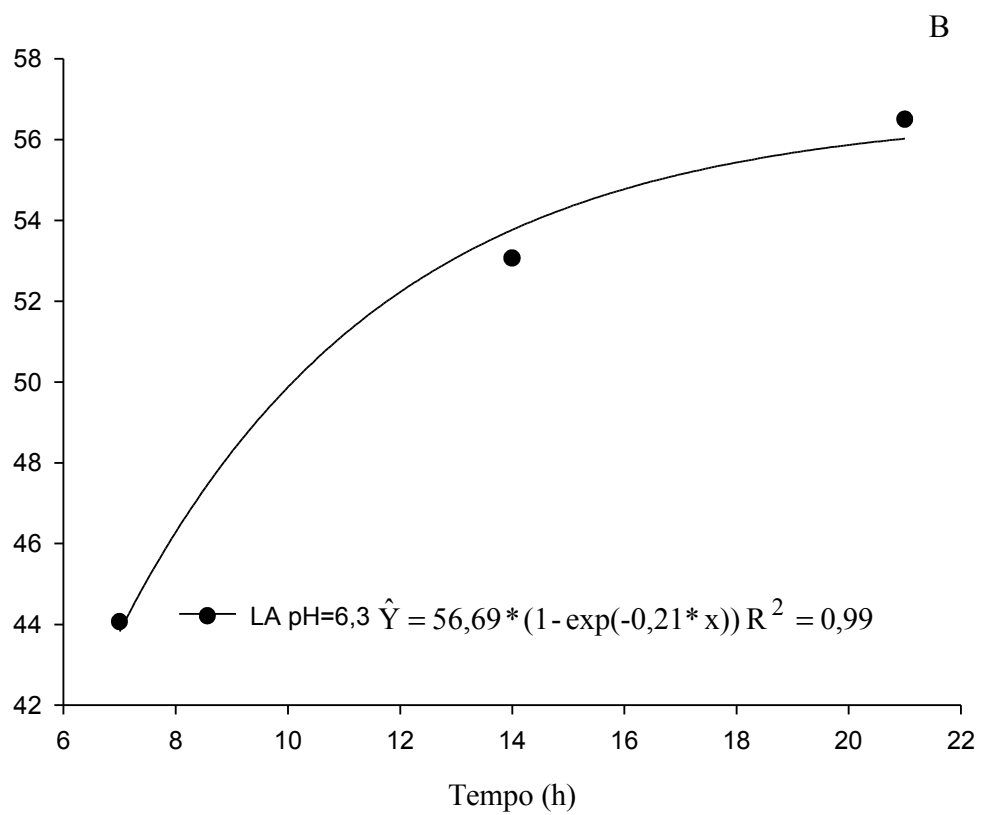
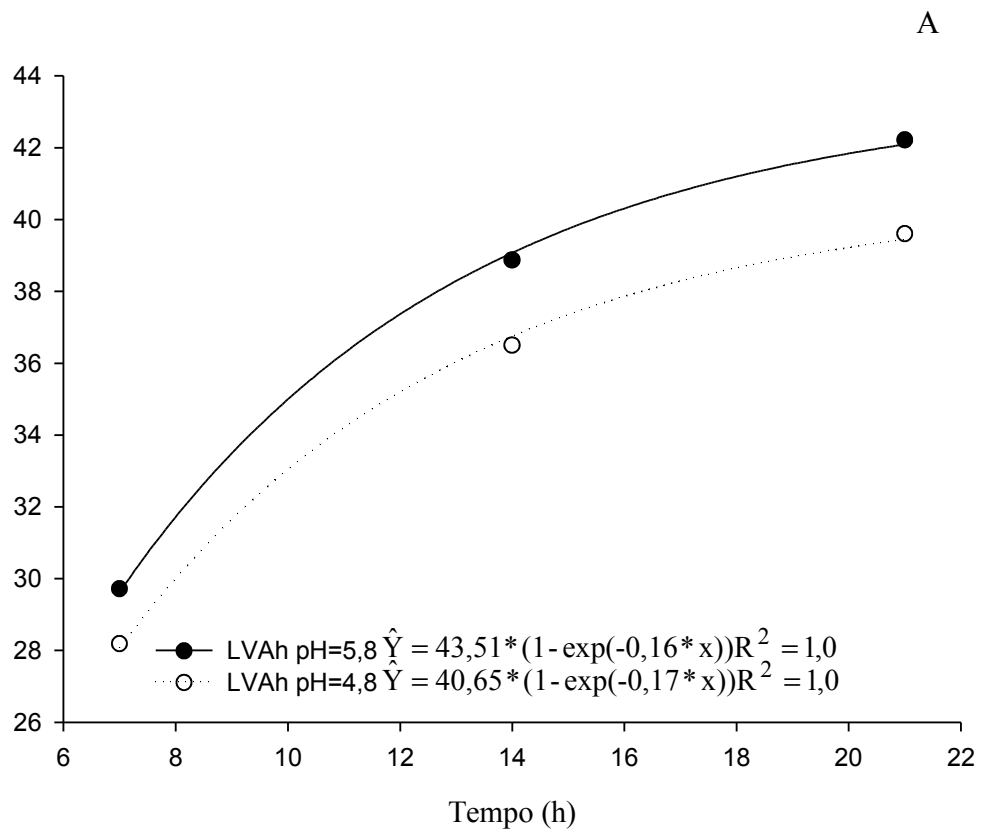


Figura 6. Percentagem de dessorção do tebuthiuron nos solos: A - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) e B - Latossolo Amarelo (LA) ao longo do tempo.

A dessorção é caracterizada pelo retorno das moléculas do composto sorvidas às partículas de solo para a solução. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, sendo que a sorção pode ser completamente reversível ou parcialmente reversível, se apenas parte do herbicida sorvido retorna à solução do solo, originando o fenômeno denominado histerese (Oliveira Jr & Regitano, 2009). Assim, pode-se observar que o índice de histerese do LVAh e o LVA com e sem correção de pH, foi maior que no LA (Figuras 5 e 6). Elevados índices de histerese, indicam maior dificuldade do herbicida sorvido retornar à solução do solo, possibilitando maior permanência do pesticida no ambiente (Ma et al., 1993).

O pH influenciou positivamente na dessorção do tebuthiuron nos solos testados, sendo que em todos solos com correção de pH, ocorreu maior porcentagem de dessorção. A dessorção foi inversamente proporcional ao processo de sorção, visto que, os solos que apresentaram menor sorção, foram os que apresentaram maior dessorção. Esses dados, corroboram com os de Rocha et al. (2013), que verificaram comportamento semelhante de sorção e dessorção para o diuron nesses mesmos solos.

A sorção e a dessorção dos herbicidas no solo são aspectos importantes a serem estudados, por influenciarem diretamente na capacidade de lixiviação desses compostos. As propriedades mais importantes no que diz respeito ao processo de lixiviação de um herbicida são a sorção (K_d , K_{oc} , K_f) e a meia-vida ($t_{1/2}$) da molécula (Oliveira Jr. & Regitano, 2009). Desta forma, a baixa capacidade de sorção do tebuthiuron aos solos testados, associado a um alto potencial de lixiviação (Inoue et al., 2003), fazem com que o tebuthiuron seja um herbicida com alto potencial de contaminação ambiental. Outra característica que influencia o potencial de a lixiviação de um herbicida é a sua meia-vida (Gustafson, 1989). Por apresentar meia-vida longa no solo, de 12 a 18 meses (Rodrigues e Almeida, 2011), o tebuthiuron poderá ser considerado de alto risco para determinados tipos de solo, pois é susceptível a percolação as camadas mais profundas do solo, podendo facilmente atingir lençóis subterrâneos de água.

Conclui-se que a sorção do tebuthiuron é diretamente proporcional aos teores de matéria orgânica e argila nos solos e a dessorção desse herbicida é inversamente proporcional à sorção, podendo aumentar com a correção do pH.

2.6 BIBLIOGRAFIA

- GILES, C. H. et al.. A system of classification of solution adsorption isotherms. **Journal of the Chemical Society**. v. 111, p. 3973-3993, 1960.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- HAVENS P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In. SMITH I. & ALBERT E. **Handbook of weed science management systems**. New York.1995.
- HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science.**, v. 18, n. 5-6, p. 201-222, 2001.
- IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2** . Teste para avaliação da mobilidade, Brasília, 1990.
- INOUE, M.H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, 21:313-323, 2003.
- KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, 10:833-846, 1981.
- KUVA, M.A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.21, n.1, p.37-44, 2003
- LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p.462-468, 2010.
- MA, L. et al. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. **Weed Sci.**, v. 41, p. 627.633, 1993.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106**. OECD, Paris, France, 2000, 44p.
- OLIVEIRA JR. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Res.**, 41:97-111, 2001.
- OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.& ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, 2009. p.187-248.
- OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.
- PRATA F. & LAVORENTI A. Comportamento de herbicidas no solo: Influência da matéria orgânica. **Rev. biociênc., Taubaté**, v.6, n.2, p.17-22, jul.-dez.2000.
- REGITANO, J.B. et al. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **J Agric Food Chem**, 54: 1373-1379. 2006.

ROCHA, P.R.R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

RODRIGUES, B. N. & ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos Autores, 2011. 697 p.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-61.

3. 0 MEIA-VIDA DO TEBUTHIURON EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO COM DIFERENTES VALORES DE pH

Half-life of tebuthiuron in Red-Yellow Latossol with different valous of pH

3.1 RESUMO

Dentre os herbicidas de grande uso na cultura da cana-de-açúcar se destaca o tebuthiuron. Este herbicida apresenta longa persistência no solo além de características diferenciadas para cada tipo de solo quanto à sorção e movimentação no perfil. Deste modo, quando o tebuthiuron é utilizado sem o conhecimento de suas interações com o ambiente, pode impedir o bom desenvolvimento da cultura sucessora ou contaminar águas superficiais e subterrâneas. Essas interações variam com a estrutura da molécula química e com as características químicas e físicas do solo. Por isso, estudos em diferentes tipos de solos a serem cultivados relativos à sorção, dessorção, persistência e movimentação dos herbicidas devem ser realizados. Esses estudos possibilitariam recomendações mais seguras do ponto de vista técnico e ambiental do tebuthiuron. Nesta pesquisa foi determinada a meia-vida do tebuthiuron em um Latossolo-Vermelho, com diferentes valores de pH, muito cultivado com a cana-de-açúcar no Brasil. As concentrações do herbicida nas amostras do solo foram determinadas utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em onze intervalos de tempo (1; 8; 15; 22; 36; 66; 96; 126; 156; 186 e 216 dias) após a aplicação. A degradação do tebuthiuron no solo seguiu um modelo exponencial e sua meia-vida foi influenciada pelo teor de matéria orgânica, CTC e teor de argila do solo. No LVA pH 5,0 a meia-vida do tebuthiuron foi de 155 dias. No entanto no mesmo solo, com o pH alterado para 5,9 sua meia-vida foi reduzida para 117 e dias.

Palavras-Chave: Herbicida, Persistência no solo, Impacto ambiental.

3.2 ABSTRACT

Among the herbicides of great use in the culture of sugar cane stands tebuthiuron. This herbicide has long persistence in the soil as well as distinctive characteristics for each type of soil and the sorption and movement in the profile. Thus, when the herbicide is used without the knowledge of their interactions with the environment, may prevent the development of crops successor or contaminate surface and groundwater. These interactions vary according to the chemical structure of the molecule and the chemical and physical characteristics of the soil. Therefore, studies in different types of soil to be cultivated on the sorption, desorption, persistence and herbicide movement should be performed. These studies make possible recommendations safer from the point of view of the technical and environmental tebuthiuron. This research determined the half-life of tebuthiuron in a Red-yellow Latosol with different pH values, very cultivated with sugar cane in Brazil. The concentrations of herbicide in the soil samples were determined using the high performance liquid chromatography (HPLC) on eleven time intervals (1, 8, 15, 22, 36, 66, 96, 126, 156, 186 and 216 days) after application. The degradation of tebuthiuron in soil followed an exponential model and its half-life was influenced by the organic matter content, CEC and clay content of the soil. In LVA pH 5,0 the half-life tebuthiuron was 155 days. However in the same soil, the pH changed to 5,9 the half-life was reduced to 117 and days.

Keywords: Herbicide, persistence in soil, environmental impact.

3.3 INTRODUÇÃO

A expansão das áreas cultivadas com grandes culturas no Brasil, nos últimos anos, teve como consequência o aumento do volume de agrotóxicos comercializados no país. Aproximadamente 42% desses compostos pertencem à classe dos herbicidas (Sindag, 2013). Dentre as culturas que mais se utilizam herbicidas no Brasil se destaca a soja seguida da cana-de-açúcar. Nesta cultura, por apresentar o crescimento inicial lento e ciclo longo, é comum se aplicar herbicidas que apresentam longa persistência no ambiente sem os conhecimentos das interações destes produtos com o solo (Rodrigues e Almeida, 2011). Este fato tem tido como consequência sérios problemas ambientais como a contaminação do solo e de mananciais de águas superficiais e subterrâneas (Gustafson, 1989; Inoue et al., 2003; Pires et al., 2005; Andrade et al., 2010). Dentre os herbicidas de grande uso na cana-de-açúcar se destaca o tebuthiuron. O N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N,N'-dimetiluréia, tebuthiuron possui solubilidade em água de 2.570 mg L⁻¹; pKa: zero; Kow: 671 e Koc médio de 80 mg g⁻¹ de solo. É adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais, apresentando média lixiviação no perfil do solo. Se aplicado em doses mais altas em cana-de-açúcar, requer um intervalo de segurança entre a aplicação e o plantio de feijão, soja e amendoim de dois anos, e de três, se utilizado em pastagens (Rodrigues & Almeida, 2011).

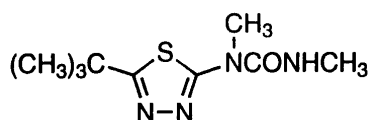


Figura. 1 – Tebuthiuron: fórmula estrutural

A persistência de um herbicida no ambiente pode ser estimada pela sua meia-vida, que consiste no tempo necessário para a dissipação de 50% da quantidade inicial do produto no solo (Gustafson, 1989; Silva et al., 2007; Silva et al., 2012). Essa característica depende da molécula do herbicida e da atividade dos processos químicos e biológicos responsáveis pela sua degradação, que influencia diretamente o período de controle das plantas daninhas e a possibilidade de intoxicação de culturas em sucessão. Além das características do próprio herbicida, a meia-vida é dependente, do solo (teor de matéria orgânica, pH, textura, etc.), da população de microrganismos (atividade e densidade), do

ambiente (radiação, temperatura e precipitação pluvial) e das práticas culturais (sistemas de semeadura e de manejo). Por isso, a meia-vida de um herbicida no solo precisa ser determinada para as diferentes condições de cultivo, ou seja, não se pode considerar uma meia-vida média para fazer simulações e previsões do comportamento do herbicida no solo.

