



**PERSISTÊNCIA DE HERBICIDAS EM SOLO  
COM CAFEEIROS (*Coffea arabica* L.).**

**LUIZ BOTTINÓ NETTO**

**2001**

**LUIZ BOTTINO NETTO**

**PERSISTÊNCIA DE HERBICIDAS EM SOLO COM CAFEEIROS**  
*(Coffea arabica L.).*

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agronomia, área de concentração em  
Fitotecnia, para obtenção do título de "Doutor".

**Orientador**  
**Prof. Dr Itamar Ferreira de Souza**

**LAVRAS**  
**MINAS GERAIS - BRASIL**  
**2001**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Bottino Netto, Luiz.

Persistência de herbicidas em solos com cafeeiros (*Coffea arabica* L.). --  
Lavras : UFLA, 2001.

97 p. : il.

Orientador: Itamar Ferreira de Souza.

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Persistência. 2. Resíduo. 3. Herbicida. 4. HPLC. 5. Cromatografia. 6.  
Bioensaio. 7. Café. 8. Contaminação. I. Universidade Federal de Lavras. II.  
Título.

CDD-632.954

-633.73954

LUIZ BOTTINO NETTO

**PERSISTÊNCIA DE HERBICIDAS EM SOLO COM CAFEEIROS**  
(*Coffea arabica* L.).

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agronomia, área de concentração em  
Fitotecnia, para obtenção do título de "Doutor".

Aprovada em 30 de julho de 2001.

Pesquisador Dr Elifas Nunes de Alcântara	EPAMIG
Prof. Dr. Rubens José Guimarães.	UFLA
Prof. Dr. Carlos Alberto Spaggiari Souza.	UFLA
Prof. Dr. Denílson Ferreira de Oliveira.	UFLA

  
Prof. Dr Itamar Ferreira de Souza  
UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL

*A Deus,  
Porque sou hoje mais feliz do que ontem, e amanhã,  
tenho certeza, serei mais feliz do que hoje.*

### **OFEREÇO**

*O destino da terra está no céu, aquele que semear  
o céu, colherá boas estrelas.*

### **ACREDITO**

*A minha esposa Magda Pizzolante Bottino e meus  
filhos Miguel e Alice, pela compreensão, apoio e carinho, que  
são o alicerce de todas as minhas obras.*

*A minha mãe Célia (“in memorian”), pois nos  
méritos de minhas conquistas há muito de sua presença.*

### **DEDICO**

*Aos que me cercam, motivadores de sucesso, as  
alegrias também são suas, pois o seu estímulo e carinho foram  
as armas desta vitória,*

### **AGRADEÇO**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Itamar Ferreira de Souza pela orientação e apoio constante. À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade da realização do Curso de Doutorado. Ao Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia (Fitotecnia), na pessoa do Prof. Samuel P. de Carvalho, pelo apoio e acompanhamento. Aos funcionários do Departamento de Agricultura, principalmente no setor do pomar, na pessoa do Sr. José Jorge, e da Biblioteca Central.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café (CBP&D-Café) pela concessão da bolsa de estudos e financiamentos.

Aos amigos Nelson Antônio Teixeira Júnior e Paulo Alexandre Monteiro de Figueiredo pela grande amizade e valioso auxílio durante o curso.

À Fênix Industrial e aos companheiros Aliomar Fonseca, Jaime de Assis Leme, Antônio Carlos Copedê, Márcio Carvalho, Dawson A. Lelis e Marcelo Boschieiro pelas conquistas.

Aos amigos, conquistados durante este período de convívio, Arthur Bernardes Cecílio Filho, João Roberto de Mello Rodrigues e Luis Eduardo Correa Antunes, pelo companheirismo. Aos colegas Emílio e Danilo, do Núcleo de Plantas Daninhas, pelo auxílio durante a condução dos trabalhos, bem como a todos que direta ou indiretamente colaboraram.

Ao meu pai, Adalberto, e irmã, Rosemeire, pelo respeito.

Ao Dr. João Pizzolante Filho, D. Yeda, Breno e Helena, que por tantas vezes compartilharam das minhas preocupações e me incentivaram a prosseguir.

A D. Ledda, ao Prof. Nelson Venturin e a todos que me apoiaram.

## **BIOGRAFIA DO AUTOR**

Luiz Bottino Netto, filho de Adalberto Bottino e Célia Angelo Bottino, nasceu em Jaboticabal, Estado de São Paulo, aos 16 de abril de 1963.

Diplomou-se como Engenheiro Agrônomo em julho de 1986 pela Escola Superior de Agricultura de Lavras, ESAL, Minas Gerais.

Trabalhou até final de 1992 como Engenheiro Agrônomo na Ciba Geigy Química S.A.

Em 1993 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia, Área de Concentração Fitotecnia, na Escola Superior de Agricultura de Lavras (ESAL), agora denominada Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Minas Gerais, concluído em julho de 1995.

Em agosto de 1995 iniciou o curso de Doutorado em Agronomia, Área de concentração Fitotecnia na Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Minas Gerais.

Consultor Técnico na Fênix Industrial Ltda desde junho de 1994, desempenhando trabalho de treinamento e desenvolvimento de produtos/mercados. Atualmente, Gerente de Marketing desta.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRAT .....</b>	<b>ii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Persistência de herbicidas no solo.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Interações atrativas entre herbicidas e o solo.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Degradação de herbicidas no solo.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.1 Degradação química de herbicidas.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.2 Degradação microbiológica de herbicidas.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Propriedades das triazinas.....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.1 Propriedades do simazine.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.2 Propriedades do ametryn.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5 Propriedades do diuron.....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 Propriedades do oxyfluorfen.....</b>	<b>22</b>
<b>2.7 Utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....</b>	<b>24</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Experimento de campo.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.1 Caracterização da área experimental.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.2 Delineamento experimental, parcelas e tratamentos.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1.3 Herbicidas e aplicação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.4 Amostragens de solo.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Ensaio de persistência biológica (bioensaios).....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.1 Modelo estatístico referente aos bioensaios com aveia branca.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.2 Modelo estatístico referente aos bioensaios com pepino.....</b>	<b>32</b>

<b>3.3 Ensaios de persistência química (análises cromatográficas/HPLC).....</b>	<b>33</b>
<b>3.3.1 Extração e preparo de amostras.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.2 HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência).....</b>	<b>35</b>
<b>3.3.3 Modelo estatístico referente aos ensaios de persistência química (análises cromatográficas/HPLC).....</b>	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Ensaios de persistência biológica (bioensaios) com aveia branca.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Ensaios de persistência biológica (bioensaios) com pepino.....</b>	<b>46</b>
<b>4.3 Ensaios de persistência química (análises cromatográficas/HPLC).....</b>	<b>49</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>56</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>92</b>

## RESUMO

BOTTINO NETTO, Luiz. **Persistência de herbicidas em solo com cafeeiros (*Coffea arabica* L.)**. Lavras-MG, UFLA, 2001. 97p. (Tese - Doutorado em Fitotecnia)<sup>1</sup>.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a movimentação de herbicidas, oxyfluorfen, simazine+ametryn e diuron, através de bioensaios e análises cromatográficas no perfil do solo plantado com café (*Coffea arabica* L.). O experimento foi instalado em 03 de fevereiro de 1999, na Fazenda da Baunilha, Lavras, MG. A área experimental consistiu de uma lavoura de café Catuaí Vermelho, com três anos de idade, espaçada de 3,5m entre linhas e 0,7m entre plantas, em Latossolo Vermelho-Amarelo, de topografia ligeiramente declivosa. O delineamento experimental foi o de blocos casualizados, em esquema fatorial (8 tratamentos herbicidas x 4 profundidades x 3 épocas de amostragens) com quatro repetições, utilizando os seguintes produtos e doses: oxyfluorfen 480g/ha e 1.440g/ha; simazine+ametryn 1.250g/ha+1.250g/ha e 1.750g/ha +1.750g/ha; ametryn 1.250g/ha e 1.750g/ha; diuron 3.200g/ha. Para os testes de persistência biológica, foram utilizadas sementes de aveia branca (*Avena sativa*) e pepino (*Cucumis sativus*), e para o teste de persistência química, foi utilizada detecção por HPLC. Aveia branca mostrou-se boa indicadora para persistência biológica de simazine, ametryn e diuron, porém o pepino não foi bom indicador para oxyfluorfen. Tratamentos com maiores concentrações de ametryn e de simazine + ametryn apresentaram as maiores persistências biológicas. O diuron foi o herbicida de maior persistência química. A análise química mostrou a presença de todos os herbicidas aos 145 d.a.a.. O ametryn manteve-se apenas na camada de 0 a 5 cm, diuron e simazine atingiram até a camada de 5 a 15 cm e oxyfluorfen atingiu até a camada de 15 a 40 cm de profundidade. A persistência biológica dos herbicidas terminou antes dos 95 d.a.a. A presença de resíduos dos herbicidas, medida por HPLC aos 145 d.a.a., indica que eles possuem potencial de contaminar o solo e as águas.

---

<sup>1</sup> Comitê Orientador: Prof. Dr. Itamar Ferreira de Souza – UFLA (Orientador).

## ABSTRACT

BOTTINO NETTO, Luiz. **Persistence of herbicides residues in soil planted with coffee (*Coffea arabica* L.)**. Lavras-MG, UFLA, 2001. 97p. (Thesis - Doctorate in Agronomy)<sup>1</sup>.

This research had the objective of studying oxyfluorfen, simazine+ametryn and diuron movement in soil planted with coffee (*Coffea arabica* L.), in Lavras-MG, Brazil. Bioassays and HPLC analysis were used to identify herbicide residues through soil profiles. The experiment was established in February 03, 1999 at "Fazenda Baunilha" in an area with 3 year old "Catuaí Vermelho" variety, planted at 3,5m between rows and 0,7m between plants in the row. The experimental design was randomized block in a 8x4x3 factorial scheme being 8 herbicide treatments, 4 depth and 3 sampling dates. The compounds and rates tested were: oxyfluorfen 480 and 1.440g/ha; simazine+ametryn 1.250+1.250 and 1.750 +1.750g/ha; ametryn 1.250 and 1.750g/ha; diuron 3.200g/ha. White oat (*Avena sativa*) and cucumber (*Cucumis sativus*) were used as test plants in the bioassays and detection by HPLC was used to identify herbicide residues in the soil. White oat performed as a good indicator plant for biological activities of simazine, ametryn and diuron but cucumber was not a good indicator of oxyfluorfen activity. Ametryn and simazine+ametryn at the highest rates (1.750g/ha and 1750+1750g/ha) showed longest biological activities among the herbicides tested and diuron the longest chemical persistence. The HPLC analysis revealed the presence of all herbicides at 145 days after applications (d.a.a.), with ametryn concentrated at 0-5cm soil layer, simazine and diuron up to 5-15cm and oxyfluorfen up to 15-40cm. The herbicide biological activities ended at 95 d.a.a. but the chemical residues of the herbicides at 145 d.a.a. indicated underwater contamination potential.

---

<sup>1</sup> Guidance Committee: Prof. Dr. Itamar Ferreira de Souza - UFLA (Major Professor).

estudo da degradação dos inseticidas, fungicidas, herbicidas, etc., tornou-se necessário. No Brasil, atualmente, para que um produto seja liberado para o uso, é exigido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) o teste de degradabilidade do produto em meio líquido e no solo.

Uma das características para que um produto não seja poluente é sua rápida biodegradabilidade. À medida que sua dissipação é lenta, há o acúmulo no ambiente, alterando o equilíbrio natural do ecossistema, podendo entrar na cadeia alimentar e causar danos à saúde.

Herbicidas, quando aplicados, distribuem-se no meio ambiente, podem ser adsorvidos ao solo, lixiviados para o lençol freático e cursos de água, podem volatilizar em direção à atmosfera, ou ainda sofrer degradação.

A utilização de herbicidas no controle de plantas infestantes cresceu rapidamente, de forma que o Instituto do Meio Ambiente (IBAMA) tem registrados, atualmente, em torno de 250 ingredientes ativos, colocando o Brasil entre os 5 maiores consumidores de pesticidas no mundo, com um mercado de milhões de dólares (Monteiro, 1998). Dos agroquímicos utilizados como pesticidas, 65% são herbicidas, 25% são inseticidas, 7% fungicidas e 3% incluem acaricidas, nematicidas, etc. (Fay, Silva e Melo, 1998).

Vários esforços têm sido verificados para a obtenção de métodos de cultivo eficientes na cafeicultura, sendo que o manejo das plantas infestantes tem cada vez mais convergido para o controle químico destas.

O uso de herbicidas tem demonstrado grande eficácia no campo, mas o impacto ambiental causado por esta prática pouco estudo tem recebido.

O ecossistema cafeeiro oferece condições distintas quando comparado com outras culturas, pois é uma cultura perene e com um sistema radicular característico; portanto, não se pode prever o comportamento dos herbicidas nestas condições, com base em resultados de outros ecossistemas, nem é

## 1 INTRODUÇÃO

O solo pode ser considerado como a parte superficial da terra que proporciona substrato para a vida animal e vegetal. Por ser a base da agricultura, vem sendo constantemente poluído por produtos químicos. Tal contaminação ocorre diretamente, pela aplicação de agroquímicos, ou de forma indireta, pela lavagem das folhas por chuvas ou por irrigação em culturas tratadas, por enxurradas ou por incorporação no solo de restos animais e vegetais tratados.

As primeiras tentativas de controlar as pragas remontam aos tempos bíblicos, quando substâncias químicas tóxicas eram obtidas de fontes naturais, como o mercúrio, enxofre e extratos vegetais ricos em nicotina e píretros. Em 1939, Paul Muller descobriu o poder inseticida do 2,2-di(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano (DDT), que fora sintetizado pela primeira vez em 1874. A partir de então, tal substância, assim como 1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano (BHC) e dieldrin, foram produzidos e utilizados em larga escala, acarretando problemas como a contaminação de alimentos e solo, bioacumulação e resistência das pragas. Especialmente no caso dos herbicidas orgânicos, sabe-se que os primeiros foram sintetizados na década de 40 do século passado, como é o caso do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do MCPA. Essas substâncias, inicialmente estudados como reguladores de crescimento, mostraram-se excelentes herbicidas no controle de espécies dicotiledôneas em cereais, agindo em pequenas dosagens e apresentando seletividade às culturas.

Nos dias de hoje, seria utopia abolir totalmente o uso dos agroquímicos, uma vez que estas substâncias são consideradas um avanço técnico a serviço dos meios de subsistência da humanidade.

O conhecimento das características de persistência de um produto é de extrema importância para avaliar o seu comportamento e impacto ambiental. O

estudo da degradação dos inseticidas, fungicidas, herbicidas, etc., tornou-se necessário. No Brasil, atualmente, para que um produto seja liberado para o uso, é exigido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) o teste de degradabilidade do produto em meio líquido e no solo.

Uma das características para que um produto não seja poluente é sua rápida biodegradabilidade. À medida que sua dissipação é lenta, há o acúmulo no ambiente, alterando o equilíbrio natural do ecossistema: podendo entrar na cadeia alimentar e causar danos à saúde.

Herbicidas, quando aplicados, distribuem-se no meio ambiente, ser adsorvidos ao solo, lixiviados para o lençol freático e cursos de água, podem volatilizar em direção à atmosfera, ou ainda sofrer degradação.

A utilização de herbicidas no controle de plantas infestantes cresceu rapidamente, de forma que o Instituto do Meio Ambiente (IBAMA) tem registrados, atualmente, em torno de 250 ingredientes ativos, colocando o Brasil entre os 5 maiores consumidores de pesticidas no mundo, com um mercado de milhões de dólares (Monteiro, 1998). Dos agroquímicos utilizados como pesticidas, 65% são herbicidas, 25% são inseticidas, 7% fungicidas e 3% incluem acaricidas, nematicidas, etc. (Fay, Silva e Melo, 1998).

Vários esforços têm sido verificados para a obtenção de métodos de cultivo eficientes na cafeicultura, sendo que o manejo das plantas infestantes tem cada vez mais convergido para o controle químico destas.

O uso de herbicidas tem demonstrado grande eficácia no campo, mas o impacto ambiental causado por esta prática pouco estudo tem recebido.