Desta forma, objetivou-se nessa pesquisa determinar a meia-vida do tebuthiuron em um Latossolo-Vermelho Amarelo, com diferentes valores de pH, muito cultivado com cana-de-açúcar no Brasil.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação e no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa. Inicialmente foram coletadas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) na camada de 0-20 cm de profundidade. Após a coleta dividiu-se a amostra original em duas, e em uma delas fez-se a correção de acidez por curva de neutralização com CaCO_3 , em seguida caracterizou-se química e fisicamente as duas subamostras (Tabela 1).

Utilizou-se das subamostras para o preenchimento dos vasos revestidos internamente com filmes de polietileno, contendo $0,33 \text{ dm}^3$ de solo, para se evitar a perda do produto por lixiviação. A seguir após o umedecimento do solo fez a aplicação do tebuthiuron na dose de $1,2 \text{ kg ha}^{-1}$ utilizando-se um pulverizador costal, pressurizado a CO_2 , equipado com dois bicos TTI 110.02 espaçados de 1 metro, mantidos a pressão de 25 lb pol^{-2} , aplicando-se o equivalente a 150 L ha^{-1} de calda.

Tabela 1. Características químicas e física de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH avaliadas no experimento*

Solos	pH H_2O	P -mg dm^{-1}	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H+Al cmol $_c \text{ dm}^{-3}$	(t)	V ---%---	m dag kg^{-1}	MO
LVA*	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
Solos	A. Grossa		A. Fina		Silte		Argila		Classe Textural		
	-----		-----		-----		-----		-----		
	dag kg^{-1}		dag kg^{-1}		dag kg^{-1}		dag kg^{-1}				
LVA	15		12		4		69		Muito Argiloso		

*/Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al^{3+} ; MO = matéria orgânica.

O experimento foi realizado no esquema fatorial 3 x 11, com três repetições, em delineamento inteiramente casualizado. O fator A, consistiu-se no solo LVA em duas condições (pH 5,0 e pH 5,9), além de uma testemunha sem aplicação do herbicida. O fator B consistiu de onze épocas de coleta amostras do solo tratado [1, 8, 15, 22, 36, 66, 96, 126, 156, 186 e 216 dias após aplicação do herbicida (DAH)].

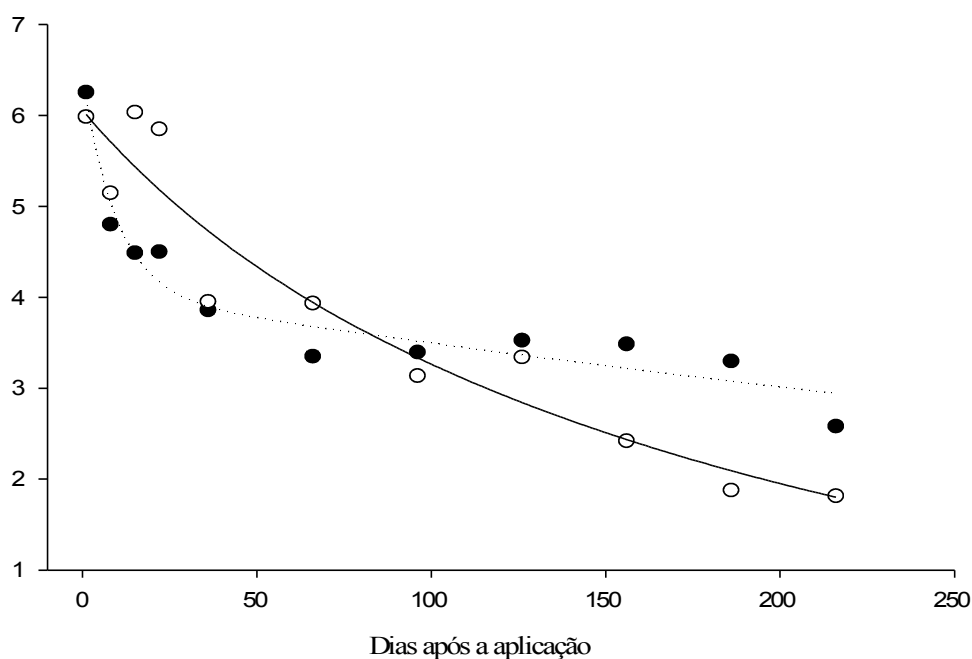
No momento das coletas das amostras de solo dos tratamentos (Fator A), fez-se a homogeneização de todo o solo contido no vaso. Após isso, as amostras coletadas foram transferidas para um recipiente de cor escura e armazenadas em Freezer até o momento do início das análises laboratoriais. Para extração do herbicida do solo visando quantificação do tebuthiuron por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizou-se o método de extração descrito por LYDON et al., (1991) com adaptações. Foram colocados 5,00 g de solo em tubos plásticos de fundo cônico e tampa rosqueável, seguido da adição de 10 mL de metanol em cada tubo. Estes tubos foram submetidos à agitação vertical por 60 minutos. Em seguida foram centrifugados por sete minutos a 2.260 x g para a decantação das partículas e limpeza do extrato. O sobrenadante então foi retirado e ao resíduo adicionado mais 10 mL de metanol. Os tubos foram novamente agitados por 60 minutos e centrifugados por sete minutos. O procedimento de extração foi realizado em duas etapas, sendo que posteriormente misturou-se os extratos das mesmas (10 + 10 mL de metanol). Em seguida, retirou-se 1,5 mL da mistura dos extratos, filtrou-se em membrana de 0,45 µm de poro, diretamente em “vials”, para posterior análise em CLAE.

A quantificação do tebuthiuron foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 280 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 99,0% de pureza, na concentração de 1,000 mg L⁻¹ em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta. As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e metanol na proporção 20:80 (v/v) respectivamente, fluxo: 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura da coluna: 40 °C; comprimento de onda: 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 4,5 min. A quantificação foi realizada pela comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa. Para a interpretação dos

resultados, os dados foram submetidos à análise de variância. Para o fator quantitativo, época de coletas, foi ajustada curvas de regressão de modelo exponencial: $Y = A \cdot \exp(-B \cdot T) + C \cdot \exp(-D \cdot T)$, onde T - representa o tempo, Y - concentração do tebuthiuron ainda presente no solo, A e C - concentração inicial do tebuthiuron no solo, e B e D - constantes de dissipação. A meia-vida do tebuthiuron foi calculada segundo o modelo de regressão. O método foi validado apresentando resultados satisfatórios as principais figuras de mérito (linearidade, seletividade, limite de detecção e quantificação, exatidão e precisão).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A meia-vida do tebuthiuron no Latossolo Vermelho-Amarelo com pH 5,0 foi de 155 dias e, no mesmo solo, com o pH alterado para 5,9 a meia-vida desse herbicida foi de 117.



• LVA pH = 5,0 $\hat{Y} = 2,37 \cdot \exp(-0,10 \cdot x) + 4,06 \cdot \exp(-0,002 \cdot x)$
 ○ LVA pH = 5,9 $\hat{Y} = 0,87 \cdot \exp(-0,02 \cdot x) + 5,18 \cdot \exp(-0,005 \cdot x)$

Figura 2. Concentração de tebuthiuron em mg kg⁻¹ ao longo do tempo em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), determinada por cromatografia. *Coeficientes da regressão significativo ao teste F a 5% de significância; ^{ns} não significativo.

Em ambas as amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo com pH 5,0 e pH 5,9 ocorreu redução exponencial da concentração do tebuthiuron após a sua aplicação, com o decorrer do tempo (Figura 2 e Tabela 2). Amostras de solo com maiores valores de pH apresentaram degradação mais intensa. Resultados semelhantes foram obtidos com o diuron nesses mesmos solos por Rocha (2011). Este autor reporta que a correção do pH além de solos com maior fertilidade favoreceram a degradação do diuron. Estes resultados foram atribuídos pelo autor a maior atividade microbiana nessas condições que considera como de maior fertilidade. Solos com melhor fertilidade podem condicionar maior atividade da microbiota do solo (Silva et al. 2010).

Tabela 2. Concentração do tebuthiuron em mg kg⁻¹, determinada por cromatografia, no Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) em diferentes épocas de coleta

Épocas de coleta	Concentração do tebuthiuron (mg Kg ⁻¹)	
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9
1	6,26 A ¹	6,19 A
8	4,80 A	5,16 A
15	4,39 B	6,15 A
22	4,72 B	5,85 A
36	3,86 A	3,89 A
66	3,29 B	3,94 A
96	3,40 A	3,14 A
126	3,53 A	3,34 A
156	3,49 A	2,42 B
186	3,30 A	1,88 B
216	2,58 A	1,82 B
CV(%)	6,88	

^{1/} Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Diversos autores citam que os micro-organismos do solo podem utilizar os herbicidas como fonte de nutrientes e energia, ou mesmo, modificar a estrutura química do composto, sem obtenção de energia para o seu crescimento, num processo de cometabolismo (Monteiro,1996). Segundo Murray et al.,(1969) herbicidas derivados do grupo das ureias substituídas, os quais possuem o mesmo mecanismo de ação do tebuthiuron tiveram as concentrações reduzidas no solo principalmente por ação de micro-organismos. Resultados semelhantes foram

observados por Caracciolo et al.(2005) com o diuron. Estes autores avaliaram a meia-vida desse herbicida em solo esterilizado e não esterilizado e constataram valores de 129 e 15 dias respectivamente. Estes fatos sugerem que os micro-organismos possam ter grande importância na degradação do tebuthiuron devido ao mecanismo de ação dos herbicidas estudados ser o mesmo, e com atividade semelhante nas plantas. Todavia, é de conhecimento público que a degradação microbiana de herbicidas é um processo biológico que envolve uma série de reações químicas e enzimáticas através da produção das enzimas peroxidases, fenol oxidases e esterases por micro-organismos (Havens et al., 1995).

Além da degradação microbiana os herbicidas no solo podem ainda, sofrer ação de processos abióticos envolvendo reações de transformações pela luz e reações de hidrólise. A fotodecomposição pode ocorrer tanto no solo, na superfície da planta, na água e também na atmosfera. A fotodegradação inicia-se com a absorção de luz pela molécula resultando na sua quebra, podendo ocorrer de forma direta ou indireta (Miller & Hebert, 1987). Na forma direta reações ocorrem quando a molécula absorve energia luminosa. Nas reações de degradação utilizando a luz de forma indireta, os compostos associados as moléculas de herbicida absorvem luz e iniciam uma série de reações que degradam o herbicida. Já no processo de degradação envolvendo reações de hidroxilação, estas geralmente ocorrem em meio líquido, resultando na quebra das moléculas do herbicida pela entrada de moléculas de água, podendo promover transformações hidrolíticas de ésteres em ácidos, assim como em outros grupos carbônicos. No entanto, as reações de degradação envolvendo a luz e as reações de hidrólise em meio líquido, resultam apenas na degradação parcial do herbicida, sendo que a completa degradação a dióxido de carbono, cloridrato e fosfato é promovida pelos micro-organismos (Oliveira JR. & Regitano, 2009; Havens et al., 1995). Provavelmente, a ação dos processos abióticos no processo de degradação da molécula de tebuthiuron no solo seja de pouca importância em comparação com os processos biológicos (WSSA, 1994).

O tebuthiuron é um herbicida não iônico, e no solo apresenta sorção dependente principalmente, do teor de matéria orgânica (Karickhoff, 1981), e da CTC do solo (Oliveira Jr. et al.,2001). Solos com teores de matéria orgânica inferiores ao do LVA utilizado, provavelmente apresentariam meia-vida menor que o mesmo. Maiores teores de matéria orgânica podem promover maior sorção

do herbicida, fazendo com que a molécula fique menos disponível na solução do solo para o processo de degradação, promovidas pelos micro-organismos ou por reações químicas (Silva et al., 2007).

Conclui-se que a meia-vida do tebuthiuron no Latossolo Vermelho-Amarelo pH 5,0 foi de 155 dias e, no mesmo solo, com o pH alterado para 5,9 a meia-vida desse herbicida foi de 117 dias. A meia-vida do tebuthiuron é influenciada pelos teores de matéria orgânica, argila e pela CTC do solo. Há necessidade de estudos regionais sobre o comportamento do tebuthiuron em solos do Brasil, visando recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental.

3.6 BIBLIOGRAFIA

CARACCILO, A. B. et al. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, n.134, p.525-534, 2005.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HAVENS P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In. SMITH I. & ALBERT E. **Handbook of weed science management systems**. New York.1995.

INOUE, M.H. et al.Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, p.313-323, 2003.

KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, 10:833-846, 1981.

LYDON, J. et al. Simplified high-performance liquid chromatography method for the simultaneous analyses of tebuthiuron and hexazinone. **Journal of chromatography**, 536. 1991.

MILLER G C & HEBERT V. R. Enviromental photodecomposition of pesticides, in **Fate of pesticides in the environment** (J. W. BIGGAR & J. N. SIEBER, eds) Agricultural experiment Station Pub. No 3320, Division of Agriculture and Natural Resources, University of California, Oakland, p.75.1987.

MONTEIRO, R.T.R. Biodegradação de herbicidas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, Campinas, 1996. **Anais**. Campinas, Embrapa/CNPMA.SP, p.120-128. 1996.

MURRAY, D.S. et al. Microbial degradation of five substitzted urea herbicides. **Weed Sci.**, 17:52-55, 1969.

OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.& ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, 2009. p.187-248.

OLIVEIRA JR. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Res.**, 41:97-111, 2001.

PIRES, F. R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 23, n. 4, p. 711-717, out./dez. 2005.

ROCHA P. R. R. Sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do diuron em quatro latossolos brasileiros. Tese de doutorado. **Universidade Federal de Viçosa-MG**.2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos Autores, 2011. 697 p.

SILVA. A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-61.

SILVA, L.O.C. et al. Ação de *Eleusine coracana* na remediação de solos contaminados com picloram. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 627-632, 2012.

SILVA R. S. et al. Biomassa e atividade microbiana em solo sobdiferentes sistemas de manejo na região fisiográfica campos das vertentes – MG. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:1585-1592, 2010.

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>, acesso em 03 de junho de 2013.

Weed Science Society of America. **Herbicide Handbook**, Seventh Edition. Champaign, IL, 1994.9-5.

4. LIXIVIAÇÃO DO TEBUTHIURON EM LATOSSOLOS BRASILEIROS

Leaching of tebuthiuron in Brazilian latossols

4.1 RESUMO

Herbicidas são insumos de grande importância na expansão das áreas cultivadas em todo o mundo. Aplicações desses produtos sem o conhecimento de suas interações com os atributos dos solos e condições climáticas podem causar contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Nas condições tropicais ocorre grande variedade de solos, de clima e pequeno número de estudos sobre o comportamento no solo dos herbicidas utilizados nessa região. Neste trabalho foi determinado a lixiviação do tebuthiuron em solos com diferentes características {Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH 5,0 e pH 5,9; Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) pH 4,8 e pH 5,8; Latossolo Vermelho (LV) pH 5,0 e pH 6,2 e Latossolo Amarelo (LA) pH 6,3}. Para realização dessa pesquisa foram utilizadas colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento. Estas colunas foram previamente preparadas, preenchidas com amostras dos referidos solos e submetidas a uma precipitação simulada equivalente a 60 mm de chuva. Após isso, foram coletadas amostras dos solos das colunas a cada 5 cm de profundidade, para posterior quantificação da mobilidade vertical do herbicida. Para esta quantificação foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados obtidos foram confirmados por meio de ensaios biológicos, utilizando *Cucumis sativus* como espécie bioindicadora. A lixiviação do tebuthiuron foi maior nos solos: Latossolo Vermelho com pH 5,0 e pH 6,2 e Latossolo Amarelo com pH 6,3 e, menor no Latossolo Vermelho-Amarelo pH 5,0 e pH 5,9 e no Latossolo Vermelho-Amarelo húmico pH 4,8 e pH 5,8. Os atributos dos solos que mais influenciaram a lixiviação do tebuthiuron foram os teores de matéria orgânica e de argila, além da CTC dos mesmos. Em solos com maiores teores de matéria orgânica e de argila o tebuthiuron apresentou menor lixiviação, ficando retido nos primeiros 5 cm da coluna.

Palavras-chave: Herbicida, impacto ambiental, CLAE; bioensaio.

4.2 ABSTRACT

Herbicides are inputs of great importance in expanding the cultivated areas in the world. Applications of these products without the knowledge of their interactions with soil properties and climatic conditions can cause contamination of surface and groundwater. In tropical conditions occurs variety of soils, climate and the small number of studies on the behavior of herbicides in the soil in this region. In this work we determined the leaching of tebuthiuron in soils with different characteristics {Red-Yellow Latosol (LVA) pH 5,0 and pH 5,9; Red-Yellow humic Latosol (LVAh) pH 4,8 and pH 5,8; Red Latosol (LV) pH 5,0 and pH 6,2 and Yellow Latosol (LA) pH 6,3}. For this survey were used PVC columns of 10 cm diameter and 50 cm long. These columns were previously prepared samples of said filled with soil and subjected to a simulated rainfall equivalent to 60 mm of rain. After this, samples were collected from soil columns every 5 cm depth for subsequent quantification of vertical mobility of the herbicide. For this measurement was used High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The results were confirmed by bioassay using the species *Cucumis sativus* as a bioindicator. The leaching of tebuthiuron was higher in soils: Red Latosol pH 5.0 and pH 6.2 Yellow Latosol pH 6.3 and lower in Red-Yellow Latosol pH 5.0 and pH 5.9, and Red-Yellow humic Latosol pH 4.8 and pH 5.8. The soil properties that influenced the leaching of tebuthiuron were the levels of organic matter and clay, and CEC them. In soils with higher organic matter and clay tebuthiuron showed lower leaching, getting trapped in the first 5 cm of the column.

Keywords: Herbicide, environmental, HPLC, bioassay.

4.3 INTRODUÇÃO

Um dos componentes de grande importância dos custos de produção das culturas de grande importância se refere aos gastos com controle das plantas daninhas. Estas se não controladas na época adequada e de modo eficiente reduzem de maneira significativa a produtividade das culturas, podendo dificultar a operação de colheita e depreciar a qualidade do produto colhido (Lorenzi, 1995; Kuva et al., 2000 e Kuva et al., 2003). Isso torna os herbicidas insumos de grande importância na expansão das áreas cultivadas em todo o mundo.

Aplicações desses produtos sem o conhecimento de suas interações com os atributos dos solos e condições climáticas podem causar contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Gustafson, 1989; Inoue et al., 2003; Pires et al., 2005; Andrade et al., 2010). Embora em regiões tropicais ocorra grande variedade de solos e de clima, e pequeno número de estudos sobre o comportamento dos herbicidas utilizados nessa região nos solos. Em algumas culturas como a cana-de-açúcar dos quais exigem a manutenção da cultura livre da interferência das plantas daninhas por longos períodos, é comum a utilização de herbicidas que apresentam longo período residual solo (Kuva et al., 2003). A aplicação desses produtos, sem o conhecimento das interações com os atributos do solo e características do clima da região podem comprometer a eficiência agrônômica desse tratamento, além de apresentar elevados riscos ambientais (Silva, et al., 2007; Coleman et al., 2002; Inoue et al., 2003 e Celis et al., 2005).

O potencial de contaminação de águas subterrâneas por herbicidas depende das interações de suas moléculas com os atributos dos solos (características físicas e químicas) e das condições climáticas. Estas interações, que serão diferentes para cada ambiente, irão definir a sorção, dessorção e meia-vida das moléculas dos herbicidas e consequentemente a capacidade desses compostos contaminarem ou não águas subterrâneas (Havens et al., 1995 e Oliveira & Brighenti, 2011).

Várias pesquisas atestam a contaminação de corpos de água com resíduos de herbicidas devido a lixiviação de herbicidas (Gooddy et al., 2001; Tanabe et al., 2001). Exemplo disso são os resíduos do diuron encontrados em amostras de água na Itália (Bacigalupo & Meroni, 2007) e na Inglaterra (Lapworth & Gooddy, 2006); a presença do tebuthiuron, ametryn, atrazine e simazine em

corpos de água do estado de São Paulo (Gomes et al., 2001; Armas et al., 2007). Diante disso, é necessário conhecer a mobilidade dos herbicidas no solo antes de qualquer recomendação.

Dentre os vários modelos para prever riscos de contaminação de águas subterrâneas por lixiviação de agrotóxicos se destacam os propostos por Gustafson (1989); Cohen et al., (1984) e Jury et al., (1987). O índice de GUS proposto por Gustafson (1989) tem sido o critério mais adotado pela simplicidade e informações do comportamento do produto analisado. Contudo, estes parâmetros não foram ajustados às condições de solo e clima brasileiros.

Dentre os herbicidas que apresentam longa persistência no solo e são muito utilizados no Brasil para a cultura da cana-de-açúcar se destaca o tebuthiuron (N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N,N'-dimetiluréia) (Blanco & Oliveira, 1987). Este herbicida possui solubilidade em água de 2.570 mg L⁻¹; pKa: zero; Kow: 671 e Koc médio de 80 mg g⁻¹ de solo. É adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais, apresentando média lixiviação no perfil do solo (Rodrigues & Almeida, 2011). Devido a baixa velocidade inicial de crescimento da cultura da cana-de-açúcar, o tebuthiuron é muito utilizado na modalidade de cana-crua, apresentando poder residual entre 12 a 15 meses sob alta precipitação (Silva et al., 2007).

Neste trabalho foi determinada a lixiviação do tebuthiuron, utilizando as técnicas cromatográfica e biológica em solos brasileiros, com diferentes características físicas e químicas.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras dos solos para realização dessa pesquisa foram coletadas nas profundidades de 0 a 20 cm. Em solos sem históricos de aplicação de herbicidas, Latossolo Vermelho-Amarelo- LVA (Sooretama – ES); Latossolo Vermelho-Amarelo húmico-LVAh (Viçosa-MG) e Latossolo Amarelo - LA (Três Marias – MG). As amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e do Latossolo Vermelho foram subdivididas em duas sub amostras, sendo uma destas tratadas com CaCO₃ (PRNT = 100%) e incubadas por 30 dias em condição de umidade próximo à capacidade de campo e outra parte mantida em condição natural. O Latossolo Amarelo não teve o pH corrigido por

apresentar naturalmente pH 6,3. Após isso, todas as amostras foram caracterizadas quanto as suas características químicas e físicas (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1. Características químicas dos solos antes e após a correção do pH

Solos	pH H ₂ O	P -mg dm ⁻³ -	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
				----- cmol _c dm ⁻³ -----					----%---		dag kg ⁻¹
LVA	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LVAh	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	2,82	12	50	4,3
LVAh	5,8	2,0	46	4,0	0,7	0,0	6,77	4,61	41	0	4,3
LV	5,0	0,8	14	0,2	0,0	0,4	3,30	0,64	7	63	0,8
LV	6,2	0,8	14	1,1	0,0	0,0	1,48	1,16	44	0	0,8
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	76	0	2,2

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Tabela 2. Características físicas e classificação textural dos solos utilizadas

Solos	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	----- dag kg ⁻¹ -----				
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

O experimento foi conduzido no esquema de parcela subdivididas, no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas por colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento preenchidas com os respectivos solos (Latosolo Vermelho-Amarelo pH 5,0 e pH 5,9; Latossolo Vermelho-Amarelo húmico pH 4,8 e pH 5,8; Latossolo Vermelho pH 5,0 e pH 6,2 e Latossolo Amarelo pH 6,3), e as subparcelas constituídas por diferentes segmentos (profundidades) das colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 35-40, 40-45 e 45-50 cm), além de uma testemunha sem aplicação.

Antes do preenchimento das colunas com as amostras dos solos essas foram parafinadas no seu interior para se evitar o escoamento lateral interno da água. Todas as colunas foram marcadas e seccionadas a cada 5 cm de distância e possuíam uma “tampa” lateral removível. Após o preenchimento das colunas com solo elevou-se o teor de umidade das amostras dentro das colunas para próximo da capacidade de campo. Em seguida as colunas foram deixadas em repouso, na posição vertical por 72 h visando drenar o excesso de água.

Posteriormente, aplicou-se o tebuthiuron no topo das colunas na dose de $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$, utilizando-se de um pulverizador pressurizado a CO_2 , equipado com dois bicos TTI 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos a pressão de 25 lb pol^{-2} , e volume de calda de 150 L ha^{-1} . Doze horas após a aplicação do herbicida, com as colunas ainda na posição vertical, simulou-se chuva com lâmina única de 60 mm no topo das mesmas. Estas colunas permaneceram por mais 72 h na posição vertical. Quando foram abertas lateralmente, seccionando-se o solo de cada coluna a cada 5 cm, separando-o com lamina de PVC para limitar o crescimento do sistema radicular das plantas indicadoras a um único segmento. Em cada segmento da coluna foi retirada uma amostra de solo. Estas amostras foram secadas ao ar, peneiradas em malha de 2,0 mm, para a análise posterior por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Em seguida, procedeu-se ao ensaio biológico, que consistiu em semear três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) por segmento, como planta indicadora da presença do tebuthiuron nos solos tratados.

Aos 21 dias após a emergência (DAE) da espécie indicadora, foi avaliado o índice de intoxicação das plantas de pepino, atribuindo-se notas de 0 (ausência de sintomas de intoxicação) a 100 (morte da planta). Posteriormente, coletou-se a parte aérea das plantas sendo este material acondicionado em sacos de papel. Após a secagem desse material em estufa de circulação forçada de ar ($70 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) até massa constante, determinou-se a matéria seca da parte aérea das plantas de pepino.

A extração do tebuthiuron das amostras coletadas nas colunas dos solos foi realizada de acordo com a metodologia descrita por LYDON et al., (1991) modificada.

Para isso 5,00 g de amostras do solo seco foram colocados em tubos falcon, seguido da adição de 10 mL de metanol aos tubos. Estes foram submetidos à agitação vertical por uma hora. Em seguida, foram centrifugados por 7 min a $2.260 \times g$, para a decantação das partículas e limpeza do extrato. O sobrenadante foi retirado e ao resíduo adicionado mais 10 mL de metanol. Os tubos foram novamente agitados (1 h) e centrifugados (7 min) combinando os extratos das duas etapas foram combinados (10 + 10 mL de metanol). Um volume de 1,5 mL da mistura dos extratos foi filtrado em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de poro, diretamente em frasco de amostras (vials), e submetido à análise por CLAE.

A determinação do tebuthiuron foi realizada pelo sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 99,0% de pureza, na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e metanol na proporção 20:80 (v/v) respectivamente; fluxo: 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura da coluna: 40 °C; comprimento de onda: 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 4,3 min. A quantificação foi realizada pela comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa. A metodologia utilizada foi validada e apresentou resultados satisfatórios as principais figuras de mérito (linearidade, seletividade, limite de detecção e quantificação, exatidão e precisão).

Para a interpretação dos resultados, os dados foram submetidos à análise de variância e de regressão. Na escolha dos modelos foi levada em consideração a resposta biológica, a significância dos coeficientes de regressão e os coeficientes de determinação.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar a quantidade de tebuthiuron no solo determinou-se pela curva analítica (figura 1) a concentração do herbicida em CaCl₂.

A lixiviação do tebuthiuron nos Latossolos Vermelho com pH 5,0 e pH 6,2 e Amarelo com pH 6,3 foi superiores que a observada para os Latossolos Vermelho-Amarelo com valores de pH 5,0 e 5,9 e Vermelho-Amarelo húmico com pH 4,8 e 5,8 (Figuras 2 e 3).

Estes resultados foram confirmados pelo teste biológico que mostrou maior intoxicação e menor acúmulo de matéria seca das plantas de pepino quando estas foram cultivadas em amostras dos Latossolos Vermelho com pH 5,0 e pH 6,2 e no Latossolo Amarelo com pH 6,3 coletadas nas profundidades superiores a 10 cm (Figuras 4, 5, 6 e 7).

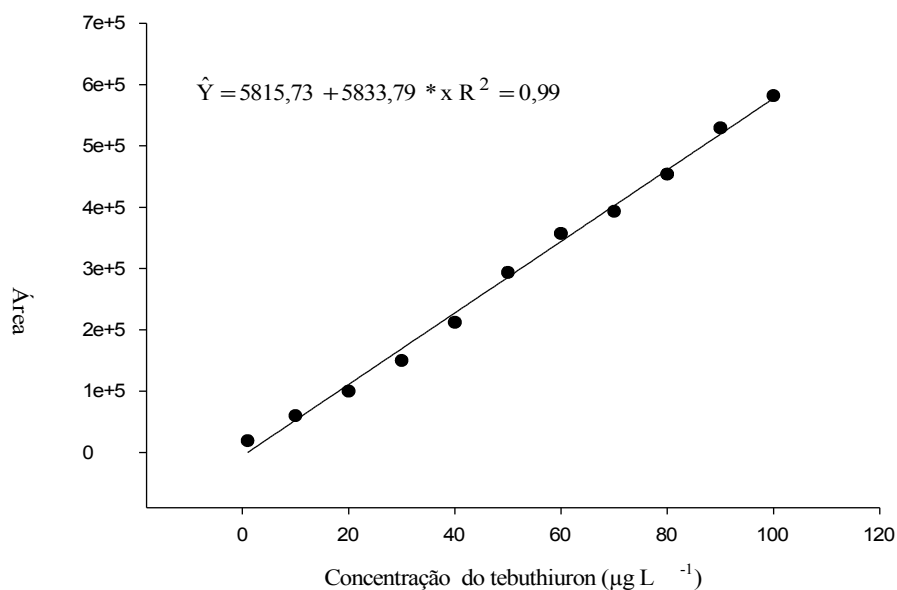


Figura 1 - Linearidade do tebutiuron em CaCl_2 .