O ecossistema cafeeiro oferece condições distintas quando comparado com outras culturas, pois é uma cultura perene e com um sistema radicular característico; portanto, não se pode prever o comportamento dos herbicidas nestas condições, com base em resultados de outros ecossistemas, nem é

prudente fazer uso de resultados obtidos em outros países, uma vez que as condições climáticas, tipos de solos e flora microbiana são distintas.

Em decorrência do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a persistência dos herbicidas oxyfluorfen, ametryn, simazine e diuron no solo através de bioensaios usando aveia branca e pepino como plantas testes e de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Persistência dos herbicidas no solo

Os herbicidas são compostos que, ao serem aplicados às plantas sensíveis, interferem em seus constituintes morfológicos ou em seu sistema metabólico, promovendo efeitos morfológicos ou fisiológicos de graus variáveis, podendo levá-las à morte (Camargo, 1986). Grande parte dos herbicidas usados nos dias de hoje são moléculas orgânicas sintetizadas pelo homem.

Na agricultura atual, o manejo de plantas infestantes em larga escala faz com que o solo seja o destino final de grande número de herbicidas, seja quando aplicados diretamente sobre o mesmo ou na parte aérea das plantas.

Blanco (1979) afirma que o uso seguro e eficiente de um herbicida de aplicação ao solo requer o conhecimento da duração de sua atividade; dos processos que controlam sua persistência no meio; dos fatores que afetam sua disponibilidade para as plantas; de sua seletividade entre as culturas e as plantas infestantes; e possíveis efeitos sobre os microrganismos do solo. Do produto que chega ao solo, somente parte fica disponível às plantas. Essa situação é resultante das interações que ocorrem com o produto, em função da sua natureza química, formulação e dose aplicada.

Segundo Cheng e Lehmann (1985), uma das principais características de um herbicida é sua persistência, que está intimamente ligada a sua eficácia no controle de plantas infestantes e ao seu impacto na qualidade do meio ambiente.

Segundo o Manual de Ecotoxicidade de Agentes Químicos, publicado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis (IBAMA, 1990), o produto é classificado quanto à porcentagem de evolução do  $^{14}\text{CO}_2$  em 28 dias: 0 - 1% - persistência alta (meia vida acima de 180 dias); 1 -

10% - persistência média (meia vida maior do que 90 dias e menor do que 180 dias); 10 - 25% - persistência reduzida (meia vida maior do que 30 e menor do que 90 dias) e acima de 25% - não persistente (meia vida menor que 30 dias).

Os herbicidas, ao chegarem ao solo, interagem com o meio ambiente, sendo seu destino é governado por três tipos de processos gerais: físicos (adsorção, volatilização, lixiviação pela água e transporte por erosão junto ao solo, remoção do solo por vento e água); químicos (fotodecomposição e reações químicas com os constituintes do solo); e microbiológicos (representados pela decomposição microbiana da molécula). O comportamento e o destino de um herbicida no solo dependem inicialmente da sua natureza química. A natureza química de cada herbicida, por sua vez, é função da sua estrutura molecular, que determina a ionização da molécula, solubilidade em água, lipossolubilidade, volatilidade e polarização (Blanco, 1979).

Diversos outros fatores podem desempenhar papel importante nas interações herbicida-solo, como a dose e o modo de aplicação, a formulação do produto e as características do solo. Dentre as características do solo, pode-se citar: textura, estrutura, conteúdo e natureza dos colóides, pH, teor de matéria orgânica, temperatura e umidade como sendo as principais (Blanco, 1979).

Quando o herbicida é arrastado para as camadas mais profundas do solo (lixiviação), pode persistir por mais tempo no ambiente pela ausência ou menor número de microrganismos que decompõem a molécula (Helling, 1970).

O conhecimento do movimento dos herbicidas nos solos é significativo para a compreensão da sua melhor utilização (dose e modo de aplicação), bem como a sua melhor potencialidade para contaminação ambiental. As rotas possíveis para a contaminação do meio ambiente por agroquímicos incluem lixiviação para o lençol freático, movimentação superficial das moléculas em

solução ou suspensão (erosão) para mananciais de água, transferência para o ar como vapor e remoção por organismos vivos (Helling, 1970).

Por definição, a persistência dos herbicidas no solo pode ser de três tipos, de acordo com o método de determinação: persistência biológica, agronômica e química. A persistência biológica é determinada por métodos biológicos (bioensaios) que expressam o tempo de efeito do resíduo sobre seres vivos (bioatividade). A persistência agronômica é uma persistência biológica particularizada, pois mede o tempo que o resíduo do herbicida permanece no solo, com atividade sobre as plantas cultivadas, quer seja em um sistema de sucessão ou rotação de culturas. A persistência química diz respeito ao tempo que o resíduo permanece no solo, passível de ser detectado por métodos analíticos.

A preocupação com o monitoramento de resíduos de agroquímicos tem induzido a realização de diversos trabalhos. Kenaka (1977), por exemplo, relata os resultados de análises cromatográficas de resíduos de 130 diferentes agroquímicos aplicados em solos agrícolas, em culturas anuais, de 43 estados dos Estados Unidos da América. Dos 130 produtos, somente 24 foram encontrados nos solos na época da colheita, sendo seis herbicidas, cinco inseticidas fosforados, onze inseticidas clorados e dois à base de arsênico. Dos herbicidas encontrados, o simazine e o atrazine, ambos do grupo das triazinas, persistiram no solo por um período de até 12 e 10 meses, respectivamente.

Blanco e Oliveira (1989) encontraram dados de persistência biológica de atrazine, ametryn e simazine em aplicações de setembro/outubro até aos 60 dias, não sendo detectada aos 90 dias. Sete meses de persistência biológica foram observados, quando estes produtos foram aplicados no período de abril/maio (Blanco e Oliveira, 1987). Ambos os resultados foram obtidos em solos argilosos cultivados com cana-de-açúcar. Estes trabalhos de persistência no solo

se referem à camada de 0 a 10 cm da superfície do solo, não qualificando e/ou quantificando a possível lixiviação do produto para camadas mais profundas.

Blanco (1996) monitorou resíduos de ametryn (cromatografia gasosa) em agrossistema com cana-de-açúcar por um período de um ano e concluiu que a sua lixiviação, quando aplicado na dose de 4,0kg/ha, atingiu a camada de 20 a 30cm de profundidade no solo. A persistência química foi de 195 dias após o tratamento na camada de 0 a 10cm de profundidade do solo e de 33 dias nas camadas de 10 a 20cm e 20 a 30cm, sendo que a maior concentração de ametryn permaneceu na camada superficial do solo (0 a 10cm). A velocidade de dissipação do ametryn foi muito alta nos primeiros 15 dias, diminuindo a dissipação até os 64 dias, a partir de então se estabilizando.

A eficiência e o comportamento de um herbicida no solo depende de vários fatores, como, por exemplo, as características físico-químicas do solo, as condições climáticas, a morfologia da planta, etc. Portanto, não se pode importar resultados de comportamento de herbicidas no solo de outros locais, principalmente de clima temperado, já que isto pode acarretar erros graves com relação às conclusões (Silva, 1988).

## **2.2 Interações atrativas entre herbicidas e o solo**

A adsorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para uma superfície, ao contrário da dessorção, que caracteriza a liberação das camadas iônicas ou moleculares presas à superfície para solução (Lavorenti, 1996).

Bailey e White (1970) entendem por adsorção a adesão de uma molécula, um íon ou uma partícula qualquer à superfície de uma partícula resultante da interação de um campo de força emanado pela superfície do

adsorvente (argila, matéria orgânica) e a superfície do adsorvato (um herbicida). A adsorção geralmente é um fenômeno reversível, estabelecendo-se um equilíbrio entre a concentração do herbicida adsorvido nas argilas e na matéria orgânica (fração coloidal do solo) e a concentração do herbicida na solução do solo.

Outros autores colocam que adsorção é um processo físico em que forças de atração, como forças de Van Der Waals, interações de partículas bipolares, pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas, estão envolvidas. Quando a adsorção é resultante de um processo químico, a reação é irreversível; nela a interação herbicida-colóide do solo forma um terceiro composto ou um complexo estável. A adsorção é um fator fundamental em estudos de toxicologia ambiental, pois é determinante para outros processos como lixiviação e decomposição microbiana (Sagar, 1960; Weber, Weed e Ward, 1969; Weber, 1970).

Ligações de coordenação, interações hidrofóbicas, forças físicas, pontes de hidrogênio e força eletrostática são os principais processos que envolvem a adsorção de moléculas de pesticidas (Bailey e White, 1970). No ametryn, por exemplo, o processo de adsorção pode ocorrer por forças eletrostáticas, ligações estas conhecidas como ligações iônicas.

A grande maioria de herbicidas usados atualmente representa diferentes classes de compostos químicos que, de acordo com sua ionização, podem ser classificados em iônicos (catiônicos e aniônicos) e não iônicos (Weber, 1972).

As triazinas pertencem à classe dos compostos catiônicos, ou básicos, grupo em que se encontra o ametryn, que em solução aquosa comporta-se como base fraca, reagindo com os prótons presentes na solução do solo, tornando-se protonado. A protonação depende do pH da solução do solo e do pKa do pesticida (Weed e Weber, 1974).

Já o grupo dos derivados da uréia, no qual se insere o diuron, pertence à classe dos herbicidas que não se ionizam, apresentando, desta forma, seu processo de adsorção, governado principalmente pela fração orgânica do solo (Liu, Cibes-Viadé e Koo, 1970; Helling, 1971; Grover, 1975; Peck, Corwin e Farmer, 1980 e Luchini, 1987).

Num trabalho desenvolvido por Gaillardon (1996) sobre cinética e dessorção de diuron e isoproturon em solo argiloso-siltoso, foi observado que a maior parte do processo de adsorção ocorre até o primeiro dia de equilíbrio com a solução do solo; entretanto, o equilíbrio total ocorre cerca de um mês após a aplicação. Evidências de que o processo de adsorção do diuron continua ocorrendo, em baixa quantidade, após o período de 24 horas de equilíbrio, também foram constatadas em outras pesquisas (Gaillardon et al., 1991 e Gaillardon, 1997). Portanto, a continuação do processo de adsorção do diuron, após o primeiro dia de equilíbrio, parece não ser relevante para os estudos de adsorção desse herbicida.

### **2.3 Degradação de herbicidas no solo**

Segundo Melting (1993), degradação refere-se à combinação de transformações químicas, fotoquímicas e biológicas de um herbicida no solo, subsequente a sua aplicação. Eventualmente pode-se obter, como produtos finais, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, minerais e substâncias húmicas (metabólitos naturalmente encontrados no solo), sendo alguns persistentes e/ou tóxicos.

A velocidade de degradação dos herbicidas no solo é determinada por um complexo de processos físicos, químicos e biológicos, que são afetados por dois importantes grupos de fatores: estabilidade do composto, o que está relacionado com sua estrutura molecular, e propriedades do solo.

Os fatores que influenciam na degradação do produto no solo são classificados como: climáticos (temperatura e umidade); do solo (pH, matéria orgânica, argila, óxido de ferro e de alumínio, tipo de população microbiana, estrutura, porosidade e fertilidade); solubilidade e estrutura molecular do produto (Kaufman, 1974; Goring et al., 1975; Mc Ewen e Stephensonm, 1979 e Pramer e Bartha, 1990).

A degradação aumenta com o tempo de forma exponencial devido ao composto químico ser utilizado como substrato para crescimento e multiplicação pelos microrganismos, sendo este tipo de degradação chamado de degradação ligada ao crescimento (Alexander, 1994). Quando o substrato decresce, a população pára de crescer, podendo até diminuir, e é denominada de degradação sem crescimento.

Foi encontrada por Soulas, Chaussod e Verguet (1984) uma degradação de 30,2% de 2,4-D no solo aos 28 dias de aplicação, e nas mesmas condições, em solo fumigado, encontraram valores de cerca de 1%. Encontraram também 13,4% do herbicida radiomarcado incorporado à biomassa microbiana, demonstrando o envolvimento da microbiota na degradação.

Smith e Aubin (1992) encontraram quantidades variando de 10 a 16% de <sup>14</sup>C-dimetilamina de 2,4-D na biomassa microbiana, a qual degradou entre 69 e 89% do produto em 7 dias.

### **2.3.1 Degradação química de herbicidas**

A degradação química dos herbicidas no solo desempenha importante papel na dissipação de muitos destes (Armstrong e Konrad 1974; Khan 1980). Entretanto, Mc Ewen e Stephensonm (1979) alertam que, além das reações

químicas do solo poderem destruir, também podem ativar a ação de alguns herbicidas.

Superfícies de argila, óxidos metálicos, íons metálicos e materiais orgânicos catalizam as reações químicas que ocorrem no solo. A água funciona como um meio de reação e/ou como reagente para todas as reações (Goring et al., 1975 e Khan 1980).

As reações químicas induzidas pelas radiações eletromagnéticas (fotodegradação) representam caminho potencialmente importante na alteração e/ou degradação dos herbicidas aplicados ao solo (Armstrong e Konrad, 1974).

Para o herbicida ser submetido à fotodegradação, deve absorver primeiro energia. A maioria das radiações com comprimento de onda inferior a 285 nm são absorvidas pelo ozônio na atmosfera da terra. Conseqüentemente, somente os herbicidas que absorvem acima de 285 nm podem sofrer fotodegradação pela luz solar (Armstrong e Konrad, 1974). Como a penetração da luz ultravioleta na matéria sólida é limitada, a fotodegradação de um herbicida no solo é restrita a resíduos sob a superfície ou muito próximos desta. Deste modo, as reações fotoquímicas devem ser consideradas importantes para o herbicida aplicado na superfície do solo sem incorporação (Armstrong e Konrad, 1974 e Khan, 1980).

A intensidade da fotodecomposição depende da duração da exposição, da intensidade e comprimento de onda de luz, da condição física do composto, da natureza do solvente, do pH da solução, da presença de água, ar e fotossensibilizantes (Khan, 1980).

### **2.3.2 Degradação microbiológica de herbicidas**

No solo, os microrganismos podem agir sobre os agroquímicos de várias formas. Podem envolver degradação com destoxicação e/ou metabolização do

composto, ou podem envolver a transformação de uma molécula tóxica em um produto que exerça alguma influência benéfica sobre plantas superiores, fauna do solo e/ou microrganismos (Kaufman e Kearney, 1970).

Grande parte das moléculas de herbicidas sofre transformação pela ação do metabolismo de microrganismos, referindo-se, assim, o termo biodegradação à transformação microbiológica de um composto químico para outra forma, sem se referir à extensão (Monteiro, 1996). Segundo Bollag e Liu (1990), a degradação microbiana pode acontecer por razões metabólicas diretas, consideradas primárias, ou por efeitos indiretos dos microrganismos em características físicas e químicas do ambiente, resultando em transformações secundárias.

Lavorenti (1996), de maneira mais atual, confirma que a biodegradação ocorre em função da excreção de enzimas pelos microrganismos degradadores de pesticidas, as quais, em contato com estas moléculas, participam de uma série de reações, tais como: oxidação, redução, hidrólise, desalquilação, descarboxilação, hidroxilação, metilação, desalcoilação, etc.

A matéria orgânica, umidade, temperatura, pH, CTC e aeração do solo podem influenciar as comunidades microbianas. Estes fatores também estão envolvidos nos processos físicos e químicos de degradação dos herbicidas, o que muitas vezes dificulta a diferenciação entre quais processos estão atuando na degradação (processo químico, físico ou biológico) (Kaufman e Kearney, 1976).

As condições ideais para que ocorra uma rápida decomposição microbiana dos herbicidas, devido ao bom desenvolvimento da comunidade microbiológica no solo, são: umidade do solo entre 50 a 100% da capacidade de campo, boa aeração, temperatura entre 27 a 32°C, índice de pH de 6,5 a 8,0 e altos teores de matéria orgânica (Alexander, 1965, 1977). Segundo este autor, a

decomposição microbiana dos herbicidas, em geral, ocorre de forma mais significativa na camada de 0 a 30 cm da superfície do solo.

A população microbiana sofre um ajustamento com a aplicação de um herbicida no solo. Este ajustamento é conhecido como fase adaptativa e ocorre, possivelmente, durante uma a duas semanas após a aplicação, e nela a concentração do herbicida não é afetada significativamente. Dependendo das características físico-químicas do solo e do herbicida, uma pequena quantidade do mesmo é removida pela adsorção (Alexander, 1965; Kaufman e Kearney, 1976).