Em todos solos avaliados verificou-se alta capacidade de lixiviação do tebutiuron, sendo detectado em amostras coletadas até profundidade 50 cm nas colunas (Figuras 2 e 3).

Nas Figuras 4 e 5 observa-se a intoxicação das plantas de pepino cultivadas em amostras dos solos coletadas nas diferentes profundidades. Verifica-se que as plantas de pepino cultivadas nas amostras do Latossolo Vermelho, com e sem correção de pH, a intoxicação foi alta até 10 cm de profundidade (Figura 5). Todavia, nesse latossolo com pH corrigido ocorreu intoxicação das plantas de *Cucumis sativus* cultivada em amostras de solo coletadas até a profundidade de 35 cm na coluna. No Latossolo Vermelho-Amarelo pH 5,0 e pH 5,9 e no Latossolo Vermelho-Amarelo húmico pH 4,8 e pH 5,8 verificou-se intoxicação das plantas indicadoras apenas quando cultivadas em amostras coletadas até a profundidade de 10 cm (Figura 4).

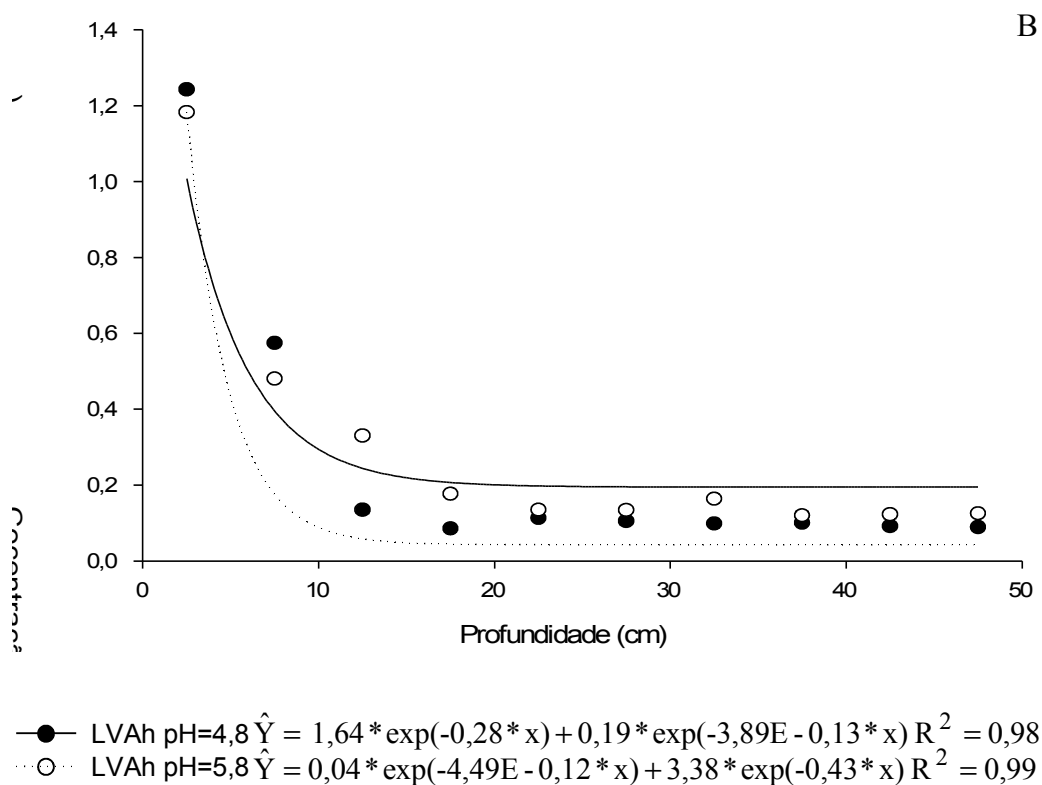
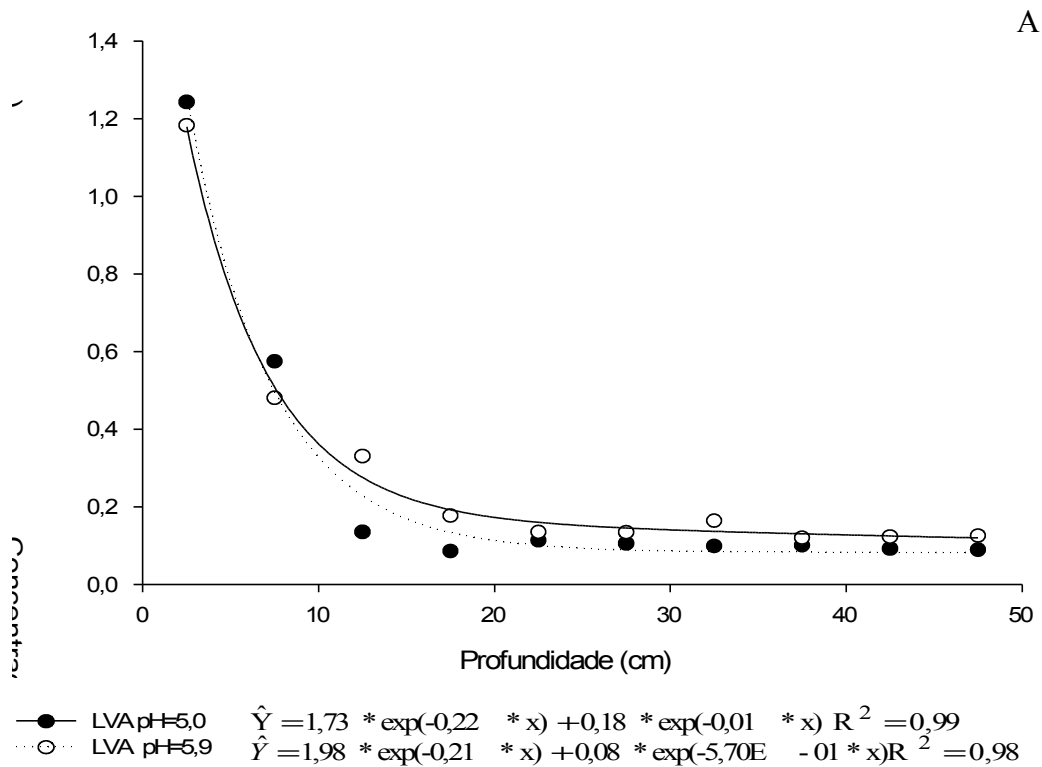


Figura 2. Concentração do tebutiuron no solo, determinada por cromatografia, em amostras de solos: A - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e B Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com tebutiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

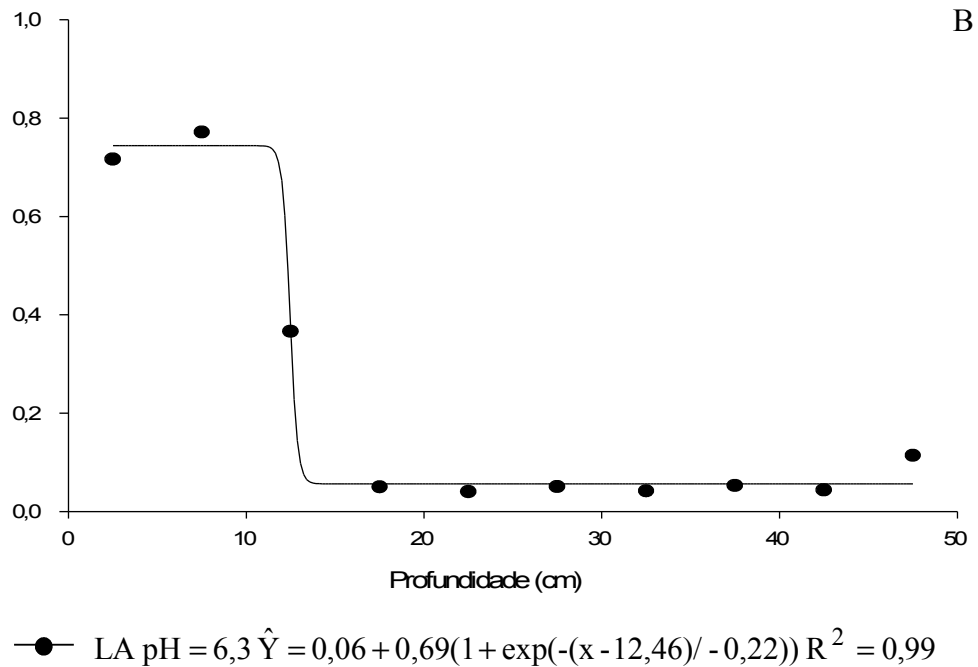
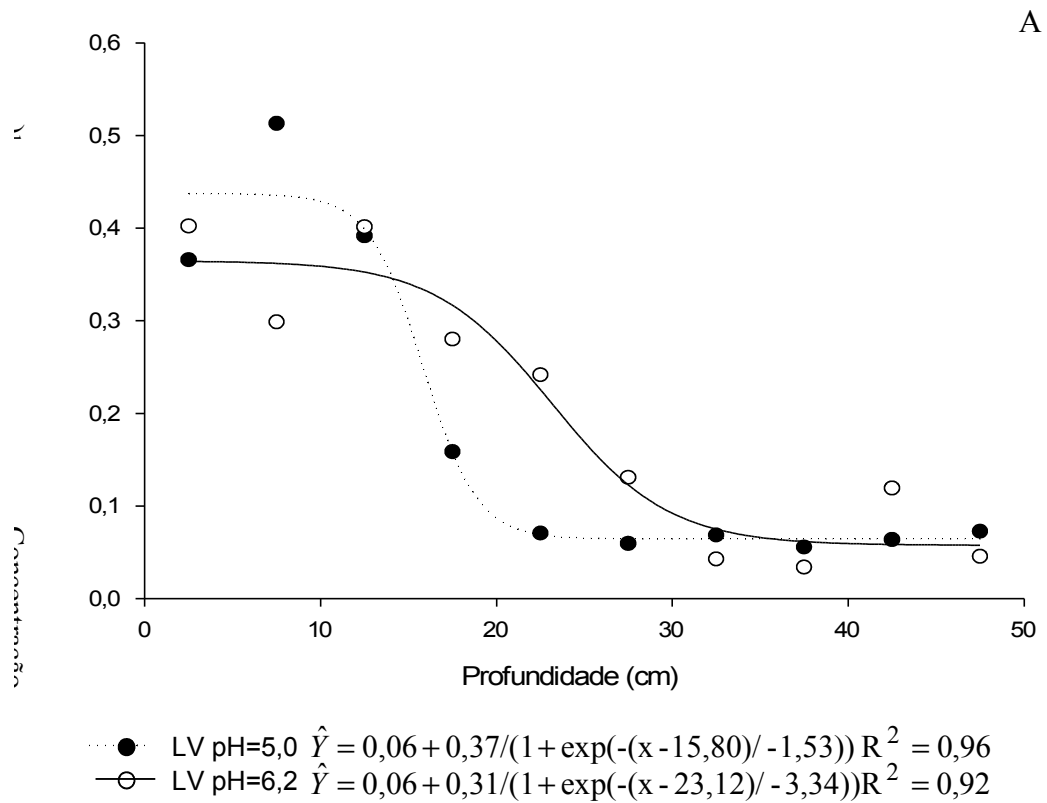
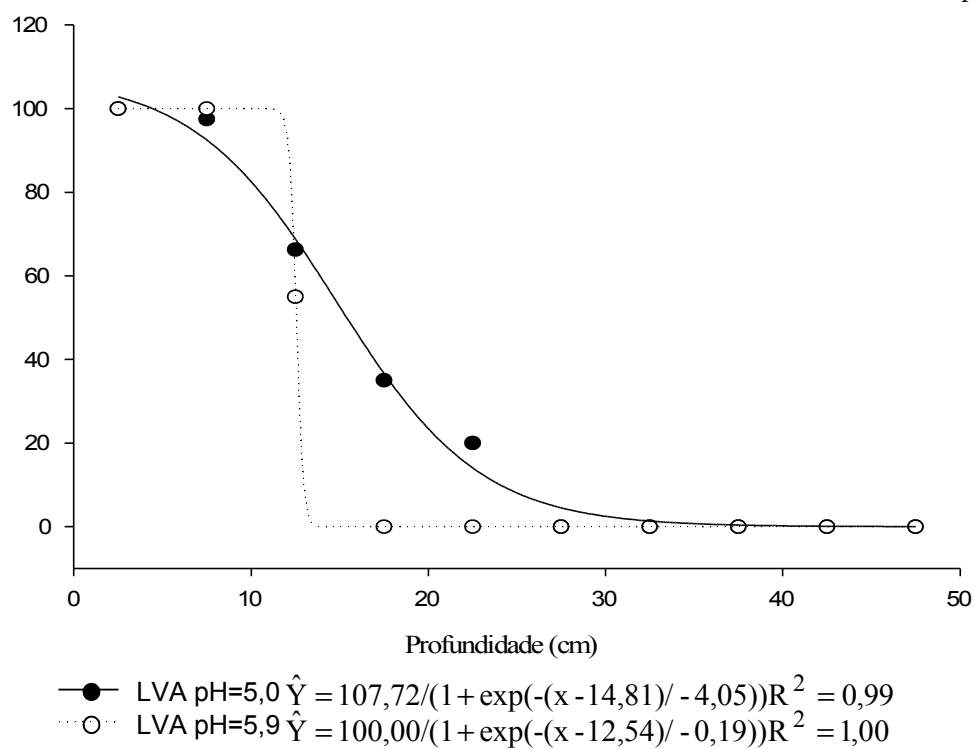


Figura 3. Concentração do tebutiuron no solo, determinada por cromatografia, em amostras de solos: A - Latossolo Vermelho (LV) e B - Latossolo Amarelo (LA), coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com tebutiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

A



B

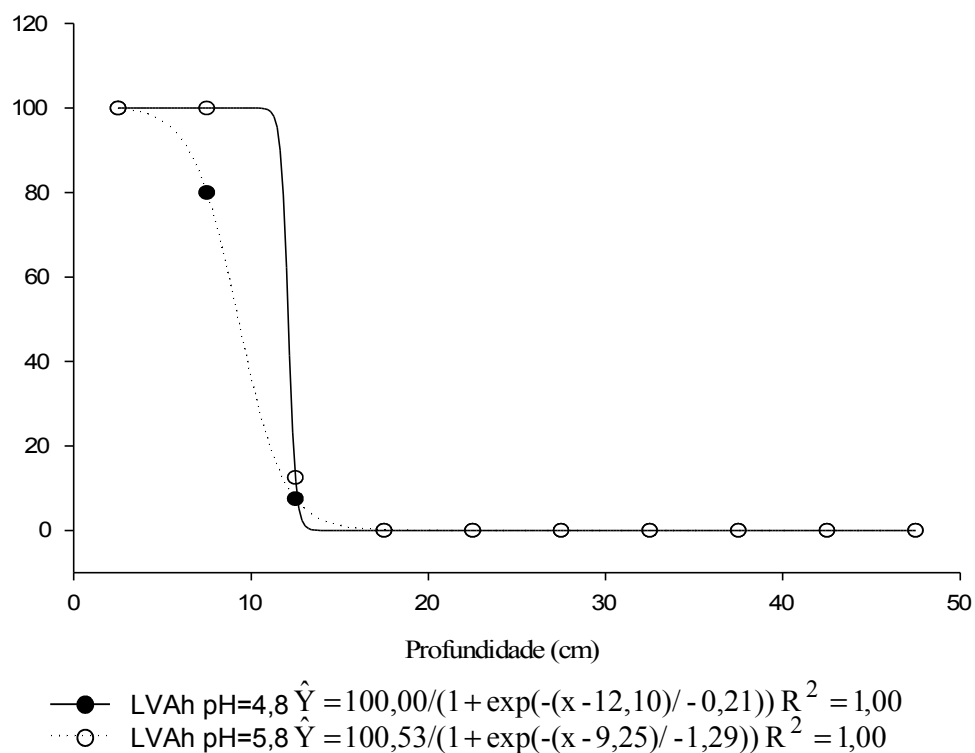


Figura 4. Porcentagem de intoxicação em plantas de pepino, cultivadas em colunas nos solos: A - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e B - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), coletadas a diferentes profundidades, tratadas com tebuthiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

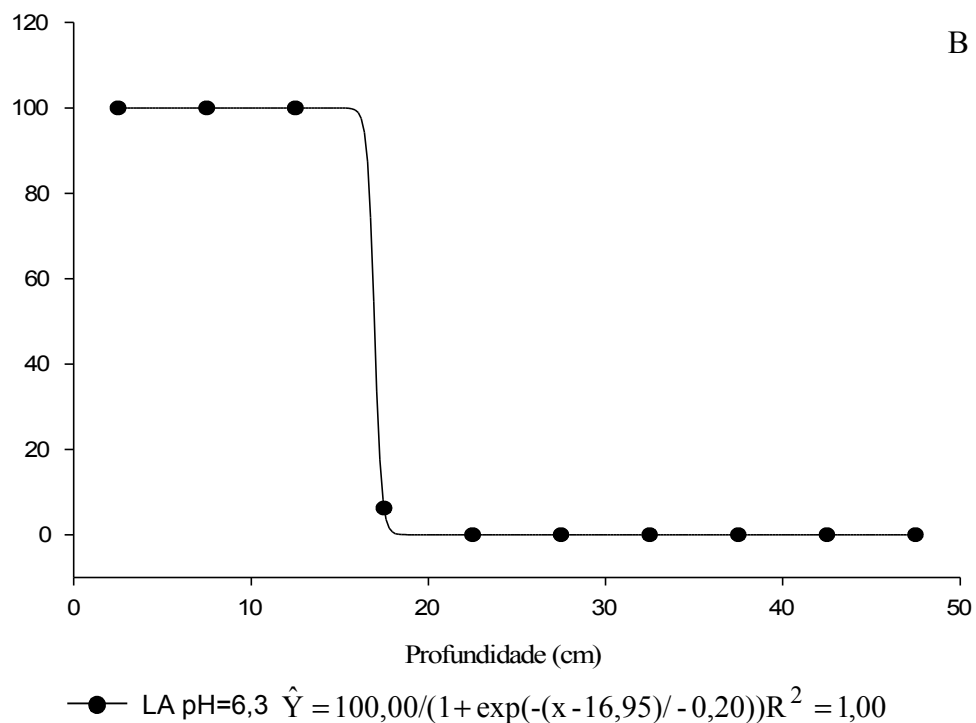
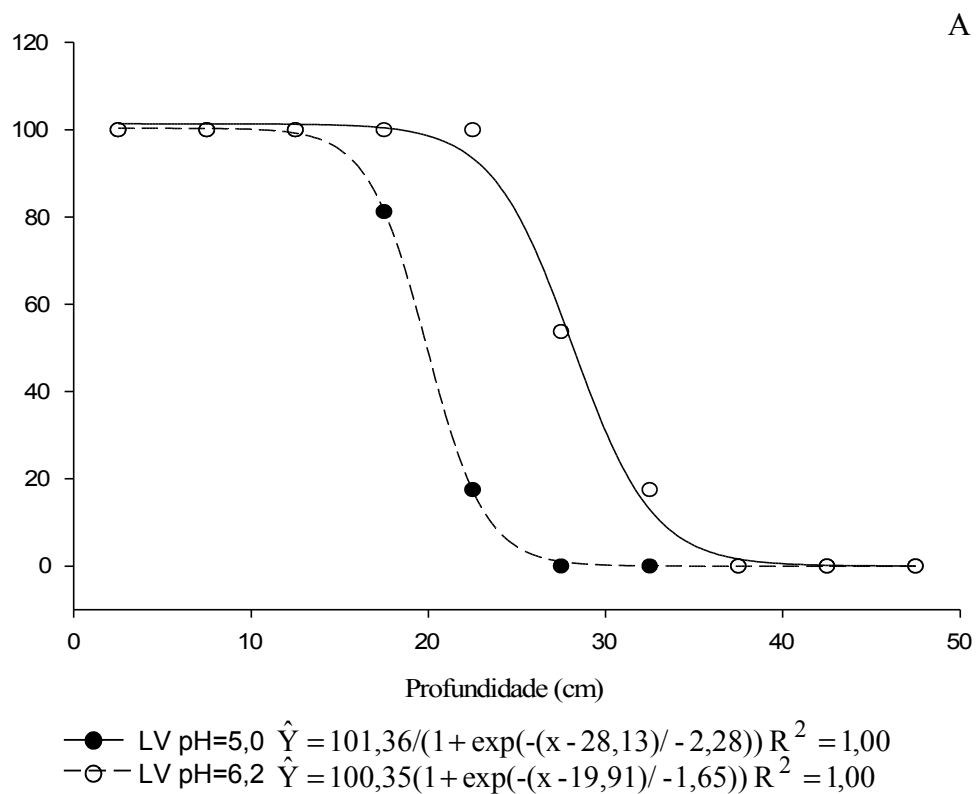


Figura 5. Porcentagem de intoxicação em plantas de pepino, cultivadas em colunas nos solos: A - Latossolo Vermelho (LV) e B - Latossolo Amarelo (LA), coletadas a diferentes profundidades, tratadas com tebutiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

No Latossolo Amarelo e no Latossolo Vermelho pH 5,0 e pH 6,2, foram encontradas altas concentrações do tebuthiuron até as profundidades de 15, 20 e 30 cm, respectivamente (figura 3). Esses resultados justificam a maior intoxicação das plantas indicadoras cultivadas nas amostras coletadas nas maiores profundidades dos Latossolo Amarelo e no Latossolo Vermelho com pH 5,0 e pH 6,2. A menor intoxicação no Latossolo Vermelho-Amarelo pH 5,0 e pH 5,9 e no Latossolo Vermelho-Amarelo húmico pH 4,8 e pH 5,8, deve-se aos maiores teores de matéria orgânica e argila nesses solos, comparados ao Latossolo Amarelo e no Latossolo Vermelho, ocorrendo maior sorção do herbicida nas primeiras camadas da coluna (Tabelas 3 e 4).

A maioria dos herbicidas, especialmente os não-iônicos, tem sua adsorção e movimento mais influenciados pelo teor de matéria orgânica do solo (Oliveira & Brighenti, 2011). Portanto, em solos com altos teores de matéria-orgânica a tendência do herbicida lixiviar é menor, representando menor risco de contaminação em subsuperfície (Chang Stritzke, 1977; Weber, 1980; Cox et al., 1998).

O acúmulo da matéria seca de pepino em relação à testemunha (Figuras 5 e 6) apresenta resultados semelhantes aos de intoxicação, exibindo maior sensibilidade ao herbicida. No entanto, é comum em curto intervalo de tempo, as plantas apresentarem sintomas evidentes de intoxicação por herbicidas sem alterar seu crescimento. Além disso, subdoses dos herbicidas podem afetar positivamente o acúmulo de matéria seca das plantas, tornando esta variável pouco precisa (Rocha, 2011).

Os resultados observados neste trabalho estão em desacordo com os observados por Cerdeira et al., 2007. Estes autores os quais verificaram que a lixiviação do tebuthiuron em áreas de canavial sob a recarga do aquífero Guarani que se limitou aos 40 cm de profundidade, aos 180 dias (Cerdeira et al., 2007).

Segundo Matallo et al., 2005 a capacidade de lixiviação do tebuthiuron é maior que a de outros herbicidas inibidores do fotossistema II. Exemplo disso é o diuron, o qual ficou retido nos primeiros 10 cm das colunas, utilizando-se os mesmos solos desse trabalho (Latossolo Vermelho-Amarelo húmico, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo), (Rocha, 2011). Dentro do grupo das ureias, o tebuthiuron é o segundo herbicida mais solúvel em água (Bovey et al., 1978).

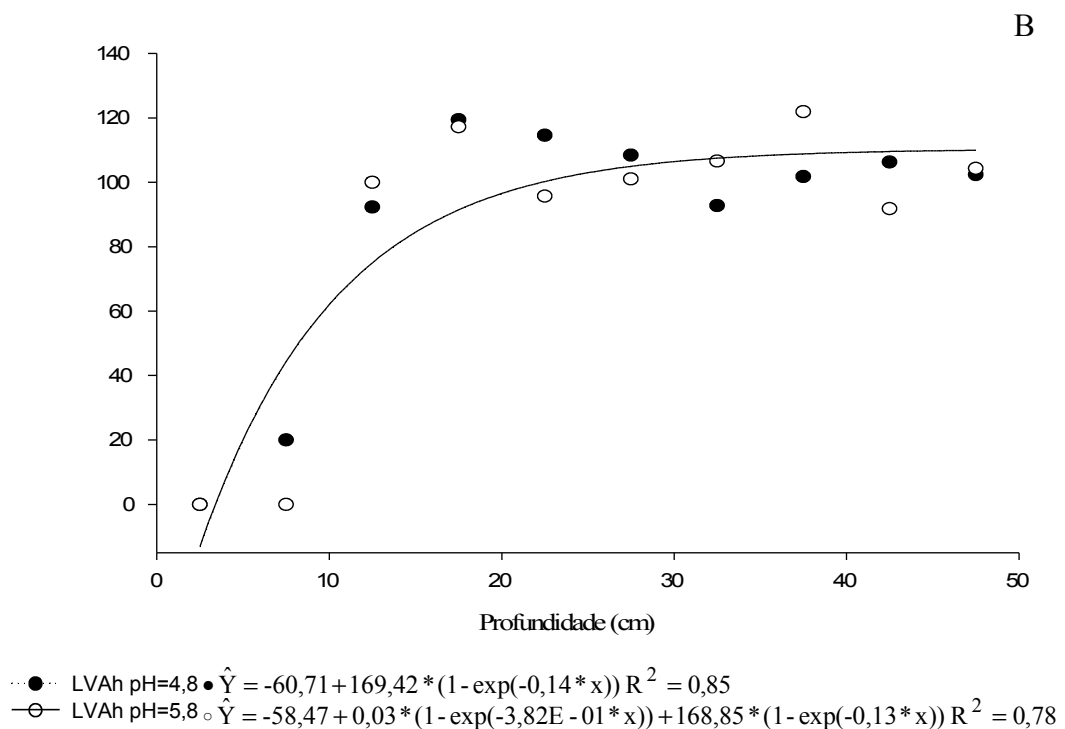
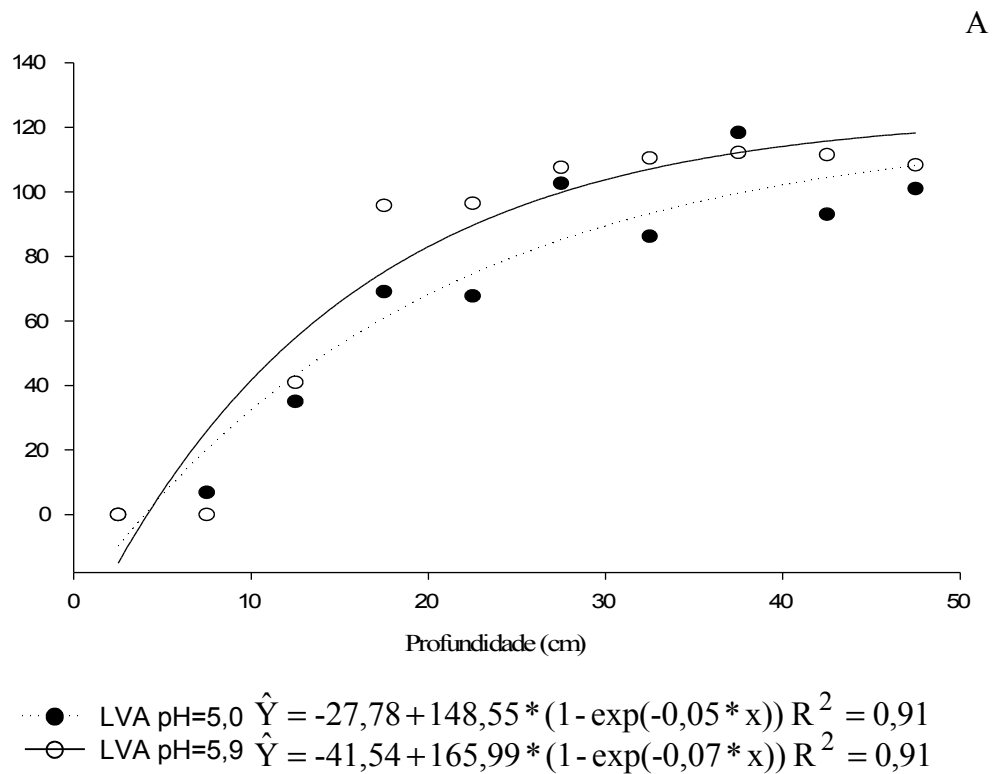


Figura 6. Percentagem de matéria seca da parte aérea de plantas de pepino em relação a testemunha, cultivadas em colunas nos solos: A - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e B - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), coletadas a diferentes profundidades, tratadas com tebuthiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