A natureza química do herbicida influencia a duração da fase adaptativa, que pode ser influenciada também por outros fatores como concentração do produto e tipo de solo. Nesta fase, há um crescimento quase nulo de microrganismos no solo; porém, no final da mesma, os microrganismos começam a crescer em número, proliferando-se em progressão geométrica, sendo esta fase conhecida como logarítmica. Há maior aproveitamento do herbicida pelos microrganismos, fazendo com que a concentração residual no solo decresça rapidamente, devido à degradação (Kaufman e Kearney, 1976).

No processo de degradação dos herbicidas no solo, diversos microrganismos são envolvidos. A degradação causada por bactérias ocorre principalmente com herbicidas que tenha maior grau de solubilidade em água e que não estejam fortemente adsorvidos, enquanto os fungos metabolizam justamente os mais adsorvidos e menos solúveis. Isto se deve ao hábito de crescimento miceliano dos fungos, podendo envolver partículas, encapsulando-as, e entrando em contacto com o herbicida; nas bactérias, a reprodução por fissão binária permite que haja concorrência por um substrato prontamente livre na solução do solo (Kaufman e Kearney, 1976).

A atividade bioquímica total do solo compreende uma série de reações catalisadas por enzimas. Essas reações podem ser intra ou extracelulares. As enzimas extracelulares podem estar livres ou ligadas aos colóides do solo (Lynch, 1986). Mais de 50 enzimas revelaram-se ativas no solo, entre as quais incluem-se as oxido-redutases, hidrolases e transferases.

O uso de compostos com carbono marcado pode fornecer valiosas informações a respeito da atividade metabólica dos grupos de microrganismos do solo, mas não substitui completamente os métodos que avaliam a respiração total.

Entretanto, compostos marcados com  $^{14}\text{C}$ , representativos de alguns compostos intermediários da degradação de matéria orgânica, tais como  $^{14}\text{C}$  mono, di ou polissacarídeos, podem ser adicionados a solos tratados com herbicidas para estudar seus possíveis efeitos na atividade microbiológica.

O método baseia-se na evolução de  $^{14}\text{CO}_2$  devido à transformação do substrato marcado com  $^{14}\text{C}$  pelos microrganismos heterotróficos do solo.

Liu e Cibes-Viadé (1972), estudando a persistência dos herbicidas ametryn, atrazine e prometryn em 13 solos de Porto Rico, verificaram que os solos com maiores teores de argila e matéria orgânica foram aqueles em que os herbicidas apresentaram maior persistência. O ametryn foi o herbicida que menos degradou.

Num trabalho sobre degradação de ametryn em um vertisol de Guanacaste, Costa Rica, tratado por seis anos consecutivos com o produto Gesapax 80 na dose de 3,0 kg/ha, Leon, Manuel e Bornemisza (1978) verificaram a existência no solo de até 1,10 $\mu\text{g/g}$  de resíduos de ametryn aos 240 dias após a última aplicação do produto. Também relataram que a degradação do herbicida nas condições estudadas foi lenta, aproximadamente 0,10 $\mu\text{g/g}$  a cada 20 dias.

A alta persistência de ametryn no solo também foi constatada por Compte (1997), que após os 63 dias de incubação não observou a formação de metabólitos decorrentes da degradação do produto original.

Calero, Arcia e Chang (1984) estudaram a persistência de ametryn e atrazine em solos com 3,62% de matéria orgânica, aos quais foram aplicados 6,0 e 12,0 kg/ha de atrazine e 3,0 a 6,0 kg/ha de ametryn em estações de chuva e seca. Foi observado que as perdas dos herbicidas na camada de 0 a 10 cm foram rápidas, isto é, alguns dias após a aplicação a concentração de ambos os compostos foi reduzida, na época de chuva, e o ametryn foi dissipado mais rapidamente do que o atrazine. Este fato pode estar relacionado com a atividade bioquímica da microbiota heterotrófica do solo, que é assumida como o principal agente responsável pela dissipação dos herbicidas pertencentes ao grupo das triazinas no solo (Hill et al., 1955; Sheets, 1964; Attaway, Camper e Paynter, 1982 e Vroumsia et al., 1996).

Em estudos referentes à persistência de ametryn, atrazine, simazine e diuron, nas doses de 3,5 kg/ha, bem como tebutiuron, na dose de 1,5 kg/ha, em um solo argiloso sob condições naturais, utilizando pepino e aveia como plântulas testes de níveis residuais, Blanco, Novo e Oliveira (1982) verificaram que o simazine foi degradado mais rapidamente, seguido pelo atrazine e diuron, não sendo encontrado resíduo tóxico após 60 dias do tratamento. O ametryn foi dissipado após 90 dias da aplicação e o tebutiuron permaneceu no solo por mais de um ano.

A degradação acelerada é caracterizada pelo enriquecimento e multiplicação de microrganismos que podem utilizar o substrato como fonte de energia. Se a população degradadora aumenta, a degradação aumenta também. Após várias exposições da microbiota ao mesmo produto, ocorre então uma seleção de microrganismos degradadores que leva ao aumento das taxas de

degradação nas exposições subsequentes. Além disto, a fase de adaptação microbiana é diminuída com o uso repetido do produto, podendo ser suprimida. Tal processo limita-se pelo potencial de degradação do solo, que é definido por Schneider (1997) como o conjunto de enzimas presentes no solo capazes de degradar o produto e o conjunto de genes capazes de codificar estas enzimas.

## 2.4 Propriedades das triazinas

Duas triazinas (ametryn e simazine) são utilizadas neste trabalho; portanto, alguns aspectos que são comuns ao grupo serão descritos inicialmente.

Os herbicidas do grupo das triazinas são usados extensivamente na agricultura atual para controlar plantas infestantes, em pré ou pós-emergência, numa grande variedade de culturas, revelando, assim, sua importância econômica.

Muitos trabalhos têm relatado as vias de degradação biológicas (Kaufman e Kearney, 1970) e não biológicas (Jordan et al., 1970) das triazinas. Jordan et al. (1970), afirmam que a taxa de hidrólise é dez vezes mais rápida em água com solo em relação à ausência de solo.

A função dos microrganismos na hidrólise de atrazine para hidroxiatrazine ainda não é muito clara. Kaufman e Kearney (1970) citam o trabalho de Couch et al. (1965), que observaram uma rápida hidrólise usando *Fusarium roseum*. Hogrefe et al. (1985) estudaram a biodegradação de triazinas e notaram perdas na capacidade de biodegradação destes compostos quando os microrganismos não eram continuamente mantidos sobre o substrato devido à ocorrência de hidrólise química no tanque de armazenagem.

Benki e Khan (1986) reportaram a biodegradação de triazinas por *Pseudomonas* sp, detectando desalogenação e dealquilação de atrazine. As

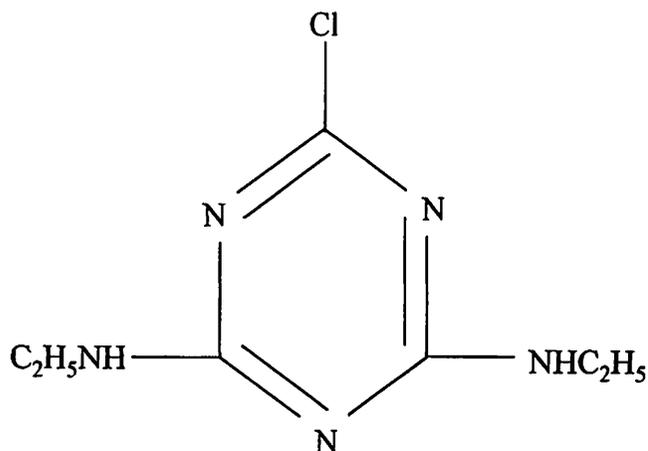
cadeias laterais etil e isopropil de atrazine são fontes valiosas de energia que somente os microrganismos podem obter através da fosforilação oxidativa da atrazine.

Cook, Gossenbacher e Huetter (1984) e Jutzi, Cook e Huetter (1982) investigaram a biodegradação das triazinas sob condições limitadas de nitrogênio. A biodegradação resultou em dois produtos: ciclopropilamina e ácido cianúrico. Cook, Gossenbacher e Huetter (1984) encontraram que ciclopropilamina e ácido cianúrico foram formados por biodegradação da N-ciclopropilmelamina. Similarmente, a deaminação da N-etilamida resultou em etilamina e ácido cianúrico. Os autores sugeriram que dois diferentes mecanismos foram requeridos: primeiro pela remoção do grupo amino, e o outro pela remoção do grupo alquilamino.

Goswami e Green (1975), estudando a degradação microbiana de ametryn em dois tipos de solo sob cultivo de cana-de-açúcar no Havaí, verificaram que durante os primeiros 60 dias após a aplicação da  $^{14}\text{C}$ -ametryn, a degradação deste herbicida foi relativamente rápida. O ametryn foi inicialmente degradado pelos microrganismos, com formação de algumas hidroxitriazinas.

#### **2.4.1 Propriedades do simazine**

O simazine pertence ao grupo químico das triazinas, cuja designação química é 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-1,3,5-triazina. Sua solubilidade em água é 3,5 ppm a 20°C, apresentando densidade de 1,303 g/cm<sup>3</sup> e pressão de vapor igual a  $6,1 \times 10^{-9}$  mm Hg a 20°C (Almeida e Rodrigues, 1985); apresenta meia vida de 72,0 dias e possui um GUS de 3,39,  $K_{oc}$  148,4 ml/g e  $K_{ow}$  89,6 (Weed Science Society of América, 1994). Sua fórmula estrutural está representada conforme a Figura 1.



**FIGURA 1.** Estrutura molecular do simazine

O simazine é metabolizado pelas plantas tolerantes a hidroxi-simazine e aminoácidos conjugados. O primeiro pode ser degradado por desalquilação e hidrólise com produção de  $\text{CO}_2$ . Essas alterações constituem mecanismos de proteção das espécies tolerantes. Não sendo alterado, acumula-se nas plantas sensíveis, causando clorose e morte.

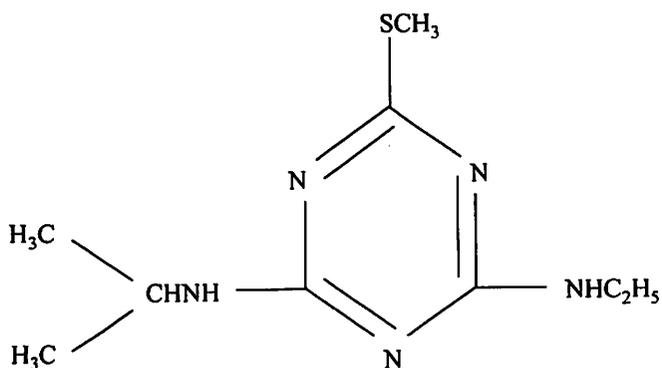
Sua persistência no meio ambiente é curta, com pequeno deslocamento para regiões vizinhas (Almeida e Rodrigues, 1985).

A adsorção é maior em solos argilosos e/ou com alto teor de matéria orgânica. A lixiviação é limitada devido à sua baixa solubilidade em água, mantendo-se na camada superior de 5,0 cm, sem movimentação lateral no solo.

#### **2.4.2 Propriedades do ametryn**

O ametryn é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas, cuja designação química é 2-etilamino-4-isopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina;

sua fórmula química é  $C_9H_{17}N_5S$ ; o peso molecular é 227,3; o ponto de fusão está entre 84 - 85 °C; a solubilidade em água é 194 ppm a 20 °C; o pH é 7,0 e a pressão de vapor varia conforme a temperatura, sendo  $1,9 \cdot 10^{-7}$  mm Hg a 30 °C e de  $3,9 \cdot 10^{-5}$  mm Hg a 50 °C; sua meia vida é de 33,5 dias e possui um GUS de 2,16,  $K_{oc}$  382,6 ml/g e  $K_{ow}$  955 (Weed Science Society of América, 1994). As formulações encontradas são grau técnico, suspensão concentrada, pó seco e pó molhável; com concentrações variando de: grau técnico, 500 g/l, 500 g/kg e 800 g/kg. O nível toxicológico é classe III (Almeida e Rodrigues, 1985). É altamente ativo e seu uso é permitido em áreas de cultivo com cafeeiros, cana-de-açúcar, abacaxi, banana ou outras culturas. Sua fórmula estrutural está representada conforme a Figura 2.



**FIGURA 2.** Estrutura molecular do ametryn

Quanto ao comportamento na planta, o ametryn é absorvido pelas folhas, sendo persistente à lavagem pela chuva. Sua translocação é através do xilema, indo acumular-se no meristema apical, mais especificamente nos cloroplastos (Almeida e Rodrigues, 1985).

No solo, o ametryn é fortemente adsorvido pelos colóides, especialmente em solos argilosos. O produto apresenta um deslocamento pequeno para as

regiões vizinhas; apresenta persistência média, sendo degradado por microrganismos e pela luz (Almeida e Rodrigues, 1985).

## 2.5 Propriedades do diuron

O herbicida diuron, cuja designação química é N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetiluréia, é utilizado em culturas de cafeeiros, citros, cana-de-açúcar, algodão, cereais, milho etc, para controle seletivo de plantas de folhas largas e plantas de folhas estreitas, através da inibição da fotossíntese. A sua seletividade envolve o controle de plantas de raízes superficiais devido à sua baixa mobilidade no solo. Sua fórmula estrutural está representada conforme a Figura 3.

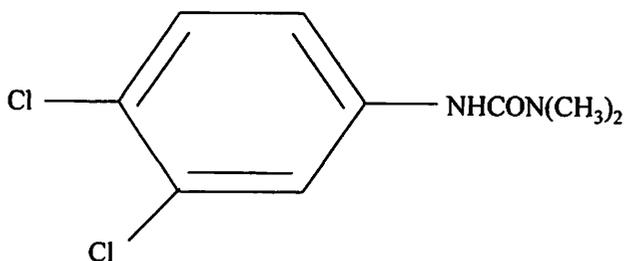


FIGURA 3. Estrutura molecular do diuron.

É considerado de persistência média no solo (meia-vida de 90 a 180 dias), entretanto depende do tipo de solo e umidade. Devido à sua baixa solubilidade e baixa pressão de vapor, sofre pouca lixiviação e volatilização, ficando principalmente retido ao solo. A biodegradação é um dos principais fatores responsáveis pela dissipação deste herbicida no solo (Almeida e Rodrigues, 1985); apresenta meia vida de 200,8 dias e possui um GUS de 3,19,  $K_{oc}$  410,9 ml/g e  $K_{ow}$  619,4 Weed Science Society of América, 1994).

Dawson, Bluns e Clore (1968) estudaram resíduos de diuron em campo após seis anos de uso repetido de diuron. Um ano após a última aplicação, os resíduos do solo excederam a quantidade aplicada anualmente. Encontraram que de 68 a 76% dos resíduos estavam nos primeiros 5,0 cm, e que de 92 a 98% dos resíduos estavam nos primeiros 10,0 cm de solo. As maiores doses aplicadas resultaram em maiores penetrações dos resíduos no perfil do solo.

Alfonso-Hernandez, Martinez Vieira e Urdanivia (1984) encontraram que a degradação de diuron foi maior em solo não esterilizado do que em esterilizado. Isolaram deste solo os seguintes microrganismos capazes de crescer com diuron como única fonte de carbono: *Mucor sp.*, *Aspergillus niger* e *Pseudomonas sp.* Em meio com diuron como única fonte de nitrogênio, a degradação foi ligeiramente maior, e foram isoladas, além de *A. niger* e *Pseudomonas sp.*, as espécies *Arthrobacter sp.*, *Aspergillus sp.* e *Neurospora crassa*.

Freitas et al. (1998) encontraram que a adição de resíduos orgânicos de suinocultura aumentou a adsorção de diuron no solo. Com a aplicação de composto orgânico, o aumento na adsorção foi de 37,54%, e com a adição de resíduos na forma líquida, foi de 29,39%.

Wang, Madsen e Alexander (1985) encontraram influência da dose de aplicação na degradação de diuron. Após 84 dias, houve degradação de 35,5% de diuron na concentração de 500 mg/l. Na concentração de 2,0 mg/l, não houve degradação.

El Fantroussi et al. (1999), comparando degradações em solo com e sem aplicação anterior de diuron, não encontraram diferenças; apenas detectaram redução na diversidade microbiana no solo tratado com diuron através de análise dos fragmentos de RNA ribossômico (16S) como fingerprint por eletroforese.

Vieira (1999), avaliando o efeito do diuron sobre a microbiologia do solo nas doses de 2,0 e 20,0  $\mu\text{g/g}$ , em dois tipos de solo, encontrou que a biomassa foi reduzida em ambas as doses no solo mais argiloso, enquanto a respiração foi aumentada devido ao estresse provocado pela aplicação do herbicida. No solo mais arenoso, não houve efeito do herbicida.

Rouchaud et al. (2000) encontraram que o tempo de meia-vida de diuron no solo foi reduzido com o uso do produto. A meia-vida do diuron no solo com doze anos de uso contínuo foi de 37 dias, enquanto, no solo em que o diuron foi aplicado pela primeira vez, a meia-vida foi de 81 dias.

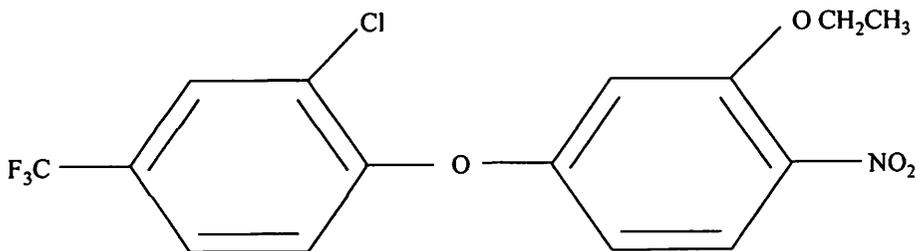
Khadrani et al. (1999) avaliaram a depleção de diuron por ascomicetos, basidiomicetos e leveduras em meio de cultura e encontraram que os basidiomicetos foram os melhores degradadores, com porcentagens de depleção que variaram de 12,0 a 82,0% de diuron. As espécies *Bjerkandera adusta* e *Phlebia radiata* foram hábeis para fazer a depleção de 82,0% de diuron do meio.

## 2.6 Propriedades do oxyfluorfen

O oxyfluorfen pertence ao grupo químico dos derivados do éter bifenílico, ou difeniléter, cuja designação química é 2-cloro-1-(3-etoxi-4-nitrofenoxi)-4-(trifluorometil)benzeno. Sua solubilidade em água é menor que 1 ppm a 25°C, apresentando densidade de 1,05  $\text{g/cm}^3$ , pressão de vapor igual a  $2 \times 10^{-6}$  mmHg a 25°C, peso molecular de 361,7, meia vida de 32,5 dias,  $K_d$  1736,  $K_{oc}$  52675,5 ml/g,  $K_{ow}$  50120 e GUS de -1,09 (Weed Science Society of America, 1994 e Rodrigues e Almeida, 1998). Sua fórmula estrutural está representada conforme a Figura 4.

Trabalhos sobre herbicidas inibidores de protoporfirinogênio oxidase (Duke et al., 1991 e Scalla e Matringe, 1994) relatam que o mecanismo primário

de ação dos herbicidas difenil-éter está concentrado na inibição da protoporfirinogênio oxidase (protopx), enzima que converte protoporfirinogênio, causando como mecanismo secundário a peroxidação lipídica das membranas (Devlin e Whitam, 1983).



**FIGURA 4.** Estrutura molecular do oxyfluorfen.

Oxyfluorfen, em sua forma comercial, é formulado como concentrado emulsionável, apresentando 240 g/l. O oxyfluorfen é aplicado em pré ou pós-emergência precoce das plantas infestantes, neste caso com adjuvante específico. Dentre as plantas infestantes controladas encontram-se poáceas anuais e plantas infestantes de folha larga, que são controladas com baixas dosagens. Não é corrosivo e é compatível com a maioria dos herbicidas normalmente utilizados.

Com relação à absorção, a ação do oxyfluorfen é definida como de contato, sendo muito pouco translocável ou sem efeito sistêmico.

As plantas atingidas pelo oxyfluorfen apresentam maior injúria na parte aérea do que nas raízes. Sua aplicação provoca o fechamento dos estômatos e deterioração das membranas, ocasionando colapso em algumas células, inclusive perfurações nas folhas. Nas plantas infestantes em germinação, o oxyfluorfen age sobre o hipocótilo, epicótilo e tecidos meristemáticos das folhas, mas não tem ação sobre os tecidos radiculares, ou seja, age apenas sobre órgãos da parte aérea da planta (Rodrigues e Almeida, 1998).

O ingrediente ativo possui curta persistência no ambiente, sendo resistente à lixiviação devido a sua baixa solubilidade e por ser fortemente adsorvido ao solo.

Estudos mostram que a degradação microbiana não é o principal fator de perda do oxyfluorfen no solo. Ainda que a perda por fotodecomposição do produto na água seja rápida, no solo é lenta (Guimarães, 1988).

A duração da atividade residual do oxyfluorfen é de seis meses, dependendo da dose empregada. Essa residualidade é favorecida por alta umidade e também por sombra (Rodrigues e Almeida, 1998).

## **2.7 Utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**

A cromatografia é um processo de separação de misturas moleculares, através de duas fases imiscíveis, no qual uma desloca-se em relação à outra. Ocorre a separação dos componentes de uma amostra em duas fases: a fase móvel e a fase estacionária. A realização da separação ocorre devido à interação do componente com a fase estacionária/fase móvel; após a separação, é feita a identificação e a quantificação (Meyer, 1993).

Segundo Lanças (1993), os princípios gerais da cromatografia tiveram início em 1903, devido a alguns trabalhos desenvolvidos por Tswett. Desde então, o processo vem se aperfeiçoando, como a adição de alta pressão na cromatografia para melhorar a performance.

Meyer (1993) afirma que a cromatografia líquida teve início no final dos anos 60, surgindo devido à cromatografia gasosa ter tomado conta dos laboratórios; porém, no caso de muitas amostras, a cromatografia gasosa não mostrava um desempenho satisfatório. A cromatografia clássica é uma técnica muito demorada, já a de alta eficiência apresenta-se distinta. A cromatografia

líquida de alta eficiência ou performance (HPLC ou CLAE) recebe esta denominação por ser feita em alta pressão, rápida e com grande eficiência na separação. De maneira geral, a abreviação HPLC é a mais utilizada em trabalhos pelo mundo, fato que padroniza o uso desta sigla para identificação do processo de cromatografia líquida de alta eficiência.

A cromatografia líquida de alta eficiência possui muitas vantagens em relação às demais técnicas cromatográficas, pois com uma amostra podemos determinar diversas substâncias distintas e ainda obter a concentração em números precisos (até  $10^{-12}$  g/ml).

Vários autores vêm trabalhando no desenvolvimento e busca de novos usos e metodologias de análises para a cromatografia líquida de alta eficiência, como é o caso de Conway e Petroski (1995) e Provder, Urban e Barth (1995), que apresentam técnicas mais avançadas no manuseio do equipamento, agilizando processos que até então se mostravam obscuros.

Brandsterova et al. (1994) estudaram a persistência de resíduos de herbicidas derivados de uréia em leite utilizando HLPC e concluíram que este método é eficaz e pode ser aplicado para o controle efetivo destes. Lagana, Marino e Fago (1995) estudaram a determinação de oito herbicidas do grupo das triazinas em leite, utilizando HLPC; foram obtidas recuperações que variaram 73 a 92,4%.

Camargo (1996) desenvolveu vários trabalhos de análises com HPLC em alimentos distintos (chá, café, refrigerantes). Silva (1999) estudou a qualidade de grãos de café através de HPLC, correlacionando com as condições edafoclimáticas e doses de potássio. Gokmen e Acar (1996) desenvolveram metodologia de HPLC para determinação de 2,4-D em tomates, elegendo acetoneitrila, água e ácido acético como sendo eluentes mais satisfatórios, e a

solução com acetona e diclorometano, na proporção de 2:1, como sendo o extrator mais eficiente no preparo da amostra.

Gojmerac et al. (1996) monitoraram resíduos de atrazine por HPLC na água utilizada como bebida para suínos em fazendas na área rural de Dubravica e em área industrial de Sijeme, na Croácia, durante abril, maio, setembro e outubro de 1993. O atrazine foi achado em 75% das amostras de Dubravica e sua concentração variou de 0,79 a 2,1 ppm. Na região de Sijeme, o atrazine foi detectado em 50% das amostras analisadas, obtendo-se concentração de 0,11 a 0,23 ppm do contaminante.

Lawrence, Eldan e Sonzogni (1993) desenvolveram técnica de HPLC que permitiu a detecção de metibuzin em água. Com esta metodologia, encontraram resíduos deste herbicida, bem como de seus metabólitos, na maioria dos poços pesquisados, localizados em áreas arenosas do Wisconsin (Madison). Cubero et al (1992) estudaram, através de HPLC, a contaminação de água na Espanha, identificando resíduos de tiocarbamatos. Celi, Negre e Gennari (1993) desenvolveram metodologia de HPLC para detecção de resíduos de fenoxaprop e fenoxaprop-etil em quatro tipos de solos na Itália. Estes autores obtiveram as maiores eficiências na recuperação (70%) quando utilizaram acetato de etila na extração da amostra, obtendo um limite de detecção na ordem de 0,02ppm. Stenheimer (1993) estudou métodos quantitativos para estimar atrazine e seus metabólitos em diferentes solos e águas através de HPLC. No Japão, Yamada, Tomita e Chaya (1992) analisaram em laboratório água de rio, verificando a presença de dois fungicidas, thiuram e iprodione, além de um herbicida, bensulide, utilizando metodologia de HPLC.

A extração por HPLC de bromoxynil foi estudada por Vokounova, Vacek e Kunc (1992) em meio de cultura com *Pseudomonas putida*. Estes autores constataram que existe uma relação entre a taxa de crescimento e a

diminuição na contaminação pelo herbicida, concluindo, portanto, que este fato ocorreu em função da degradação biológica ter sido intensa por parte destes microrganismos, influenciando inclusive em sua taxa de crescimento populacional.

Para a detecção de resíduos de herbicidas no solo, a cromatografia líquida de alta eficiência tem se mostrado uma ferramenta de grande utilidade.

Pouco se sabe sobre a movimentação de herbicidas no ecossistema criado no interior das lavouras, especialmente a do cafeeiro. Nas diversas condições de clima e solos brasileiros, pouco se conhece sobre a persistência de agroquímicos.

O volume de herbicidas que atingir a "zona vadosa", que é aquela localizada abaixo da camada de solo considerada agrícola (baixa matéria orgânica e baixa atividade microbiológica), seguramente atingirá o lençol freático, contaminando, desta forma, as nascentes. Outro problema é proporcionado pelos herbicidas que pouco penetram no solo, ficando expostos à erosão laminar, podendo, então, serem levados até os reservatórios de água (represas/rios), inviabilizando seu uso.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Experimento de campo

O experimento de campo descrito a seguir foi instalado para coleta de material para montagem dos ensaios de persistência biológica (bioensaios) e ensaios de persistência química (HPLC).

#### 3.1.1 Caracterização da área experimental

O experimento foi instalado em 03 de fevereiro de 1999, em uma área de produção de café (*Coffea arabica* L.) denominada Fazenda da Baunilha, nas proximidades da Universidade Federal de Lavras - UFLA, condição esta que proporcionou a utilização dos dados climáticos da estação meteorológica da UFLA no período experimental, que estão apresentados na Figura 1A e Figura 2A, bem como as precipitações diárias acima de 30 mm (Tabela 1B).

A área experimental consistiu de uma lavoura de café Catuaí Vermelho (IAC 99) com três anos de idade, com um espaçamento de 3,5 metros entre linhas e 0,7 metros entre plantas, sobre um solo caracterizado como Latossolo Vermelho-Amarelo, de topografia ligeiramente declivosa, típico de cerrado.

As adubações foram efetuadas com base nas análises de solo, segundo a Comissão de Fertilidade do Solo de Minas Gerais – CFSEMG (1999), e o manejo fitossanitário com triazóis e piretróides. A área experimental não recebeu herbicidas nos últimos dez anos e o manejo das plantas infestantes, após a aplicação dos herbicidas, foi efetuado através de roçada quando necessário. As características físicas e químicas do solo em quatro diferentes camadas estão descritas na Tabela 2B.

### 3.1.2 Delineamento experimental, parcelas e tratamentos

O delineamento experimental utilizado foi de blocos casualizados, em esquema fatorial (8 tratamentos herbicidas x 4 profundidades x 3 épocas de amostragem) com quatro repetições, sendo que os tratamentos herbicidas estão descritos na Tabela 1.

**TABELA 1.** Tratamentos referentes aos herbicidas utilizados na área experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999.

n°	Herbicidas	Produto Técnico (g/ha)	Produto Comercial (l/ha)	Abreviação
1	Testemunha			T
2	Oxyfluorfen	480	2,0	Oxy 2,0
3	Oxyfluorfen	1.440	6,0	Oxy 6,0
4	Simazine+ametryn	1.250+1.250	5,0	Sim+Ame 5,0
5	Simazine+ametryn	1.750+1.750	7,5	Sim+Ame 7,5
6	Ametryn	1.250	2,5	Ame 2,5
7	Ametryn	1.750	3,5	Ame 3,5
8	Diuron	3.200	6,4	Diu 6,4

As parcelas foram constituídas por quatro ruas (entre linhas) de cafeeiros com 8,0 metros de comprimento cada uma. A área total de cada parcela foi de 112,0 m<sup>2</sup>, e a área útil, destinada à coleta de solo para análise, foi reduzida às duas ruas centrais, desprezando 1,0 metro no início e no final de cada parcela, evitando assim, qualquer risco de contaminação, mesmo que a literatura cite que a movimentação lateral de herbicidas é mínima, não significativa (Bredja et al., 1988).

### **3.1.3 Herbicidas e aplicação**

Os herbicidas utilizados foram aplicados com o solo livre de plantas infestantes, sendo que, para o oxyfluorfen, foi utilizado o produto comercial Goal BR, formulado com 240 g de oxyfluorfen por litro; para ametryn e simazine, foi utilizado o produto comercial Topezê 500, formulado com 250 g de ametryn e 250 g de simazine por litro; para ametryn, foi utilizado o produto comercial Gesapax 500, formulado com 500 g de ametryn por litro; e para diuron, foi utilizado o produto comercial Karmex 50, formulado com 500 g de diuron por litro.

A aplicação dos herbicidas foi efetuada em uma única época, utilizando pulverizador pressurizado a CO<sub>2</sub> com pressão constante de 40 lb/pol<sup>2</sup>, munido de barra com quatro bicos de pulverização do tipo leque (11002), proporcionando uma vazão de 220 l/ha na parte da manhã do dia 03 de fevereiro de 1999.

### **3.1.4 Amostragens de solo**

O solo foi coletado nas camadas de 0-5; 5-15; 15-40 e 40-60cm de profundidade, possibilitando, assim, o estudo da mobilidade dos herbicidas através de teste biológico (bioensaio) e análises cromatográficas (HPLC).

Foi utilizado trado de caneca para coleta de solo nas diferentes camadas sucessivas, evitando qualquer tipo de contaminação entre as extrações.

As amostras de solo foram coletadas em 30 de março, 9 de maio e 28 de junho do ano de 1999, aos 55, 95 e 145 dias após a aplicação (d.a.a.), respectivamente, e acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas à temperatura de 15 °C negativos até a execução dos testes e análises.

### 3.2 Ensaio de persistência biológica (bioensaios)

Para os bioensaios, foram utilizados solos do campo de todos os tratamentos, descritos anteriormente na tabela 1, nas quatro repetições, sendo a aveia branca (*Avena sativa*) e o pepino (*Cucumis sativus*) as espécies usadas como plantas testes por apresentarem alta sensibilidade aos ingredientes ativos. A aveia branca foi selecionada para os testes com ametryn, simazine e diuron, e o pepino para os testes com oxyfluorfen, conforme departamento técnico da Hohm and Haas Química Ltda (1998) (\*comunicação pessoal).