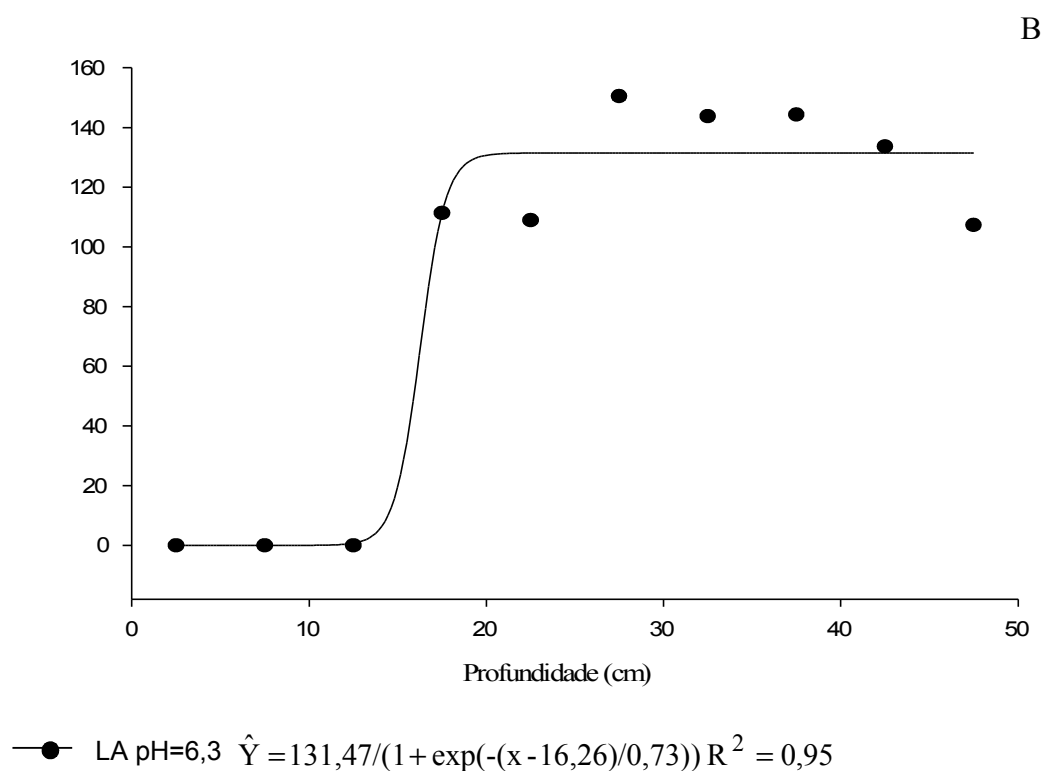
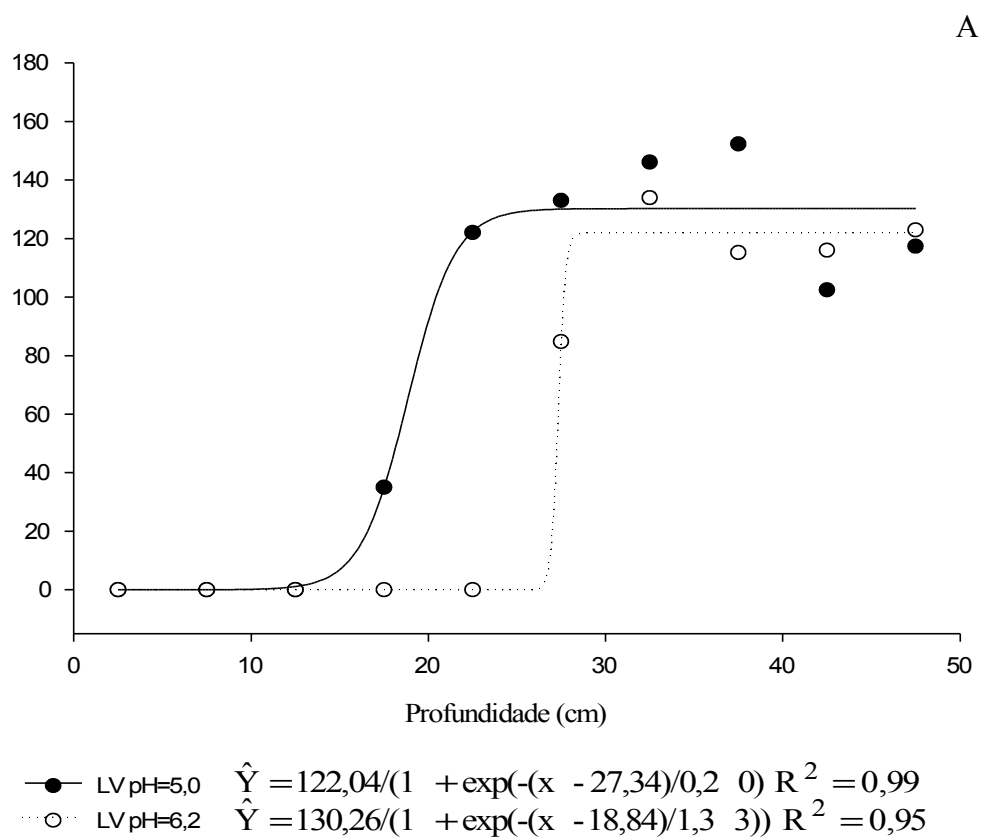


Figura 7. Percentagem de matéria seca da parte aérea de plantas de pepino em relação a testemunha, cultivadas em colunas nos solos: A - Latossolo Vermelho (LV) e C - Latossolo Amarelo (LA), coletadas a diferentes

Fatores relacionados aos herbicidas como as características físico-químicas das moléculas, formulação, aditivos e a solubilidade em água com maiores valores, fazem com que os compostos apresentem maior facilidade de se dissolver na solução do solo, aumentando as chances de arraste (Silva et al., 2007).

Uma das possibilidades de se reduzir o potencial de lixiviação do tebuthiuron no solo seria adicionar aos solos substâncias que aumentem a sorção de suas moléculas aos colóides do mesmo (Shea, 1985). Outra possibilidade segundo Negrisoni et al., (2005), é a utilização do adjuvante alquil poliglicosídeo na calda. Os autores reportam que este adjuvante reduziu a lixiviação do tebuthiuron em 7,6 %, quando aplicado sobre a palhada de cana-de-açúcar.

A capacidade de sorção, o pH, o teor de água do solo, assim como a persistência do composto, podem favorecer ou não a lixiviação de determinado herbicida. Quanto maior a retenção do herbicida pelos colóides do solo, menor a quantidade do mesmo em solução propensa à lixiviação (Oliveira & Brighenti, 2011). profundidades, tratadas com tebuthiuron e submetidas à precipitação de 60 mm.

Herbicidas que apresentam longa persistência no solo têm maior risco de contaminação de águas subterrâneas (Oliveira jr & Regitano, 2009). Isto ocorre porque suas moléculas ficam maior tempo expostas às condições climáticas, estando sujeitas a vários períodos chuvosos, pois sua degradação no solo microbiológica, física ou química é lenta. Todavia, a lixiviação dos herbicidas é dependente dos atributos do solo. Em resultados obtidos por Emmerich et al. (1984) pode-se observar que o tebuthiuron, quando aplicado em pastagens nos Estados Unidos em solos de alta fertilidade, após 8 meses e tendo ocorrido 326 mm de chuva, esse herbicida ficou retido na camada de 0 a 15 cm. Os autores reportam que foram necessários 21 meses para degradação de 62% da concentração inicial, necessitando ainda de 7,2 anos para que ocorresse a degradação total no solo (Emmerich et al., 1984).

Outras características como o pH, pouco influenciaram a sorção do tebuthiuron (dados não apresentados). No entanto, pode-se observar que houve diferença na concentração desse herbicida nas diferentes profundidades nos solos com e sem correção de pH (Figuras 2 e 3). Observa-se maiores concentrações do herbicida nas maiores profundidades das colunas preenchidas com solos onde se corrigiu o pH. Tal fato pode ter influenciado a adsorção do herbicida, com a

ocorrência de menor sorção nos solos com maiores valores de pH (Weber, 1980). Todavia, por ser o tebuthiuron herbicida não iônico, esperava-se pouco efeito do pH sobre a sorção do xenobiótico. Sabe-se que o aumento do pH de um solo é acompanhado pelo aumento da CTC do mesmo. Em estudos de dessorção realizados nesses mesmos solos (dados não apresentados), observou-se que nas amostras com maiores valores de pH, a dessorção foi maior, o que pode ter contribuindo para uma maior lixiviação desse herbicida.

Para evitar problemas sérios de lixiviação devem-se conhecer as características do solo e da molécula do herbicida antes das recomendações. Deste modo em alguns tipos de solo, o uso de alguns herbicidas deve ser evitado. Todavia, uma pequena lixiviação dos herbicidas aplicados em pré-emergência é fundamental para a eficiência agrônômica destes, pois é necessário atingir os propágulos das plantas a serem controladas.

Garcia & Gontarek (1976) relatam que a lixiviação do tebuthiuron em solos com altos teores de matéria orgânica, não foi inferior a profundidade de 15 cm, 415 dias após a aplicação de $3,4 \text{ kg ha}^{-1}$ do herbicida e 820 mm de chuva. Este fato sugere que o alto teor de matéria orgânica da camada superficial do solo avaliado adsorveu e/ou absorveu o herbicida, impedindo assim a sua lixiviação a níveis mais baixos. Nesse estudo a lixiviação desse herbicida foi inversamente proporcional ao teor de argila.

A baixa reatividade dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e das argilas silicatadas nas condições tropicais, fazem com que a matéria orgânica seja o principal contribuinte para a CTC dos solos intemperizados. Isso influencia diretamente a lixiviabilidade, mobilidade e disponibilidade dos herbicidas do grupo das ureias para micro-organismos e plantas superiores, incluindo o tebuthiuron.

Conclui-se que a intensidade de lixiviação do tebuthiuron nos solos avaliados foi influenciada pela CTC, teores de matéria orgânica e de argila do solo. O método biológico mostrou-se viável e importante na confirmação dos resultados obtidos por cromatografia.

4.6 BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, S. R. B. et al. Lixiviação do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010.
- ARMAS, E. D. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007
- BACIGALUPO, M. A. & MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.
- BLANCO, J. G.; OLIVEIRA, D. A. Persistência de herbicidas em Latossolo Vermelho-Amarelo em cultura de cana-de-açúcar. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 22, p. 681-687, 1987.
- BOVEY R. W. et al. Persistence of Tebuthiuron in Surface Runoff Water, Soil, and Vegetation in the Texas Blacklands Prairie. **J. Environ. Qual.**, Vol. 7, no. 2, 1978.
- CELIS, R. et al. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. **Europ. J. Soil Sci.**, v. 56, n. 3, p. 287-297, 2005.
- CERDEIRA, A. L. et al. Leaching and half-life of the herbicide tebuthiuron on a recharge area of Guarany aquifer in sugarcane fields in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**. Vol. 42, Iss. 6, 2007.
- CHANG, S. S., & Stritzke J. F. Sorption, movement, and dissipation of tebuthiuron in soils. **Weed Sci.** 25: 184-187. 1977.
- COHEN, S. et al. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural uses. In: KRUEGER, R.F. & SEIBER, J.N., eds. **Treatment and disposal of wastes**. Washington, 1984. p.297-325.
- COLEMAN, J. O. D. et al. Exploiting plant metabolism for the phytoremediation of persistent herbicides. **Environ. Sci. Pol. Res.**, v. 9, n. 1, p. 18-28, 2002.
- 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.
- EMMERICH, W. E. et al. Fate and Effectiveness of Tebuthiuron Applied to a Rangeland Watershed. **J. Environ. Qual.**, Vol. 13, no. 3, 1984.
- EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL – EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC - Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.
- GARCIA, J. D. & GONTAREK B.D. Residues of the herbicide El-103 in West Texas rangeland 14 months after application. **Noxious Brush and weed Research Highlights**. Texas Tech Univ., Lubbock, Tex, 6:10. 1976.

GOMES, M. A. F. et al. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea na microbacia do córrego espreado. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia. e Meio Ambiente**, v. 11, n. 1, p. 65-71, 2001.

GOODDY, D.C. et al. Assessing herbicide concentrations in the saturated and unsaturated zone of a Chalk aquifer in Southern England. **Ground Water**, v. 39, n. 2, p.262-271, 2001.

GUSTAFSON, D.I. Groudwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, 8:339-357, 1989.

Havens P. L. et al. Fate of herbicides in the environment. In. Smith I. & Albert E. **Handbook of weed science management systems**. New York.1995.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação de herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**. v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

JURY, W.A. et al. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. **J. Environ. Qual.**, 16:422-428, 1987.

Klingman, G. C. & Ashton, F. M. Weed science: Principles and practices. John Wiley & Sons, **New York**. 431P. 1975.

KUVA, M.A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.21, n.1, p.37-44, 2003.

KUVA, M. A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. I – Tiririca. **Planta Daninha**, v. 18, n. 2, p. 241-251, 2000.

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

LORENZI, H. Plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: Plantas daninhas na lavoura do nordeste brasileiro. In: ENCONTRO TÉCNICO GOAL, CANA-DE-AÇÚCAR, 4., 1995, Recife. **Anais...** Recife: 1995.

LYDON, J. et al. Simplified high- performance liquid chromatography method for the simultaneous analysis of tebutiuron and hexazinone. **J. Chromatogr.** 1991,536, 223-228. 1991.

MATALLO M. B. et al. [Sorption, Degradation, and Leaching of Tebutiuron and Diuron in Soil Columns](#). **Journal of Environmental Science and Health, Part B** Vol. 40, Iss. 1, 2005.

NEGRISOLI, E. et al. [Deposition and Leaching of Tebutiuron on Sugar Cane Straw Applied with and Without Alkyl Polyglycoside Adjuvant](#). **Journal of Environmental Science and Health, Part B** Vol. 40, Iss. 1, 2005.

OLIVEIRA JR, R.S. & REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa. p.187-248. 2009.

OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. ; CONSTANTIN, J. ; INOUE, M. H. (Eds.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

PIRES, F. R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 23, n. 4, p. 711-717, out./dez. 2005.

PROCÓPIO, S.O. et al. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.19, n.3, p.391-400, 2001.

ROCHA P. R. R. Sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do diuron em quatro latossolos brasileiros. Tese de doutorado. **Universidade Federal de Viçosa-MG**.2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos Autores, 2011. 697 p.

SHEA, P.J., Detoxi_cation of herbicide residues in soil. **Weed Sci**, 33:33_41, 1985.

SILVA. A. A. et al. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa. p. 17-61. 2007.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.8, p. 3847-3852, 2001.

WEBER, J. B. Adsorption of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, and fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and sandy loam soil. **Weed Sci**. 28: 478-483. 1980.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho avaliou-se a lixiviação do tebuthiuron em quatro solos brasileiros: Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico, Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo, a sorção e dessorção em três destes solos (Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e Latossolo Amarelo) e meia-vida em um Latossolo Vermelho-Amarelo. Para estas avaliações utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), e a confirmação da presença do tebuthiuron se deu através da utilização de ensaios biológicos com plantas bioindicadora. Os resultados mostraram que a sorção, dessorção e lixiviação e meia-vida do tebuthiuron nestes solos estão relacionados aos teores de matéria orgânica, argila e CTC do solo.

O conhecimento prévio das características físicas e químicas dos solos é fundamental para se recomendar com segurança do ponto de vista técnico e ambiental o herbicida tebuthiuron. Maiores teores de matéria orgânica nos solos favoreceram a sorção e a persistência (meia-vida) e desfavoreceram a lixiviação e a dessorção do tebuthiuron.