Os testes de persistência biológica consistiram do semeio de 10 sementes de aveia branca ou pepino em uma caixa do tipo “Gerbox” (largura 11,0 cm, comprimento 11,0 cm e altura 3,5 cm) com 250g de solos oriundos dos tratamentos de campo em cada uma das profundidades. Tanto para aveia branca como para pepino foi adicionado um tratamento testemunha com solo sem contaminação por herbicidas, provenientes do tratamento testemunha no campo.

As caixas “Gerbox” com solos, provenientes dos tratamentos com ametryn, simazine e diuron que continham sementes da aveia branca, foram acondicionados em germinador com temperatura constante de 20°C por 10 dias. Para os tratamentos com oxyfluorfen, as caixas que continham pepino foram acondicionadas em estufa incubadora do tipo “B.O.D.”, com 12 horas de luz e temperatura constante de 25°C por 10 dias. As leituras referentes ao número de plântulas emergidas foram realizadas aos 10 dias após a semeadura nas caixas, período suficiente para que cada uma das espécies germinasse nas condições aplicadas. Nas regras para análise de sementes, consta que estas são as condições ideais para germinação destas duas espécies (Brasil, 1992).

---

\* Eng. Agrônomo José Claudionir Carvalho, pesquisador departamento técnico da Hohm and Haas Química Ltda, Fazenda Experimental em Paulínia – SP.

Estes testes biológicos foram realizados em três épocas distintas, em 05 de abril de 1999, com leituras em 10 e 15 do mesmo mês, em 14 de maio de 1999, com leituras em 19 e 24 deste mês e em 30 de junho de 1999, com leituras efetuadas em 05 e 10 de julho.

### 3.2.1 Modelo estatístico referente aos bioensaios com aveia branca

Os modelos estatísticos referentes aos ensaios de persistência biológica (bioensaios) com a planta teste aveia branca estão descritos a seguir.

$$Y_{ij} = \mu + T_i + P_j + E_k + B_l + (T^*P)_{ij} + (T^*E)_{ik} + (P^*E)_{jk} + (T^*P^*E)_{ijk} + e_{ijkl}$$

Onde:

$Y_{ijkl}$  = valor observado no bloco "l", tratamento "i", profundidade "j" e época "k";

$\mu$  = média geral;

$T_i$  = efeito do tratamento (i), com  $i = 1, 2, \dots, 6$ ;

$P_j$  = efeito da profundidade (j), com  $j = 1, 2, 3$  e 4;

$E_k$  = efeito da época (k), com  $k = 1, 2$  e 3;

$B_j$  = efeito bloco (j), com  $j = 1, 2, 3$  e 4;

$(T^*P)_{ij}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j);

$(T^*E)_{ik}$  = efeito interativo do tratamento (i) na época (k);

$(P^*E)_{jk}$  = efeito interativo da profundidade (j) na época (k);

$(T^*P^*E)_{ijk}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j) e na época (k);

$e_{ijkl}$  = erro experimental associado aos valores observados ( $Y_{ijkl}$ ), que por hipótese tem distribuição normal com média zero e variância  $\sigma^2$ .

### 3.2.2 Modelo estatístico referente aos bioensaios com pepino

Os modelos estatísticos referentes aos ensaios de persistência biológica (bioensaios) com a planta teste pepino estão descritos a seguir.

$$Y_{ij} = \mu + T_i + P_j + E_k + B_l + (T*P)_{ij} + (T*E)_{ik} + (P*E)_{jk} + (T*P*E)_{ijk} + e_{ijkl}$$

Onde:

$Y_{ijkl}$  = valor observado no bloco "l", tratamento "i", profundidade "j" e época "k";

$\mu$  = média geral;

$T_i$  = efeito do tratamento (i), com i = 1, 2 e 3;

$P_j$  = efeito da profundidade (j), com j = 1, 2, 3 e 4;

$E_k$  = efeito da época (k), com k = 1, 2 e 3;

$B_j$  = efeito bloco (j), com j = 1, 2, 3 e 4;

$(T*P)_{ij}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j);

$(T*E)_{ik}$  = efeito interativo do tratamento (i) na época (k);

$(P*E)_{jk}$  = efeito interativo da profundidade (j) na época (k);

$(T*P*E)_{ijk}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j) e na época (k);

$e_{ijkl}$  = erro experimental associado aos valores observados ( $Y_{ijkl}$ ), que por hipótese tem distribuição normal com média zero e variância  $\sigma^2$ .

### 3.3 Ensaio de persistência química (análises cromatográficas/HPLC)

Para os procedimentos analíticos, os materiais coletados do Bloco I foram reunidos aos do Bloco III e os do Bloco II aos do Bloco IV, reduzindo-se assim para duas amostras compostas por profundidade em cada época, de modo a haver apenas duas repetições para os tratamentos.

O tratamento 5, simazine + ametryn (1750+1750 g/ha), foi utilizado para análise simultânea destes dois ingredientes ativos, pois os procedimentos analíticos, inclusive extração, são os mesmos para todos os herbicidas utilizados neste ensaio, possibilitando a identificação de todos estes. O método analítico utilizado proporcionou uma taxa de recuperação dos produtos entre 96 e 98%, utilizando solo não contaminado proveniente das testemunhas, que receberam a adição de soluções fortificadas com padrão analítico. O limite de detecção do método foi de 0,05 ppm para todos os herbicidas.

As amostras de solo foram armazenadas como descrito anteriormente até o momento das análises. Os resíduos selecionados que foram analisados estão descritos na Tabela 2.

**TABELA 2.** Herbicidas submetidos a detecção por análise cromatográfica – HPLC, descrição dos tratamentos e concentração inicial aplicada dos herbicidas considerando a camada de 0 a 5cm do solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>Tratamentos</b>	<b>Herbicida</b>	<b>Produto Técnico(g/ha)</b>	<b>Concentração inicial no solo (0-5cm)</b>
Oxy 6,0	Oxyfluorfen	1.440	2,88 ppm
Sim+Ame 7,5	Simazine	1.750	3,5 ppm
Sim+Ame 7,5	Ametryn	1.750	3,5 ppm
Di 6,4	Diuron	3200	6,4 ppm

As análises de resíduos dos herbicidas foram efetuadas em duas épocas, em 30 de março e 28 de junho de 1999, ou seja, aos 55 e 145 dias após a aplicação dos produtos no campo, respectivamente. O laboratório Tasqa, em Paulínea, Estado de São Paulo, foi responsável pela realização das análises químicas de resíduos (HPLC).

### **3.3.1 Extração e preparo de amostras**

De cada amostra de solo proveniente dos tratamentos descritos na Tabela 2 foram retirados 20g, aos quais foram adicionados 100ml de solução diclorometano/acetona, na proporção de 1:1. A amostra foi então submetida a um desagregador de solo, do tipo triturador de alta rotação “Turrax”, durante um minuto.

Em seguida, o material foi submetido ao processo de filtração a vácuo, utilizando filtro de fibra de vidro, sendo o resíduo retirado do frasco com lavagens com diclorometano/acetona (1:1). O filtrado foi seco em rota vapor a 40°C. O resíduo no “balão de evaporação” foi dissolvido em 20ml de 70% de acetonitrila e 30% de água. Da solução obtida, coletou-se um volume um pouco superior a 20µl através de micro-seringa para injeção no equipamento de HPLC.

### **3.3.2 HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência)**

Após o preparo descrito no item 3.3.1., a amostra foi injetada em equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), marca SSI, modelo 502, equipado com detector ultra violeta (UV- comprimento de onda de 230 nm) munido de “loop” de 20µl, que proporcionou volume constante de injeção.

A fase móvel foi composta por acetonitrila (70%) e água (30%), sendo que o equipamento foi regulado para fluxos de 1,1 ml/min para oxyfluorfen, 0,9 ml/min para simazine + ametryn e 1,0 ml/min para diuron.

O cromatógrafo foi munido de coluna “fase reversa C-18”, modelo RP 18 esférica, com 25 cm de comprimento, 4 mm de diâmetro interno e partículas com 5 µm.

### **3.3.3 Modelo estatístico referente aos ensaios de persistência química (análises cromatográficas/HPLC)**

Os modelos estatísticos referentes aos ensaios de persistência química através do uso de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) estão descritos a seguir.

$$Y_{ijkl} = \mu + T_i + P_j + E_k + B_l + (T*P)_{ij} + (T*E)_{ik} + (P*E)_{jk} + (T*P*E)_{ijk} + e_{ijkl}$$

Onde:

$Y_{ijkl}$  = valor observado no bloco "l", tratamento "i", profundidade "j" e época "k";

$\mu$  = média geral;

$T_i$  = efeito do tratamento (i), com  $i = 1, 2, 3$  e  $4$ ;

$P_j$  = efeito da profundidade (j), com  $j = 1, 2, 3$  e  $4$ ;

$E_k$  = efeito da época (k), com  $k = 1$  e  $2$ ;

$B_j$  = efeito bloco (j), com  $j = 1$  e  $2$ ;

$(T*P)_{ij}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j);

$(T*E)_{ik}$  = efeito interativo do tratamento (i) na época (k);

$(P*E)_{jk}$  = efeito interativo da profundidade (j) na época (k);

$(T*P*E)_{ijk}$  = efeito interativo do tratamento (i) na profundidade (j) e na época (k);

$e_{ijkl}$  = erro experimental associado aos valores observados ( $Y_{ijkl}$ ), que por hipótese tem distribuição normal com média zero e variância  $\sigma^2$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Ensaio de persistência biológica (bioensaios) com aveia branca

O resumo das análises de variâncias para o número de plântulas emergidas de aveia branca aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades em função da aplicação de simazine+ametryn, ametryn e diuron, estão descritos na Tabela 3B. Verificou-se que ocorreram efeitos significativos para os tratamentos com herbicidas, profundidades e épocas de coleta, sendo que todas as interações também foram significativas, inclusive entre tratamentos, profundidades e épocas. Portanto, conforme Cardelino e Siewerdt (1992), serão apresentadas regressões para os estudos envolvendo profundidades, pois estes são parâmetros quantitativos e não qualitativos. A Tabela 3 mostra o número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após a semeadura, na interação tripla (herbicidas X profundidades X épocas).

Verificou-se que, em média, a primeira época de amostragem (aos 55 d.a.a.) apresentou um número inferior de plântulas emergidas de aveia branca do que aos 95 e 145 d.a.a., fato este que indica uma maior concentração de herbicidas nesta época. A segunda época (aos 95 d.a.a.) apresentou o maior número de plântulas emergidas de aveia branca, indicando que a concentração de herbicidas diminuiu com o decorrer do tempo, porém a terceira época (aos 145 d.a.a.) apresentou um menor número de plântulas emergidas de aveia branca em relação à segunda época devido, provavelmente, à perda de vigor das sementes ao longo do tempo. Pode-se afirmar ainda que na primeira época, aveia branca foi uma planta teste com boa capacidade para identificar simazine, ametryn e diuron, indicando que estes herbicidas sofreram degradação no decorrer do tempo, mas ainda apresentam persistência biológica aos 55 d.a.a.

**TABELA 3.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em três épocas de coleta de solo e quatro profundidades, em função da aplicação de simazine+ametryn, ametryn e diuron. UFLA, Lavras-MG, 1999.

HERBICIDAS	Profundidades (cm)	ÉPOCAS			MÉDIAS
		55 d.a.a.	95 d.a.a.	145 d.a.a.	
Testemunha T	0 - 5	8,75 a	9,75 a	8,75 a	<b>8,92 A</b>
	5 - 15	8,50 a	9,50 a	8,50 a	
	15 - 40	8,75 a	9,50 a	8,50 a	
	40 - 60	8,50 a	9,50 a	8,50 a	
Simazine + ametryn Sim + Ame 5,0	0 - 5	1,75 c	8,75 a	5,75 b	<b>7,48 B</b>
	5 - 15	4,50 c	9,25 a	6,75 b	
	15 - 40	8,25 a	9,75 a	8,00 a	
	40 - 60	7,75 b	9,75 a	9,50 a	
Simazine + ametryn Sim + Ame 7,5	0 - 5	2,50 c	8,25 a	5,50 b	<b>7,65 B</b>
	5 - 15	7,25 b	9,75 a	5,00 c	
	15 - 40	7,75 a	9,75 a	9,00 a	
	40 - 60	8,75 a	9,75 a	8,50 a	
Ametryn Ame 2,5	0 - 5	6,00 b	9,25 a	7,25 b	<b>8,21 A</b>
	5 - 15	6,75 a	8,00 a	7,25 a	
	15 - 40	9,50 a	8,25 a	8,50 a	
	40 - 60	9,00 a	9,75 a	9,00 a	
Ametryn Ame 3,5	0 - 5	3,25 c	8,00 a	6,25 b	<b>7,20 B</b>
	5 - 15	5,25 a	7,00 a	6,00 a	
	15 - 40	8,25 a	9,50 a	7,50 a	
	40 - 60	8,50 a	8,25 a	8,50 a	
Diuron Diu 6,4	0 - 5	7,75 a	8,25 a	8,75 a	<b>8,63 A</b>
	5 - 15	7,50 a	8,00 a	8,25 a	
	15 - 40	9,50 a	9,50 a	8,75 a	
	40 - 60	8,75 a	9,50 a	9,00 a	
<b>MÉDIA</b>		<b>7,20 c</b>	<b>9,02 a</b>	<b>7,80 b</b>	<b>7,98</b>

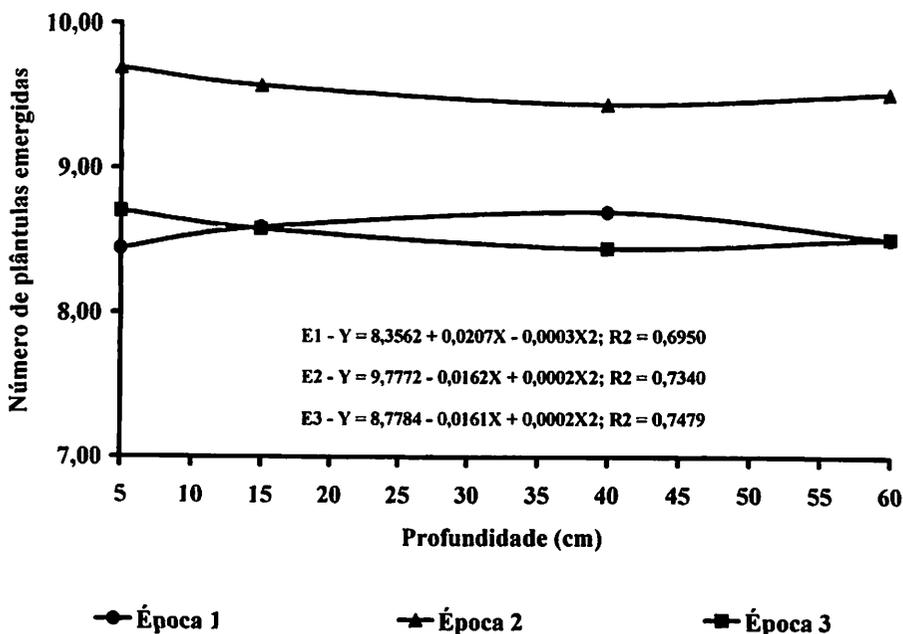
Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem pelo teste de Scott-Knott a 1%.

Para as épocas 95 d.a.a. e 145 d.a.a., as concentrações dos herbicidas não influenciaram na germinação de sementes de aveia branca, indicando o final da persistência biológica destes (simazine, ametryn e diuron). Estes resultados concordam com os obtidos por Armstrong e Konrad (1974), Kham (1980), Alexander (1965 e 1977), Monteiro (1996), Goswami e Green (1975), Blanco, Novo e Oliveira (1982) e Calero, Arcia e Chang (1984), que indicam que a decomposição dos herbicidas é mais intensa em condições climáticas satisfatórias, predominando nas camadas superiores do solo.

A persistência biológica de Ame 3,5, Sim+Ame 5,0 e Sim+Ame 7,5 foi maior do que a de Ame 2,5, Diu 6,4 e T (Tabela 3). Estes resultados comprovam que as maiores doses de ametryn e simazine deixaram maiores resíduos biológicos. Para o tratamento com diuron, aveia branca não se mostrou uma planta capaz de diferenciá-lo do tratamento testemunha.

Pode-se afirmar que as maiores concentrações de ametryn e a aplicação de simazine + ametryn apresentaram maior persistência biológica do que os demais tratamentos, conforme a Tabela 3.

Aos 10 dias após a sementeira, houve uma uniformidade no número de plântulas emergidas de aveia branca ao longo do perfil do solo para a testemunha (Figura 1), sendo que o maior número de plântulas emergidas ocorreu aos 95 d.a.a. devido, provavelmente, a uma maior distância dos efeitos alelopáticos da fase inicial e às sementes ainda apresentarem um maior poder germinativo em relação à terceira época (145 d.a.a.).

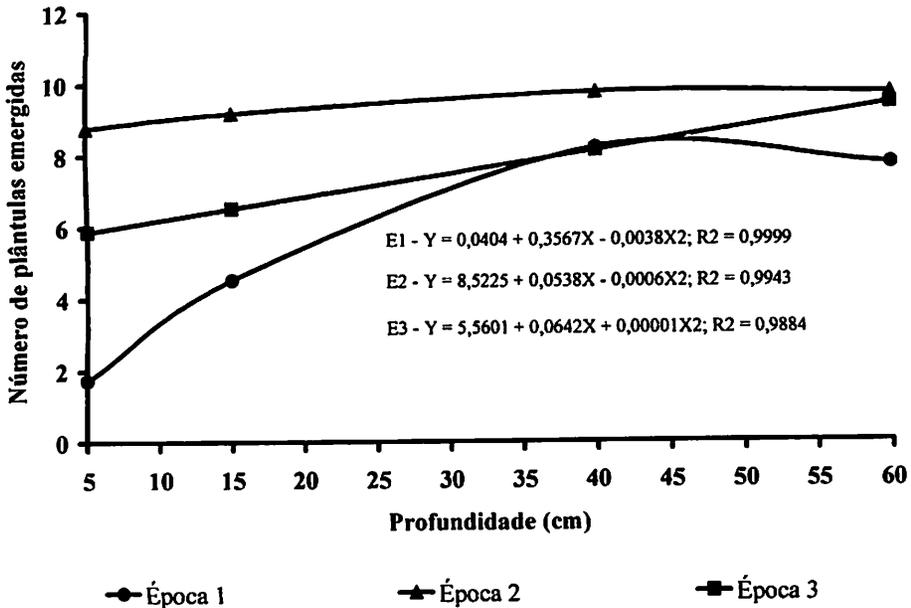


**FIGURA 1.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento testemunha (T), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.

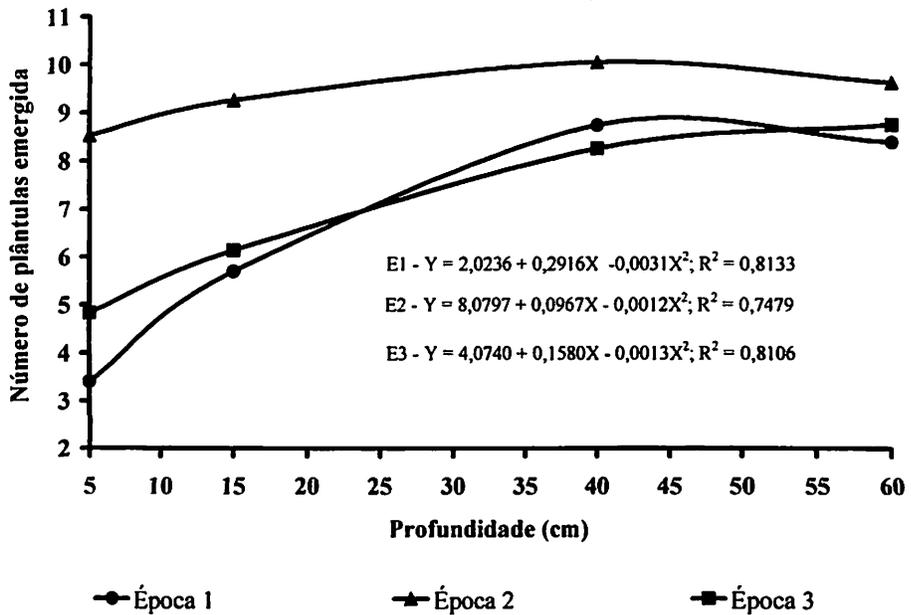
Para número de plântulas emergidas de aveia branca nos tratamentos com os herbicidas Sim+Ame 5,0 e Sim+Ame 7,5, aos 10 dias após a semeadura (Figuras 2 e 3), nas diversas profundidades, as curvas apresentaram mesma tendência, indicando que a emergência foi crescente ao se aprofundar no perfil do solo e que a persistência biológica destes tratamentos foi mais concentrada nas camadas iniciais do solo, sendo mais pronunciado na camada de 0 a 5 cm de profundidade.

A mesma tendência com relação à perda do poder germinativo das sementes de aveia branca foi constatada nas curvas E3 (época 3 / 145 d.a.a.) em relação às demais épocas, em ambas leituras.

A curva referente à primeira época (E1), germinação aos 55 d.a.a., apresentou as melhores respostas com relação ao número de plântulas emergidas de aveia branca, indicando uma boa correlação entre a persistência biológica dos tratamentos e a emergência de plântulas. Com base nestes fatos, pode-se afirmar que estes tratamentos concentraram-se nas primeiras camadas do solo, concordando com os resultados obtidos por Calero, Arcia e Chang (1984), Blanco e Oliveira (1987 e 1989), Blanco (1996) e Almeida e Rodrigues (1985).



**FIGURA 2.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento simazine + ametryn (Sim+Ame 5,0), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.

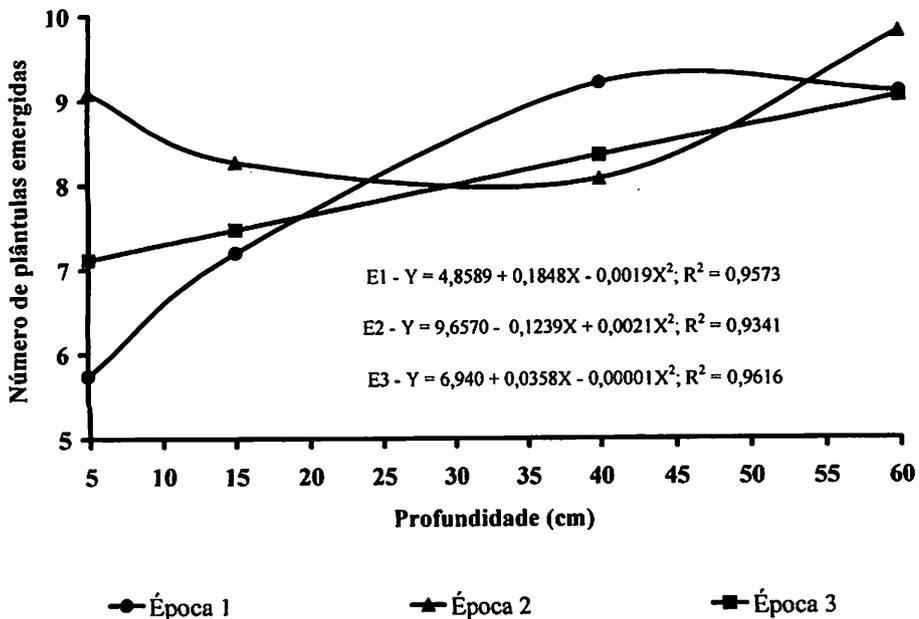


**FIGURA 3.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento simazine + ametryn (Sim+Ame 7,5), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.

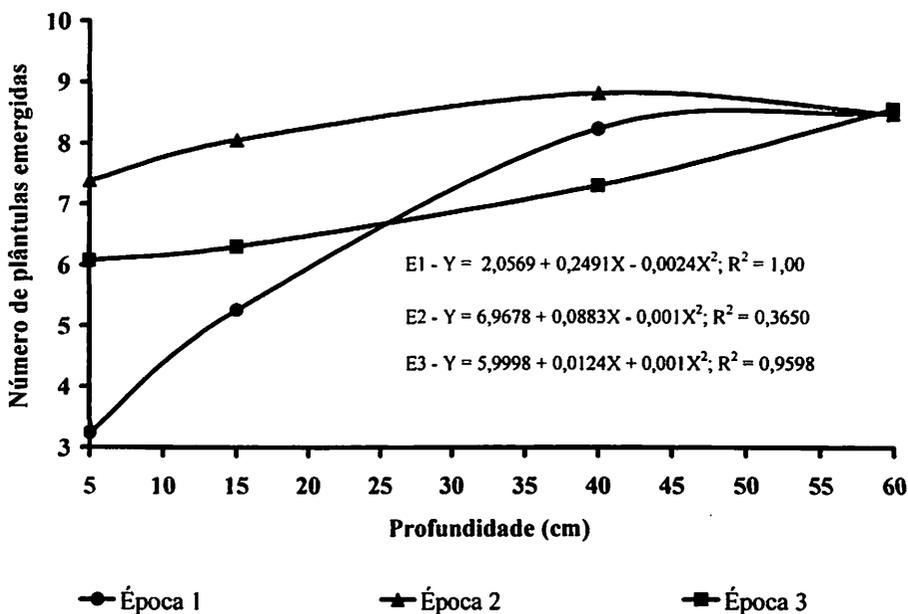
As Figuras 4 e 5 referem-se ao número de plântulas emergidas de aveia branca (duas leituras) nos tratamentos Ame 2,5 e Ame 3,5, nas quatro profundidades estudadas. As curvas que melhor representam o efeito da persistência biológica são aos 55 d.a.a. (E1), indicando que nas primeiras camadas do solo o ametryn concentrou-se mais, inibindo a emergência de plântulas de aveia branca. Com o passar do tempo, aos 95 d.a.a. (E2), a concentração de ametryn já não foi suficiente para influenciar de maneira pontual a emergência de plântulas no perfil do solo, indicando o final da persistência biológica deste herbicida.

Estes resultados concordam com os obtidos por Calero, Arcia e Chang (1984), Blanco e Oliveira (1987 e 1989) e Almeida e Rodrigues (1985), que indicam o final da persistência biológica antes dos 90 dias.

Com relação às curvas referentes aos 145 d.a.a. (E3), a mesma tendência de perda de vigor das sementes de aveia branca foi constatada.



**FIGURA 4.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento ametryn (Ame 2,5), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.



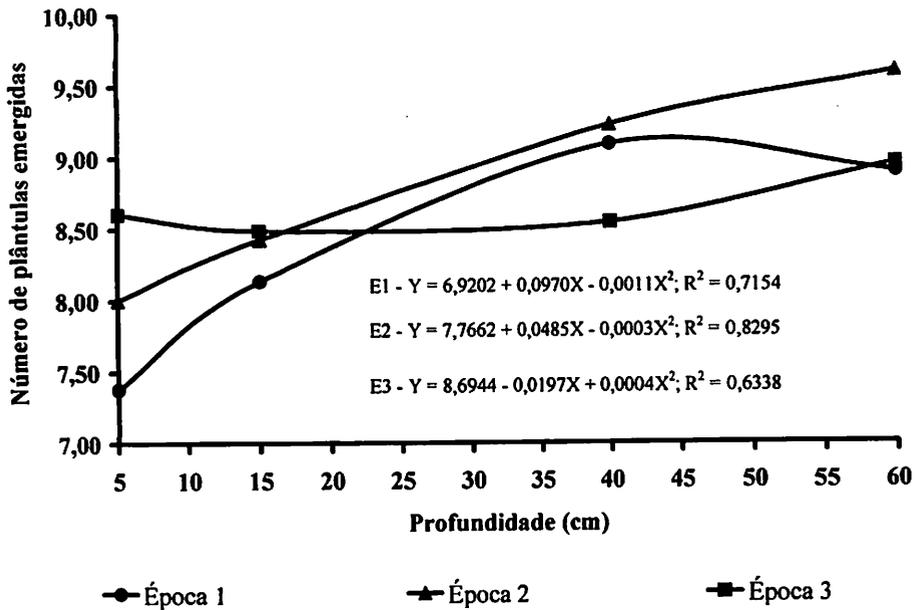
**FIGURA 5.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento ametryn (Ame 3,5), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.

Com relação ao ingrediente ativo diuron (tratamento Diu 6,0), o número de plântulas emergidas de aveia branca, em relação à profundidade de coleta de solo, indicou, para E1 (55 d.a.a.) e para E2 (95 d.a.a.), que a presença de resíduos foi mais pronunciada nas primeiras camadas do solo, apresentando um menor número de plântulas emergidas. Ao aprofundar o perfil do solo, o número de plântulas emergidas aumentou, indicando ausência de resíduos (Figura 6).

A persistência biológica para diuron não foi identificada devido aos seus valores não o diferenciarem da testemunha (Tabelas 3).

Porém, aos 55 d.a.a. e aos 95 d.a.a. encontraram-se valores dentro do tratamento que indicam variação no número de plântulas emergidas no perfil do

solo (Figura 6), sendo que nas camadas superficiais existe maior efeito de persistência biológica em relação às demais profundidades. Estes resultados discordam dos obtidos por Blanco, Novo e Oliveira (1982), os quais, após 60 dias, não encontraram mais resíduos tóxicos de diuron, porém concordam com Almeida e Rodrigues (1985) e Wang, Madsen e Alexander (1985), que apresentaram valores de meia vida mais longos para este herbicida.



**FIGURA 6.** Número de plântulas emergidas de aveia branca, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo, em função do tratamento diuron (Diu 6,4), para três épocas (E1 = época 1 / 55 d.a.a.; E2 = época 2 / 95 d.a.a.; E3 = época 3 / 145 d.a.a.). UFLA, Lavras-MG, 1999.

## 4.2 Ensaios de persistência biológica (bioensaios) com pepino

Os resumos das análises de variâncias para o número de plântulas emergidas de pepino, aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades, em função da aplicação de oxyfluorfen, estão descritos nas Tabelas 4B. Verificou-se que ocorreram efeitos significativos para as profundidades e para épocas de coleta de solo. Para os herbicidas aplicados, não foram identificadas diferenças significativas.

Na Tabelas 4 estão apresentados os números de plântulas emergidas aos 10 dias após semeadura.

**TABELA 4.** Número de plântulas emergidas de pepino em função da aplicação de oxyfluorfen, aos 10 dias após semeadura, em três épocas de coleta de solo e quatro profundidades. UFLA, Lavras-MG, 1999.

HERBICIDAS	Profundidade (cm)	ÉPOCAS			MÉDIAS
		55 d.a.a.	95 d.a.a.	145 d.a.a.	
Testemunha T	0 – 5	8,25	8,50	8,75	8,79
	5 – 15	8,50	9,50	8,75	
	15 – 40	8,50	8,50	9,00	
	40 – 60	8,75	9,25	9,25	
Oxyfluorfen Oxy 2,0	0 – 5	8,75	8,00	6,50	8,69
	5 – 15	9,00	9,50	7,75	
	15 – 40	9,00	9,50	8,50	
	40 – 60	9,00	9,50	9,25	
Oxyfluorfen Oxy 6,0	0 – 5	6,75	8,00	6,00	8,40
	5 – 15	7,75	9,25	8,25	
	15 – 40	8,75	9,25	9,25	
	40 – 60	8,75	9,25	9,50	
<b>MÉDIAS</b>		<b>8,50 b</b>	<b>9,00 a</b>	<b>8,40 b</b>	<b>8,63</b>

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem pelo teste de Scott-Knott a 5%.

Com relação à épocas de coleta de solo, a Tabelas 5 apresenta os resultados referentes ao número de plântulas emergidas aos 10 d.a.a. Verificou-se que na segunda época de coleta de solo as plântulas emergiram com maior intensidade em relação às demais.

Fatores como restos de plantas infestantes podem proporcionar efeito alelopático na primeira época de coleta de solo (55 d.a.a.), podendo esclarecer o motivo deste menor número de plântulas de pepino emergidas em relação à segunda época de coleta de solo (95 d.a.a.). Nesta fase inicial, devido às freqüentes chuvas e elevadas temperaturas (Figura 1A e 2A), a incidência de plantas infestantes que germinaram (escape) e foram controladas manualmente foi bem maior do que nas demais fases do experimento, proporcionando um possível efeito alelopático, que pode ter diminuído a germinação das sementes de pepino.