Nos solos com baixo teor de matéria orgânica e de textura arenosa ocorreu maior lixiviação e menor sorção do tebuthiuron. Nestes solos os cuidados ao recomendar este herbicida devem ser redobrados, pois o risco de contaminação do ambiente é maior devido a sua maior disponibilidade.

A cromatografia e os bioensaios mostraram-se eficientes e complementares em estudos do comportamento do tebuthiuron nos solos avaliados.

Os resultados dessa pesquisa reafirmam a necessidade de estudos sobre o comportamento de herbicidas em condições de solo e clima do Brasil. Estes estudos serão fundamentais para o desenvolvimento de técnicas seguras nas condições tropicais, para reduzir os riscos do impacto ambiental pelo uso dos herbicidas.

6.0 ANEXOS

6.1 VALIDAÇÃO

O método de extração e análise do tebuthiuron modificado foi validado para as principais figuras de mérito: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão de acordo com as recomendações do INMETRO (2003) e ANVISA (2003).

A seletividade foi validada por meio da comparação de análises dos cromatogramas dos extratos obtidos dos solos isentos do tebuthiuron e fortificados com este herbicida na dose de 2 mg kg^{-1} de solo. A seletividade do método utilizado fica evidente nos cromatogramas obtidos dos extratos dos solos (Figuras 1, 2, 3 e 4). Nestes não foi observada a presença de picos interferentes para o tempo de retenção do tebuthiuron o qual foi de aproximadamente 4,3 min.

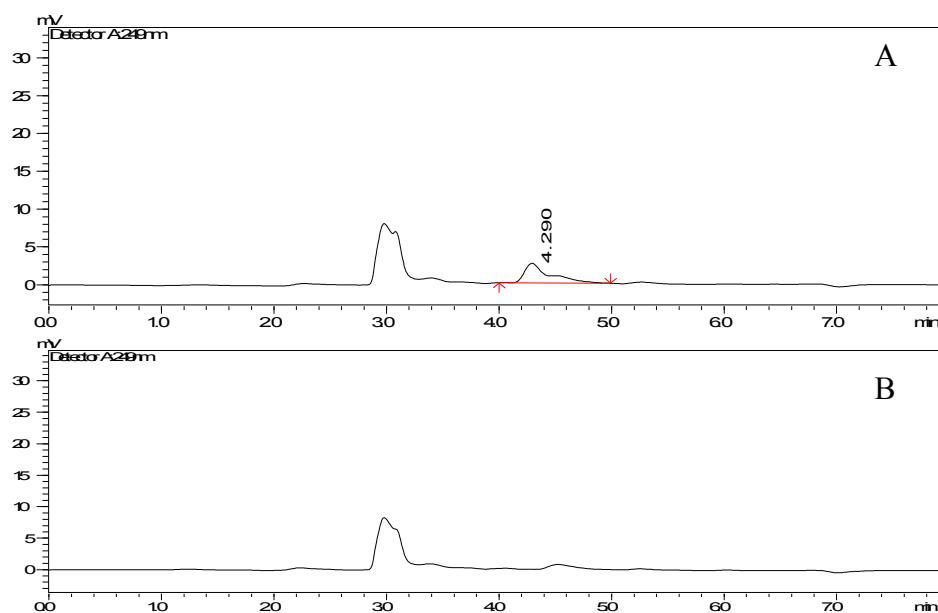


Figura 1 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo fortificado com tebuthiuron na dose de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tebuthiuron = 4,290.

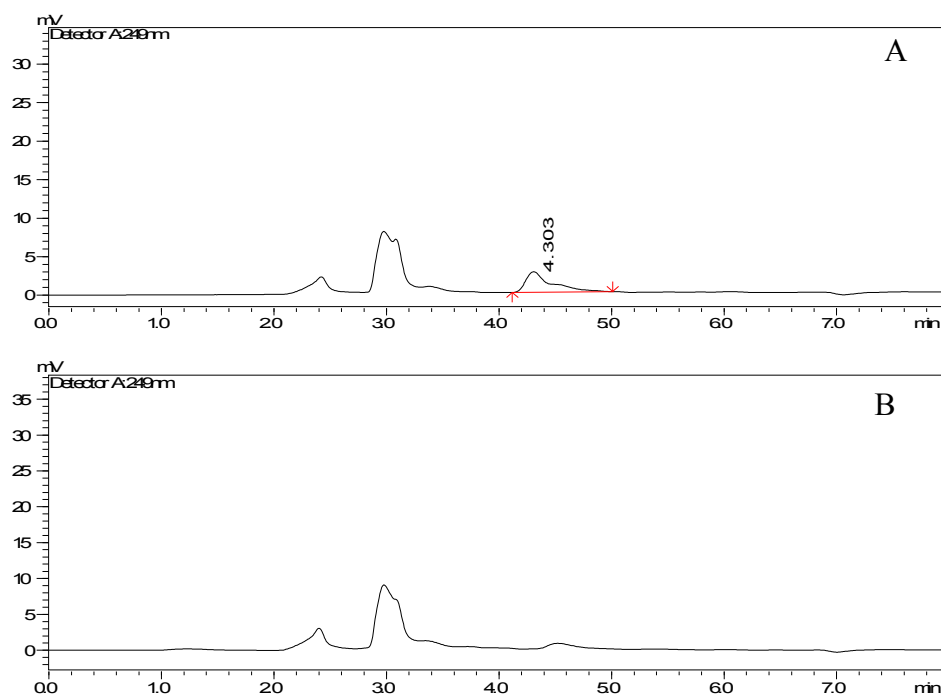


Figura 2 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Amarelo fortificado com tebuthiuron na dose de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tebuthiuron = 4,303.

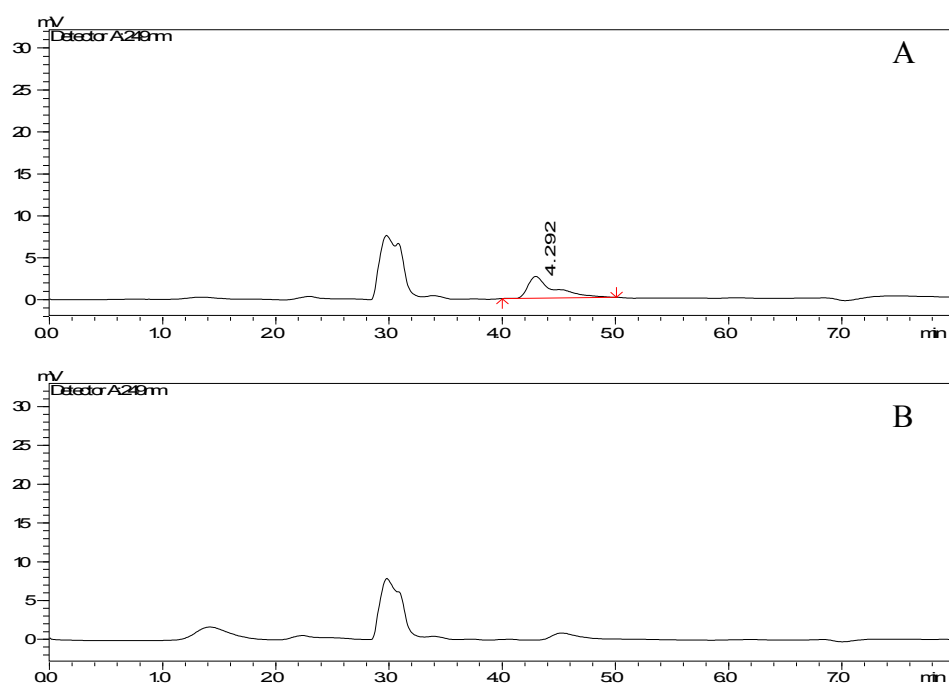


Figura 3 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho fortificado com tebuthiuron na dose de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ do solo (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tebuthiuron = 4,292.

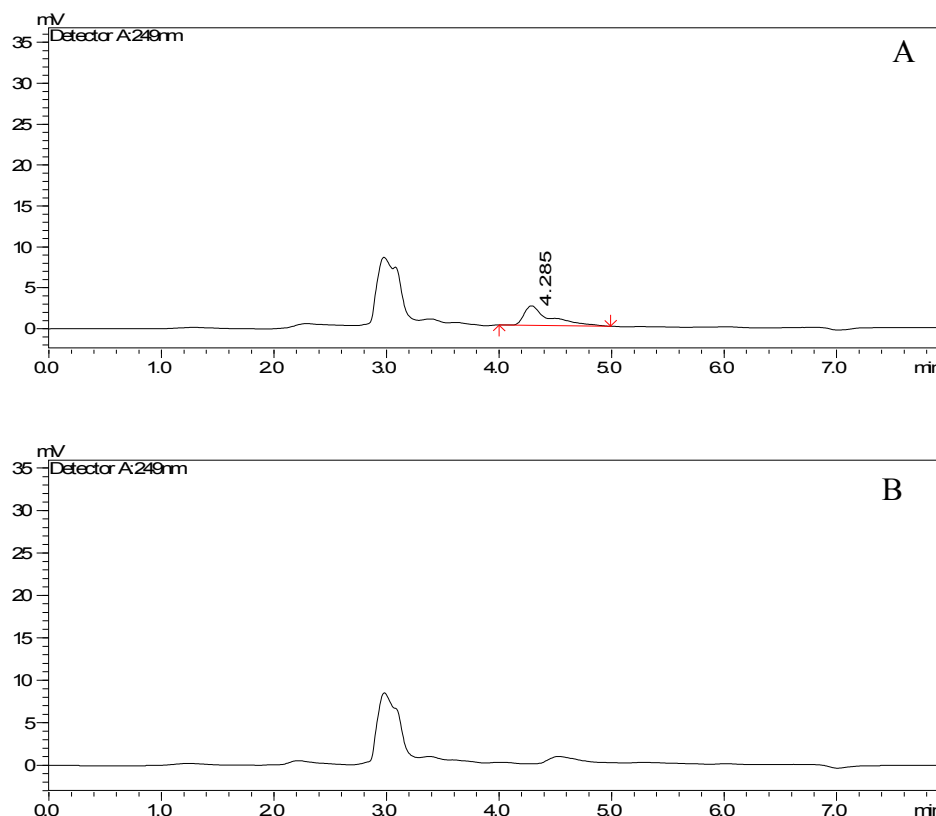


Figura 4 - (A) Cromatograma do extrato do Latossolo Vermelho-Amarelo húmico fortificado com tebuthiuron na dose de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ do solo (B) cromatograma do extrato obtido do mesmo solo isento do herbicida, onde: t_R tebuthiuron = 4,286.

A linearidade do aparelho foi avaliada antes da linearidade do método proposto. Para isto injetou-se soluções contendo o tebuthiuron nas concentrações de $1,0$ a $120,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em metanol. Com as áreas obtidas foram construídas para cada concentração uma curva analítica com coeficientes de correlação de $0,99$ (Figura 1). A linearidade é a capacidade do método fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto em análise, dentro da faixa de estudo (Ribani et al., 2004).

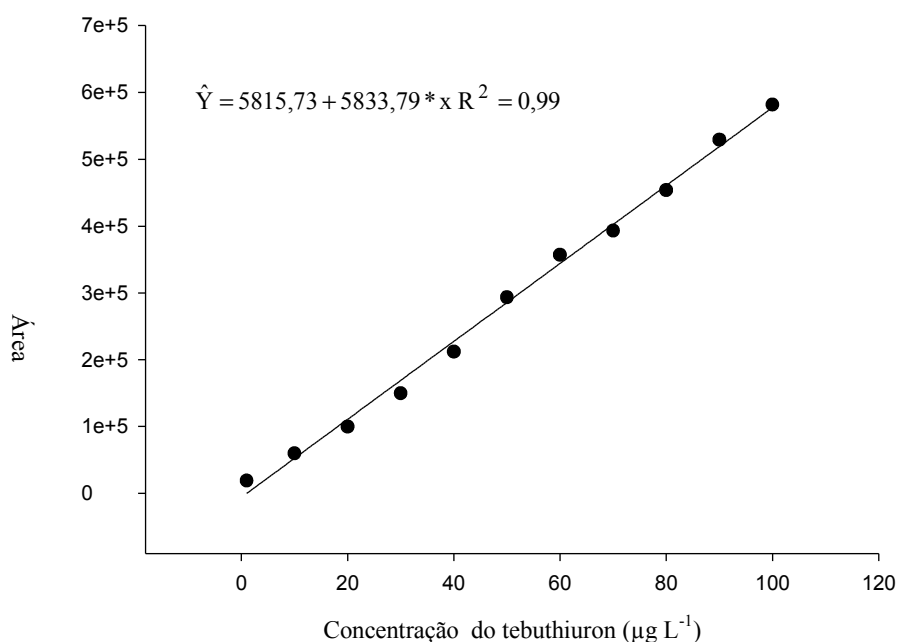
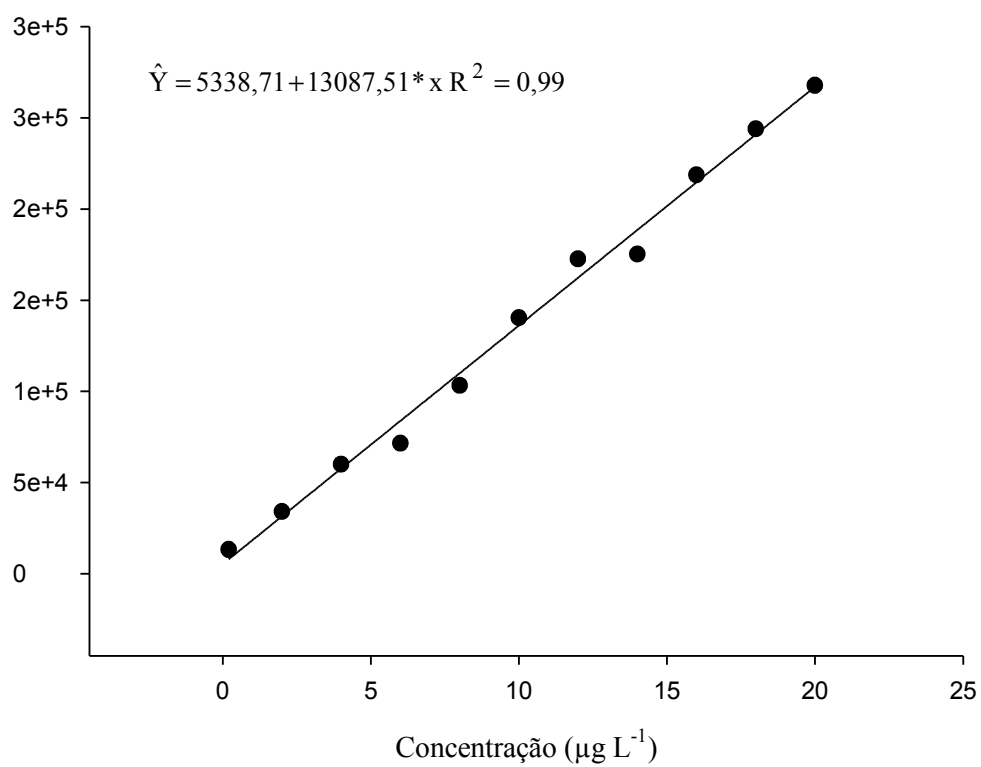


Figura 1 - Linearidade do tebutiuron em metanol.