**TABELA 5.** Número de plântulas emergidas de pepino em função da aplicação de oxyfluorfen, ao 10 dias após semeadura, em três épocas de coleta de solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

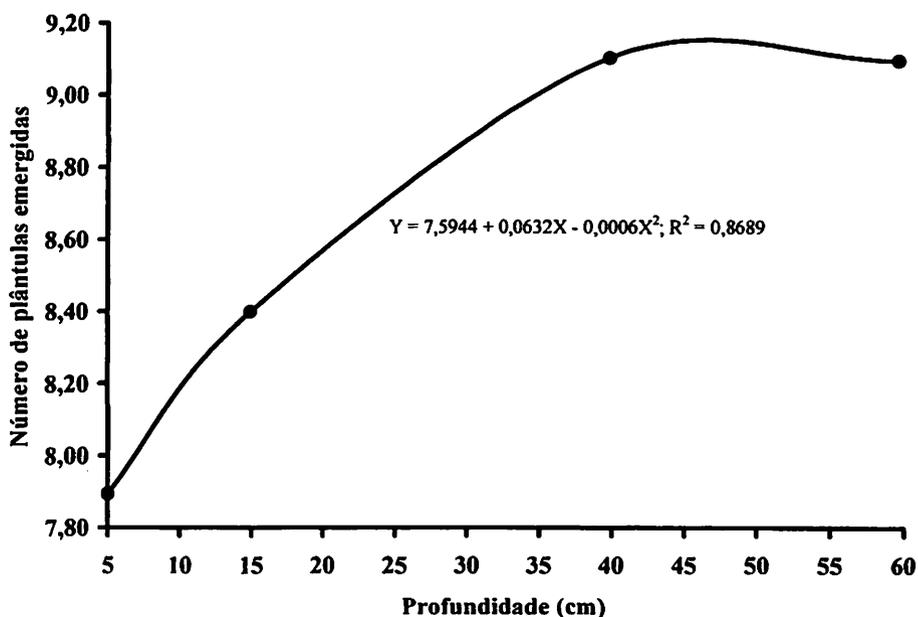
<b>ÉPOCAS</b>	<b>MÉDIAS</b>
55 d.a.a.	<b>8,50 B</b>
95 d.a.a.	<b>9,00 A</b>
145 d.a.a.	<b>8,40 B</b>

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Scott-Knott a 5%.

Ainda, conforme a Tabela 5, na terceira época de coleta de solo (145 d.a.a.), o número de plântulas de pepino foi inferior ao da segunda época (95 d.a.a.). Isto pode estar ligado à perda do vigor das sementes de pepino utilizadas, ao longo do tempo.

Com relação à profundidade de coleta de solo, a regressão expressa na Figura 7 indica uma maior emergência de plântulas de pepino nas maiores profundidades, que em relação às camadas superficiais do solo, fato este que pode indicar uma maior sensibilidade da planta teste aos restos em decomposição de plantas infestantes que ao tratamento com oxyfluorfen, pois a testemunha apresentou a mesma característica.

Analisando a Figura 7, bem como a Tabela 4, pode-se identificar uma tendência a um menor número de plântulas emergidas na camada de 0 a 5cm, principalmente no tratamento Oxy 6,0, local em que a concentração tende a ser superior à das demais camadas.



**FIGURA 7.** Número de plântulas emergidas de pepino em função da aplicação de oxyfluorfen, aos 10 dias após semeadura, em quatro profundidades de coleta de solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

A ausência de diferença entre os tratamentos pode indicar que as sementes de pepino apresentaram maior sensibilidade aos efeitos alelopáticos do que ao herbicida testado. Com base nestes fatos, pode-se afirmar que pepino para experimentação em solos, na condição de campo, sofre influências primárias dos efeitos alelopáticos, mascarando sua sensibilidade como planta teste para oxyfluorfen.

Com relação à persistência biológica de oxyfluorfen, tomando-se por base a sua meia vida e os resultados contidos na Tabela 4, encontraram-se indicativos de que a quantidade de resíduos deste herbicida já aos 55 d.a.a. foi severamente diminuída, não sendo suficiente para afetar significativamente a germinação de sementes de pepino.

A degradação química e biológica aparentemente afetou os resíduos de oxyfluorfen e foi acelerada ainda mais pelos fatores climáticos favoráveis (Armstrong e Konrad, 1974; Khan, 1980; Alexander, 1965 e 1977; Monteiro, 1996; Guimarães, 1988).

#### **4.3 Ensaio de persistência química (análises cromatográficas/HPLC)**

O resumo das análises de variância para concentração de resíduos em duas épocas de coleta de solo e quatro profundidades, em função da aplicação de oxyfluorfen, simazine, ametryn e diuron, está descrito na Tabela 5B.

Verificou-se que ocorreram efeitos significativos para os herbicidas, profundidades e épocas, sendo que a interação entre profundidade e época também foi significativa.

Na Tabela 6 e 7 encontram-se os resultados referentes aos resíduos dos herbicidas, ao longo do perfil do solo, nas duas épocas de coleta de solo (55 d.a.a. e 145 d.a.a.).

Os cromatogramas referentes às análises de HPLC das amostras de solo em que foram detectados resíduos químicos dos herbicidas encontram-se nas Figuras 3A a 23A.

**TABELA 6.** Resíduos de herbicidas (ppm) em duas épocas de coleta de solo e quatro profundidades no perfil do solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

HERBICIDAS	Profundidades (cm)	ÉPOCA		MÉDIAS
		55 d.a.a.	145 d.a.a.	
Oxyfluorfen (Oxy 6,0)	0 – 5	0,62 a	0,20 b	0,11 B
	5 – 15	0,03 a	0,03 a	
	15 – 40	0,03 a	0,03 a	
	40 – 60	0,00 a	0,00 a	
	<b>Média parcial</b>	<b>0,17 B</b>	<b>0,06 B</b>	
Simazine (Sim+Ame 7,5)	0 – 5	0,16 a	0,03 a	0,03 C
	5 – 15	0,03 a	0,00 a	
	15 – 40	0,00 a	0,00 a	
	40 – 60	0,00 a	0,00 a	
	<b>Média parcial</b>	<b>0,05 C</b>	<b>0,01 B</b>	
Ametryn (Sim+Ame 7,5)	0 – 5	0,18 a	0,12 a	0,04 C
	5 – 15	0,00 a	0,00 a	
	15 – 40	0,00 a	0,00 a	
	40 – 60	0,00 a	0,00 a	
	<b>Média parcial</b>	<b>0,05 C</b>	<b>0,03 B</b>	
Diuron (Diu 6,4)	0 – 5	0,97 a	0,66 b	0,23 A
	5 – 15	0,14 a	0,06 a	
	15 – 40	0,00 a	0,00 a	
	40 – 60	0,00 a	0,00 a	
	<b>Média Parcial</b>	<b>0,28 A</b>	<b>0,18 A</b>	
<b>MÉDIAS</b>		<b>0,13 a</b>	<b>0,07 b</b>	<b>0,10</b>

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem pelo teste de Scott-Knott a 1%.

Analisando a época de coleta do solo (Tabela 7), pode-se constatar que aos 55 d.a.a. os resíduos de herbicidas foram superiores aos valores encontrados aos 145 d.a.a., porém inferiores aos descritos na Tabela 2, que fornece os valores de concentração inicial. Portanto, considerando os valores de contaminação inicial, verificou-se que nos primeiros 55 dias após aplicação, a redução na concentração para cada herbicida foi extremamente pronunciada, resultados estes que concordam com os obtidos por Blanco (1996), que afirmou que inicialmente a dissipação é rápida, porém diminui após os 64 dias, e Alexander (1994), que comprovou que a degradação aumenta de forma exponencial na fase inicial (relação substrato/decompositor).

**TABELA 7.** Resíduos de herbicidas (ppm) em duas épocas de coleta de solo e quatro profundidades no perfil do solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

ÉPOCAS	PROFUNDIDADES (cm)				MÉDIAS
	5	15	40	60	
55 d.a.a.	0,48 A	0,05 A	0,01 A	0,00 A	0,13 A
145 d.a.a.	0,25 B	0,02 A	0,01 A	0,00 A	0,07 B
<b>MÉDIAS</b>	<b>0,37</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,10</b>

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Scott-Knott a 1%.

Entre os herbicidas utilizados, diuron foi o mais persistente, ametryn e simazine os de menor persistência e oxyfluorfen mostrou-se com valores intermediários (Tabelas 6 e 8).

Todos os herbicidas utilizados foram encontrados aos 145 d.a.a. no solo, sendo que o ametryn conteve-se apenas na camada de 0 a 5 cm, diuron e simazine atingiram até a camada de 5 a 15 cm e oxyfluorfen atingiu até a camada de 15 a 40 cm de profundidade (Tabela 6 e 8).

**TABELA 8.** Resíduos herbicidas (ppm) em quatro profundidades de solo UFLA, Lavras-MG, 1999.

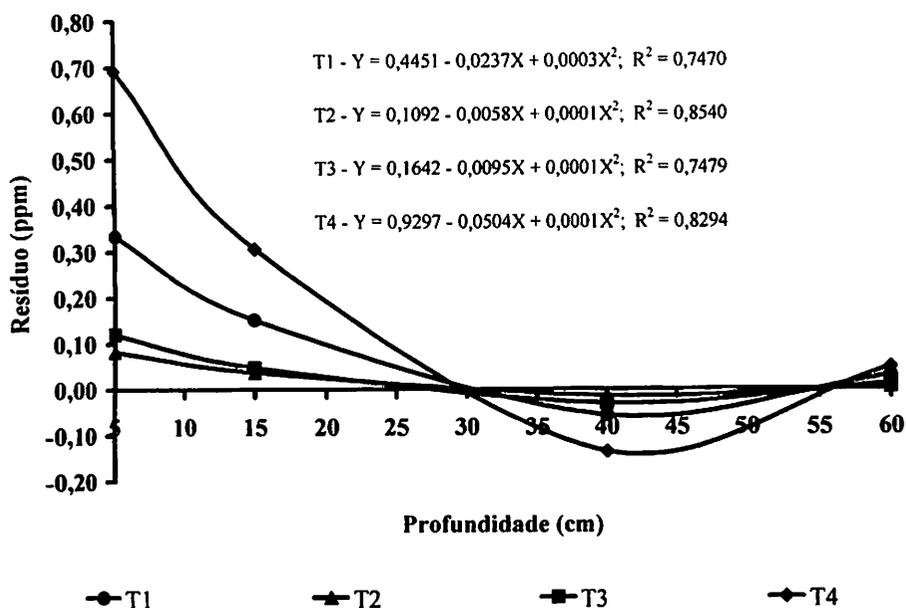
HERBICIDAS	PROFUNDIDADES (cm)				MÉDIAS
	5	15	40	60	
Oxyfluorfen (Oxy 6,0)	0,41 B	0,03 A	0,03 A	0,00 A	<b>0,11 B</b>
Simazine (Sim+Ame 7,5)	0,10 C	0,01 A	0,00 A	0,00 A	<b>0,03 C</b>
Ametryn (Sim+Ame 7,5)	0,15 C	0,00 A	0,00 A	0,00 A	<b>0,04 C</b>
Diuron (Dui 6,4)	0,82 A	0,10 A	0,00 A	0,00 A	<b>0,23 A</b>
<b>MÉDIAS</b>	<b>0,37</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,10</b>

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Scott-Knott a 1%.

O fato de o oxyfluorfen ter atingido tais camadas pode ser devido às chuvas de alta intensidade que ocorreram nos dias que procederam a aplicação dos herbicidas no campo (Tabela 1B) Estes fatos podem ter proporcionado percolação do oxyfluorfen, que é classificado como produto de improvável contaminação (GUS = -1,09) conforme a Weed Science Society of América (1994).

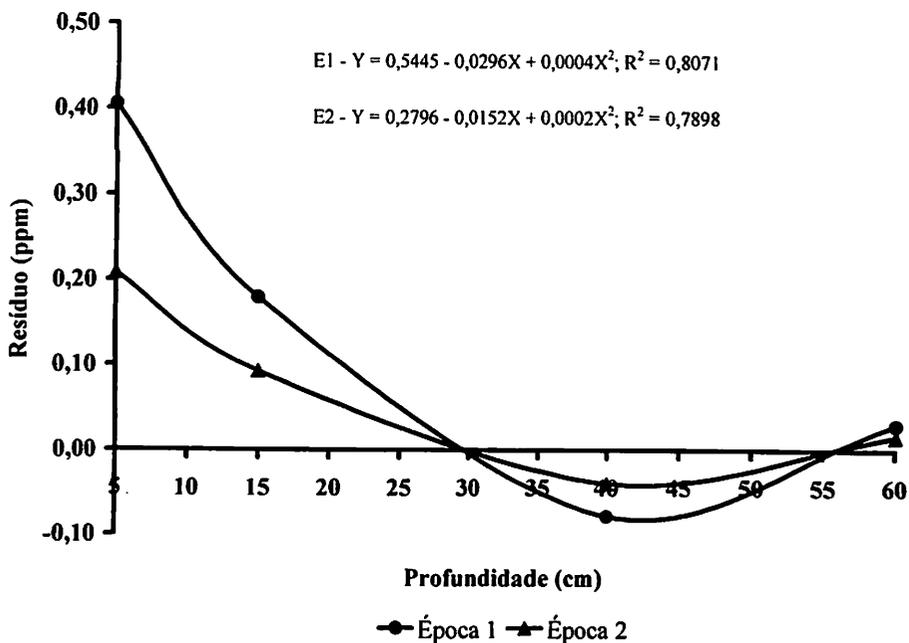
Portanto, pode-se afirmar que a degradação inicial dos herbicidas foi muito pronunciada, diminuindo a partir dos 55 d.a.a.(Tabela 2 e 6).

A presença de resíduos químicos aos 145 d.a.a., ligada a uma baixa taxa de degradação ocorrida entre 55 d.a.a. e 145 d.a.a., indicou que estes podem permanecer presentes no ambiente e contaminar outras camadas de solo, podendo atingir as águas de subsolo, principalmente para o caso do diuron, que apresentou concentrações superiores às dos demais na camada de solo que vai da 5 a 15 cm de profundidade (Figura 8 e 9), e menor taxa de degradação entre 55 e 145 dias após a aplicação (Tabela 6).



**FIGURA 8.** Resíduos de quatro herbicidas (ppm) distribuídos em quatro profundidades de solo (T1 = oxyfluorfen/Oxy 6,4; T2 = simazine/Sim 7,5; T3 = ametryn/Ame 7,5; T4 = diuron/Diu 6,4), para três épocas. UFLA, Lavras-MG, 1999.

Com relação aos valores negativos apresentados nas Figuras 8 e 9, convém salientar que estes não são reais (são estimados), apenas indicam a tendência da regressão, que segue modelos matemáticos para representar os fatos.



**FIGURA 9.** Resíduos de herbicidas (ppm) em função da época de amostragem (E1 = 55 d.a.a.; E2 = 145 d.a.a.), distribuídos em quatro profundidades de solo. UFLA, Lavras-MG, 1999.