Posteriormente foram fortificadas amostras dos quatro solos em concentrações crescentes e equidistantes e estas submetidas ao método de extração. Os extratos obtidos foram injetados e com as áreas encontradas foram plotadas as curvas analíticas do método para cada solo (Figuras 2 e 3). Os coeficientes de correlação observados em todos os solos foram maiores que 0,99 e atende às normas da ANVISA (2003); INMETRO (2003) e Ribani et al., (2004) os quais recomendam que para se obter um ajuste ideal dos dados de linearidade, esses devem apresentar coeficiente de correlação maior que 0,90.

Os parâmetros limite de detecção (LD) “concentração mínima da substância de interesse que possível de ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão”, dado em função de três vezes o ruído, e o limite de quantificação (LQ) “concentração mínima da substância de interesse possível se ser quantificada com exatidão”, dado em função de 10 vezes o ruído do aparelho (Tabela 1); foram determinados pela relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica segundo Ribani et al., 2004.

A



B

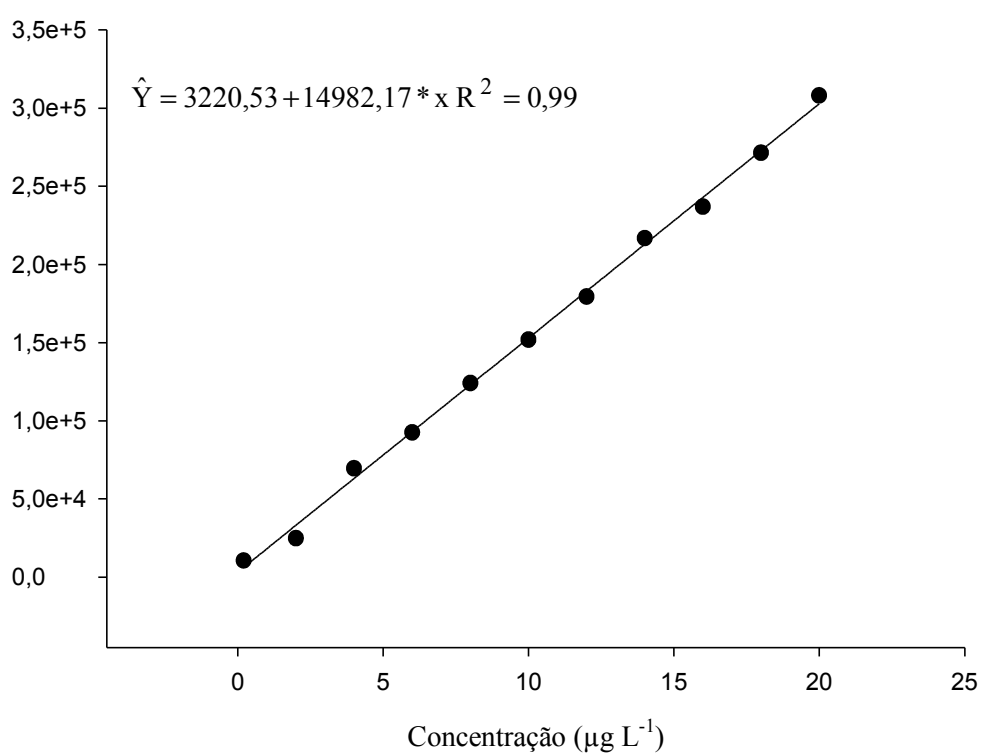
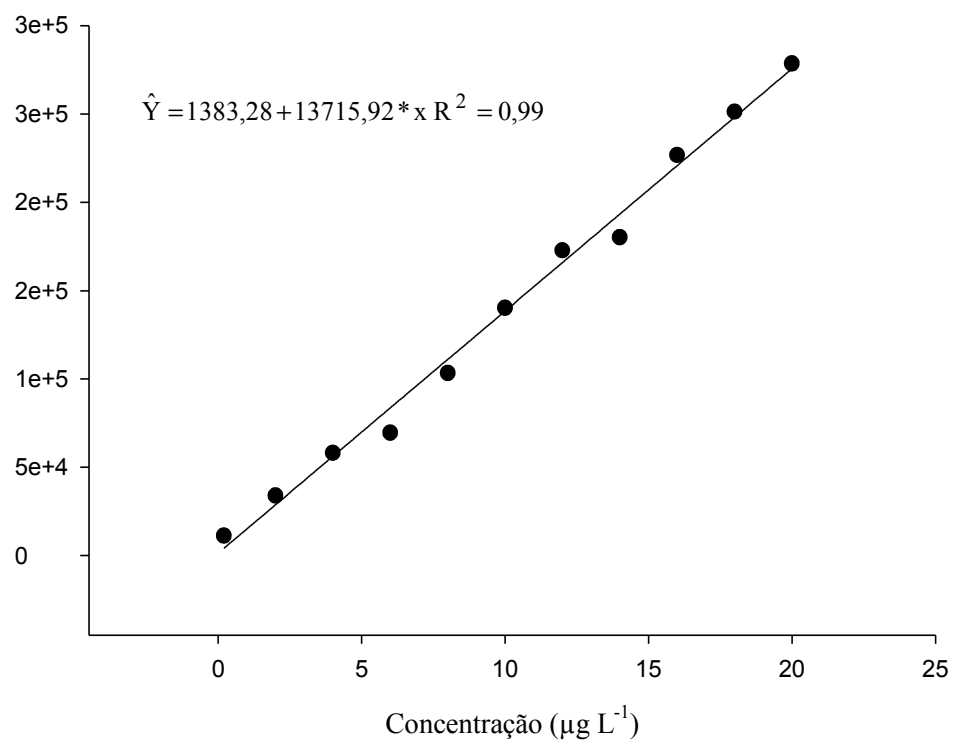


Figura 2 - Linearidade do método utilizado para (A) Latossolo Amarelo e (B) -Latossolo Vermelho-Amarelo húmico.

A



B

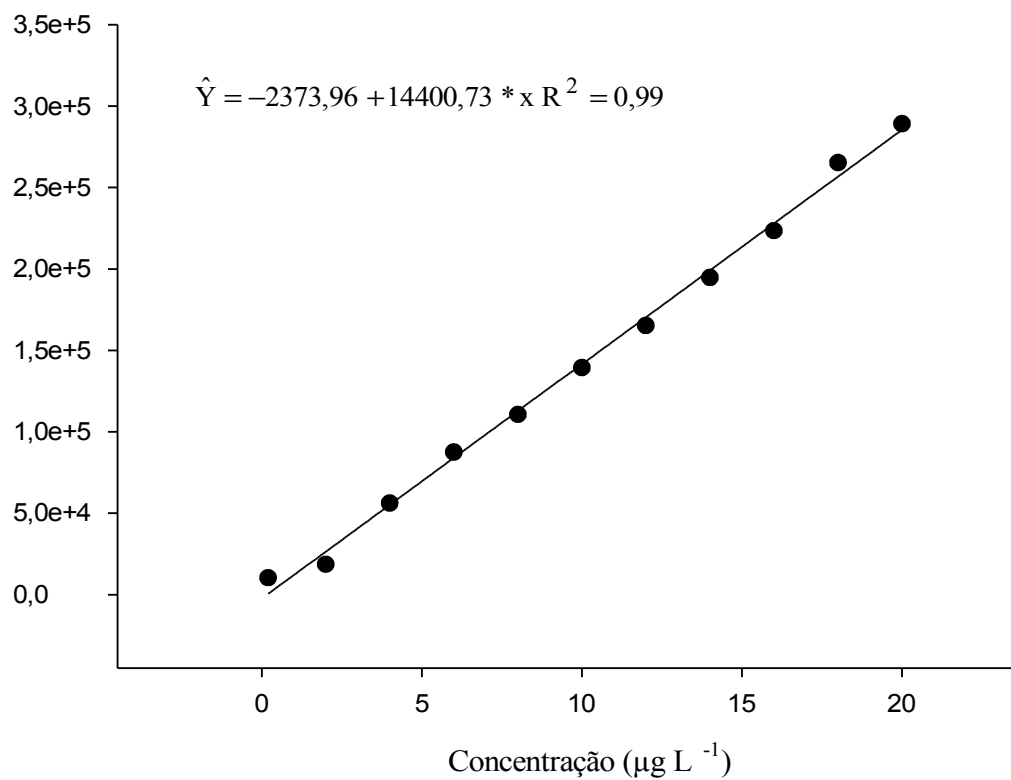


Figura 3 - Linearidade do método utilizado para (A) - Latossolo Vermelho-Amarelo e (B) - Latossolo Vermelho.

Tabela 1 – Limites de detecção e de quantificação do tebuthiuron em mg kg⁻¹ de solo observados utilizando o método proposto

Solos Avaliados	Limite Detecção (µg kg ⁻¹)	Limite Quantificação (µg kg ⁻¹)
Latossolo Amarelo	0,781121	2,367034
Latossolo Vermelho-Amarelo	0,835901	2,533034
Latossolo Vermelho-Amarelo húmico	0,608805	1,844865
Latossolo Vermelho	0,694824	2,105528

A precisão do método avalia a dispersão entre as repetições de ensaios em uma mesma amostra realizados de forma independente (INMETRO, 2003). A avaliação deste parâmetro foi realizada em dois níveis: repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade é concordância entre resultados de análises realizadas por um mesmo analista utilizando a mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo (ANVISA 2003). Para a determinação quantitativa desse parâmetro, em termos de dispersão dos resultados, determinou-se o coeficiente de variação em sete repetições (INMETRO, 2003). Para isso foram utilizadas a concentração do extrato de 2 vezes o limite de quantificação determinada do método em cada solo (LV: 4,21 µg L⁻¹; LVA: 5,07 µg L⁻¹; LVAh: 3,70 µg L⁻¹; LA: 4,73 µg L⁻¹). Os coeficientes de variação foram 3,54; 5,97; 6,30 e 6,20 no Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e Latossolo Amarelo respectivamente (Tabela 2). São aceitas valores para coeficiente de variação (CV) inferiores a 20% de amostras complexas (RIBANI, 2004), desta forma, o método proposto possui boa repetitividade.

Tabela 2 - Porcentagens de recuperação (% R) e coeficientes de variação (CV%) obtidos após sete extrações do o tebuthiuron em amostras dos solos fortificados

Solos Avaliados	% R	CV (%)
Latossolo Amarelo	114,11	3,54
Latossolo Vermelho-Amarelo	114,82	5,97
Latossolo Vermelho-Amarelo húmico	117,32	6,30
Latossolo Vermelho	117,10	6,20

A precisão intermediária indica as variações em laboratório, como diferentes dias, analistas, equipamentos ou a combinação destes (RIBANI, 2004). Determinado através das porcentagens de recuperação do herbicida em cada solo e

o coeficientes de variação (CV) em três dias (1º, 7º e 14º dia) na concentração de duas vezes o limite de quantificação nos solos (LV: 4,21 µg L⁻¹; LVA: 5,07 µg L⁻¹; LVAh: 3,70 µg L⁻¹; LA: 4,73 µg L⁻¹). O CV(%) é inferior a 20%, com boa precisão intermediária do método (Tabela 3).

Tabela 3 - Porcentagens de extração e coeficientes de variação (CV%) obtidos após análise em 1, 7 e 14 dias

Solo	1º dia	7º dia	14º dia	CV (%)
	% R	% R	% R	
LV ¹	114,11 ± 3,54	118,22 ± 2,06	115,21 ± 3,00	3,17
LVA ²	114,82 ± 5,97	115,58 ± 4,15	111,60 ± 4,18	4,87
LVAh ³	117,32 ± 6,30	119,51 ± 8,54	118,67 ± 5,19	7,39
LA ⁴	117,10 ± 6,20	117,37 ± 0,53	113,53 ± 2,99	4,12

¹LV - Latossolo Vermelho; ² LVA- Latossolo Vermelho-Amarelo; ³ LVA- Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e ⁴ LA- Latossolo Amarelo.

A exatidão representa a proximidade dos resultados obtidos em relação ao valor verdadeiro (ANVISA, 2003). Desta forma, utilizou-se ensaios de recuperação (%R), definida como a quantidade de substância de interesse adicionada a matriz, que é extraída e passível de ser analisada INMETRO (2003). Os ensaios de recuperação foram realizados com concentrações finais dos extratos de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação.

Tabela 4 – Valores da porcentagem de recuperação e coeficiente de variação do método utilizado nas concentrações de (1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação)

Solos	Concentrações					
	2,0 µg L ⁻¹		4,0 µg L ⁻¹		20,0 µg L ⁻¹	
LV ¹	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)
	119,71	3,49	115,88	3,17	101,12	2,44
LVA ²	2,5 µg L ⁻¹		5 µg L ⁻¹		25,0 µg L ⁻¹	
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)
	110,54	4,62	114,12	4,87	100,75	1,13
LVAh ³	2,0 µg L ⁻¹		3,5 µg L ⁻¹		18,0 µg L ⁻¹	
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)
	117,60	3,89	119,69	7,34	106,54	5,89
LA ⁴	2,0 µg L ⁻¹		5,0 µg L ⁻¹		23,0 µg L ⁻¹	
	%R	CV (%)	%R	CV (%)	%R	CV (%)
	114,78	4,12	116,12	4,12	101,00	1,96

¹LV - Latossolo Vermelho; ² LVA- Latossolo Vermelho-Amarelo; ³ LVA- Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e ⁴ LA- Latossolo Amarelo.

Os intervalos de recuperação podem variar de 70 e 120% e o coeficiente de variação ser inferior a 20%. Desta forma, os resultados obtidos estão de acordo com especificado para os valores de exatidão.

6.1.1 LITERATURA CITADA

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RE nº 899**, de 29 de maio de 2003.

BRITO, N. M., AMARANTE Jr., O. P., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13,p. 129-146, 2003.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

6.2 DADOS RESUMIDOS

Tabela 1. Estimativas dos coeficientes de sorção (K_f e $1/n$) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção do tebuthiuron e tempo de meia-vida em dias em diferentes solos

Coeficientes de sorção do tebuthiuron					
Coeficientes	Solos ¹				
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LA pH 6,3
Kf	1,6637	1,5977	2,3282	2,1526	0,8950
1/n	0,6856	0,6467	0,4919	0,5154	0,7135
R ²	0,98	0,98	0,98	0,93	0,97
Koc	77,34	74,27	93,13	86,10	69,97
Meia-vida do tebuthiuron					
Solos					
LVA pH 5,0			LVA pH 5,9		
155 dias			117 dias		

¹LA - Latossolo Amarelo, LVAh - Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e LVA - Latossolo Vermelho-Amarelo.