## 5 CONCLUSÕES

- Aveia branca mostrou-se boa indicadora para persistência biológica em condições de campo de simazine, ametryn e diuron, porém o pepino não foi sensível o bastante para indicar a presença de oxyfluorfen em condições de campo.
- As maiores concentrações de ametryn e a aplicação conjunta de simazine + ametryn apresentaram maiores persistências biológicas do que os demais tratamentos. Diuron não apresentou persistência biológica aos 55 d.a.a..
- Aos 145 d.a.a., na camada de 0 a 5 cm, diuron (0,66 ppm) foi o herbicida com maior persistência química, sendo simazine (0,03 ppm) o de menor, enquanto ametryn (0,12 ppm) e oxyfluorfen (0,20 ppm) apresentaram valores intermediários.
- A análise química mostrou a presença de todos os herbicidas aos 145 d.a.a. no solo, sendo que o ametryn manteve-se apenas na camada de 0 a 5 cm, diuron e simazine atingiram até a camada de 5 a 15 cm e oxyfluorfen atingiu até a camada de 15 a 40 cm de profundidade.
- A persistência biológica terminou mais cedo do que a persistência química, sendo esta última um real indicador de probabilidade de contaminação.
- A presença de resíduos dos herbicidas, aos 145 d.a.a., indica que estes possuem potencial de contaminar o solo e as águas.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para futuros trabalhos, algumas considerações auxiliarão para um melhor desempenho:

- aumentar o número de caixas “Gerbox” por repetição, neutralizando as variações por falhas na germinação;
- efetuar TPG (teste padrão de germinação) e IVG (índice de velocidade de emergência) em todas as épocas de utilização;
- efetuar testes com apenas aveia branca, evitando o uso de estufa incubadora do tipo “BOD”;
- buscar novas espécies para o teste de persistência biológica;
- desenvolver estudos sobre o efeito alelopático das plantas infestantes no campo, visto que, em outras épocas do ano, a presença de escape de plantas será superior;
- efetuar análises de resíduos até a determinação do final da persistência química.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. New York: Academic Press, 1994. 302p.
- ALEXANDER, M. **Introduction to soil microbiology**. 2.ed. New York: John Wiley e Sons, 1977. 467p.
- ALEXANDER, M. Persistence and biological reaction of pesticides in soil. **Soil Science of American Proceedings**, Madison, v.29, n.1, p.1-7, Jan./Feb. 1965.
- ALFONSO-HERNANDEZ, M.M.; MARTINEZ VIEIRA, R.; URDANIVIA, M.A. Decomposición del herbicida diurón por acción de los microorganismos de un suelo ferralítico amarillento lixiviado. **Ciencias de la Agricultura**, La Habana, n.19, p.99-104, 1984.
- ALMEIDA, F.S. ; RODRIGUES, B.N. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 1985. p.25-30.
- ARMSTRONG, D.E.; KONRAD, J.G. Nonbiological degradation of pesticides. In: GUENZL, N.D. **Pesticides in soil and water**. 2.ed. Madison: Soil Science of America, 1974. p.123-132.
- ATTAWAY, N.D.; CAMPER, N.D.; PAYNTER, M.L.B. Anaerobic microbial degradation of diuron by pod sediment. **Pesticide Biochemistry Physiology**, New York, v.17, n.1, p.96-101, Feb. 1982.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the absorption, desorption, and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.29-92, 1970.
- BENKI, R.M.; KHAN, S.V. Degradation of atrazine by *Pseudomonas*, N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.34, n.4, p.746, July/Aug. 1986.

- BLANCO, F.M.G. **Persistência e lixiviação do herbicida ametrina em solo barrento cultivado com cana-de-açúcar**. Botucatu: Unesp, 1996. 87p. (Dissertação - Mestrado em Agronomia).
- BLANCO, H.G. Destino, comportamento e resíduos dos herbicidas no solo. **O Biológico**, São Paulo, v.45, p.11/12, p.225-48, nov./dez. 1979.
- BLANCO, H.G.; NOVO, M.C.S.S.; OLIVEIRA, D.A. Atividade residual de herbicidas em solos argilosos na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp): dados de três anos: In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS INFESTANTES, 14., 1982, Campinas. **Resumos...** Campinas: SBHED, 1982. p.24-25.
- BLANCO, H.G.; OLIVEIRA, D.A. Persistência de ametryn, atrazine, simazine e diuron no solo após aplicações anuais, em cultura de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.24, n.9, p.1161-1168, set. 1989.
- BLANCO, H.G.; OLIVEIRA, D.A. Persistência de herbicidas em latossolo vermelho-amarelo em cultura de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.22, n.7, p.681-687, jul. 1987.
- BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. (ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.169-211.
- BRANDSTETEROVA, E.; KRALIKOVA, D.; LEHOTAY, J.; TEKEL, J. HPLC analysis of some substituted anilines and phenylurea herbicides in milk. **Slovak Technical University, Faculty of Chemical Technology**, Bratislava, v.38, n.4, p.439-441, 1994.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: AGIPLAN, 1992. 365p.
- BREJDA, J.J.; SHEA, P.J.; MOSER, L.E.; WALTER, S.S. Atrazine dissipation and off-plot movement in a Nebraska sandhills subirrigated meadow. **Journal of Range Management**, Denver, v.14, n.6, p.416-420, Dec. 1988.

- CALERO, B.J.; ARCIA, F.J.; CHANG, I. Persistência de la ametrina y la atrazina en un suelo Oscuro Plástico Gleyzoso. **Ciencias de la Agricultura**, La Habana, v.21, p.105-111, 1984.
- CAMARGO, M.C.R. de. **Avaliação da ingestão potencial de cafeína pela população de Campinas**. Campinas: UNICAMP, 1996. 131p. (Dissertação - Mestrado em Engenharia de Alimentos).
- CAMARGO, P.N. **Herbicidas orgânicos: fundamentos químicos estruturais**. São Paulo: Manole, 1986. 275p.
- CARDELINO, R.A.; SIEWERDT, F. Utilização correta e incorreta dos testes de comparação de médias. **Revista de Zootecnia**, v.21, n.6, p.985-95, 1992.
- CELI, L.; NEGRE, M.; GENNARI, M. HPLC determination of fenoxaprop and fenoxaprop-ethyl in different soils. DI.VA.P.R.A. Sezione Chimica Agraria, Via P. Giuria 15, Torino 10126, Italy. **Pesticide-Science**, Oxford, v.38, n.1, p.43-47, 1993.
- CHENG, H.H.; LEHMANN, R.G. Characterzation of herbicide degradation under field condition. **Weed Science**, Champaign, v.33, p7-10, 1985. Supplement, 2.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, 1999. 359p.
- COMPTE, V.X. **Avaliação de metodologias de coleta de  $^{14}\text{CO}_2$  em estudos de biodegradação de agroquímicos em solos**. Piracicaba: CENA, 1997. 55p. (Dissertação – Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura).
- CONWAY, W.D.; PETROSKI, R.J. **Modern countercurrent chromatography**. Washington, 1995. 294p.
- COOK, A.M.; GOSENBACHER, H.; HUETTER, R. Bacterial degradation of N-cyclopropylmelamine. **Biochemical Journal**, London, v.222, n.2, p.315, Sept. 1984.

- COUCH, R.W.; GRAMLICH, J.V.; DAVIS, D.E.; FUNNDBURK, H.H. The metabolism of atrazine and simazine by soil fungi. **Proceedings South Weed Conference**, v.18, p.623, 1965.
- CUBERO, F.; RODRIGUEZ, P.J.; HERNANDEZ, H.L.; FERRADAL, F.C.; PROCOPIO, J.R.; HERNANDEZ, L.H. Determination of thiocarbamate herbicides in natural water by HPLC with spectrophotometric detection. Department of Analytical Chemistry, Autonoma University of Madrid, Spain. **Fresenius'-Journal of Analytical Chemistry**, New York, v.343, n.4, p.382-385, Feb. 1992.
- DAWSON, J.H.; BRUNS, V.F.; CLORE, W.J. Residual monuron, diuron and simazine in a vineyard soil. **Weed Science**, Champaign, v.16, n.1, p.63-65, Jan. 1968.
- DEVLIN, R.M.; WHITAM, F.M. **Plant physiology**. 4.ed. Belmont: Wadsworth, 1983. p.222-242.
- DUKE, S.O.; LYDON, J.; BECERRIL, J.M.; SHERMAN, T.D.; LEHNEN JR, L.P.; Matsumoto, Hiroshi. Protoporphyrinogen oxidase-inhibiting herbicides. **Weed Science**, Champaign, v.39, n.3, p.465-473, July/Sept. 1991.
- EL FANTROUSSI, S.; VERSCHUERE, L.; VERSTRAETE, W.; TOP, E.M. Effect of phenylurea herbicides on soil microbial communities estimated by analysis of 16S rRNA gene fingerprints and community-level physiological profiles. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.65, n.3, p.982-988, Mar.1999.
- FAY, E.F.; SILVA, M.M.S.S.; MELO, I.S. Degradação abiótica de xenobióticos. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (eds). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1998. p.125-140.
- FREITAS, S.P.; SEDIYAMA, T.; SILVA, A.A.; SEDIYAMA, M.A.N. Efeitos de resíduos da suinocultura sobre a atividade do diuron aplicado ao solo. **Revista Ceres**, Viçosa, v.45, n.262, p.491-504, nov./dez. 1998.
- GAILLARDON, P. Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil. **Pesticide Science**, Oxford, v.51, p.185-193, 1997.

- GAILLARDON, P. Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil. **Pesticide Science**, Oxford, v.47, n.4, p.347-354, Aug. 1996.
- GAILLARDON, P.; FAUCONNET, F.; JAMET, P.; SOULAS, G.; CALVET, R. Study of diuron in soil solutions by means of a novel simple technique using glass microfibre fibre filters. **Weed Research**, Oxford, v.31, n.5, p.357-366, Oct. 1991.
- GOJMERAC, T.; KARTAL, B.; BILANDZIC, N.; ROIC, B.; RAJKOVIC-JANJE, R. Seasonal atrazine contamination of drinking water in pig-breeding farm surroundings in agricultural and industrial areas of Croatia. Croatian Veterinary Institute, Zagreb, Croatia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.56, n.2, p.225-230, 1996.
- GOKMEN, V.; ACAR, J. A study on the possibility of using HPLC for the determination of 2,4-D in tomatoes. Department of Food Engineering, Hacettepe University, Ankara, Turkey. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, New York, v.19, n.12, p.1917-1926, 1996.
- GORING, C. A. I.; LASKOWSKI, D. A.; HAMAKER, J. M.; MEIKLE, R. M. Principles of pesticides degradation in soil. In: HAQUE, R.; FREED, V. H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum, 1975. p.135-172.
- GOSWANI, K. P.; GREEN, R. E. Microbial degradation of ametryn in hawaiian torrox and hydrandeept surface soils. **Soil Science Society of American Proceedings**, Madison, v.39, n.a4, p.669-673, July/Aug. 1975.
- GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.55, n.2, p.127-135, May 1975.
- GUIMARÃES, G.L. Comportamento do herbicida Goal no ambiente. In: SEMINÁRIO TÉCNICO SOBRE PLÂNTULAS INFESTANTES E O USO DE HERBICIDAS EM REFLORESTAMENTO, 1988, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBS/ABRACAVAVE/SIF, 1988.

- HELLING, C. Pesticide mobility in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.35, n.5, p.732-748, Sept./Oct. 1971.
- HELLING, C.S. Movement of s-triazines herbicides in soil. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.175-210, 1970.
- HILL, G. D.; McGAHEN, J. W.; BAKER, H. M.; FINNERTY, D. W.; BIGERMAN, C. W. The fate of substituted urea herbicides in agricultural soils. **Agronomy Journal**, Madison, v.47, p.93-104, 1955.
- HOGREFE, W.; GROSSENBACHER, H.; COOK, A. M.; HUETTER, R. Biological treatment specific for industrial wastewater containing s-triazines. **Biotechnology Bioengineering**, New York, v.27, n.9, p.1291, Sept. 1985.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE - IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília, 1990. 351p.
- JORDAN, L.S.; FARMER, W.J.; GOODIN, J.R.; DAY, B.E. Nonbiological detoxification of the s-triazine herbicides. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.267, 1970.
- JUTZI, K.; COOK, A.M.; HUETTER, R. The degradative pathway of the s-triazine melanine. **Biochemical Journal**, London, v.208, n.3, p.679-684, Dec. 1982.
- KAUFMAN, D.D. Degradation of pesticides by soil microorganisms. In: GUENZI, W.D. **Pesticides in soil and water**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p.133-202.
- KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of s-triazine herbicides. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.235-66, 1970.
- KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial transformation in the soil. In: AUDUS, L.J. **Herbicides: Physiology, biochemistry, ecology**. London: Academic Press, 1976. p.51-95.

- KENAKA, E.E. Evaluation of the hazard of pesticides residues in the environment. In: WATSON, D.L.; BROWN, A.W.A. **Pesticides management and insecticides resistance**. New York: Academic Press, 1977. p.51-95.
- KHADRANI, A.; SEIGLE-MURANDI, F.; STEIMAN, R.; VROUMSIA, T. Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. **Chemosphere**, Oxford, v.38, p.3041-3050, 1999.
- KHAN, S.U. **Pesticides in the soil environment**. Amsterdam: Elsevier, 1980. 240p.
- LAGANA, A.; MARINO, A.; FAGO, G. Evaluation of double solid-phase extraction system for determining triazine herbicides in milk. Department of Chemistry. "**La Sapienza**" Rome, v.41, n.3/4, p.178-182, 1995.
- LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 254p.
- LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariuna: EMBRAPA-CNPMA, 1996. p.81-115.
- LAWRENCE, J.R.; ELDAN, M.; SONZOGNI, W.C. Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U.S.A.) well water. Wisconsin Laboratory of Hygiene and Civil and Environmental Engineering (Water Chemistry Program), University of Wisconsin, Madison, WI 53706, USA. **Water Research**, Oxford, v.24, n.8, p.1263-1268, Aug. 1993.
- LEON, L.; MANUEL, C.; BORNEMISZA, E. Residuos, degradación y comportamiento de la ametrina en un vertisol de Guanacaste, Costa Rica. **Turrialba**, Turrialba, v.28, n.1, p.3-7, ene./mar. 1978.
- LIU, L.C.; CIBES-VIADÉ, H. Effect of various herbicides on the respiration of soil microorganisms. **The Journal Agriculture of the University of Puerto Rico**, Rio Piedras, v.56, n.4, p.17, Oct. 1972.

- LIU, L.C.; CIBES-VIADÉ, H.; KOO, F.K.S. Adsorption of ametryn and diuron by soils. **Weed Science**, Champaign, v.18, n.4, p.470-474, July 1970.
- LUCHINI, L.C. **Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros**. Piracicaba – SP.: ESALQ, 1987. 91p. (Dissertação – Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura)
- LYNCH, J.M. **Biotecnologia do solo**. São Paulo: Manole, 1986. 209p.
- Mc EWEN, F.L.; STEPHENSONM, G.R. **The use and significance of pesticides in the environment**. New York: J. Wiley, 1979. 538p.
- MELTING, F.B. **Soil microbial ecology: applications in agricultural and environmental management**. New York: Marcel Dekker, 1993. 646p.
- MEYER, V.R. **Practical high-performance liquid chromatography**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 376p.
- MONTEIRO, R.T. Biodegradação de pesticidas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariuna: EMBRAPA-CNPMA, 1996. p.120-128.
- MONTEIRO, R.T. Degradação de pesticidas. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (ed.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariuna: EMBRAPA-CNPMA, 1998. p.107-124.
- PECK, D.E.; CORWIN, D.L.; FARMER, W.J. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.9, n.1, p.101-106, Jan./Feb. 1980.
- PRAMER, D.; BARTHA, R. How pesticides affect the soil. **The Ecologist**, Camelford, v.10, p.83-86, 1990.
- PROVDER, T.; URBAN, M.W.; BARTH, H.G. **Chromatography characterization of polymers: hyphenated and multidimensional technique**. Washington, 1995. 294p.

- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. **Guia de herbicidas: contribuição para uso adequado em plantio direto**. 4.ed. Londrina: IAPAR, 1998. 648p.
- ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; BULCKE, R.; COOLS, K.; ELEN, H.; DEKKERS, T. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.39, n.1, p.60-65, 2000.
- SAGAR, G.R. (ed.). **Herbicides and the soil**. Oxford: Blackwell, 1960. p.1-19.
- SCALLA, R.; MATRINGE, M. **Reviews of weed science**. Inhibitors of protoporphyrinogen oxidase as herbicides: diphenyl ethers and related photobleaching molecules. Champaign: Stephen O. Duke, 1994. 337p.
- SCHNEIDER, R.P. Monitoramento químico e biológico de áreas contaminadas: tecnologias emergentes. In: MELO, I.S. de; AZEVEDO, J.L. de (eds). **Microbiologia ambiental**. Jaguariuna: EMBRAPA-CNPMA, 1997. 440p.
- SHEETS, T.J. Reviews of disappearance of substituted urea herbicides from soil, **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Washinton, v.12, n.1, p.30-33, Jan./Feb. 1964.
- SILVA, E.B. **Fontes de potássio na produção e qualidade do café proveniente de plantas cultivadas em duas condições edafoclimáticas**. Lavras: Ufla, 1999. 105p. (Tese – Doutorado em Solos).
- SILVA, J.F. **Herbicidas, formulações, misturas, interações e seletividade de herbicidas - módulo 1-4**. Brasília: CAPES/ABEAS, 1988. 134p.
- SMITH, A.E.; AUBIN, A.J. Breakdown of [14C] dimethylamine in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.40, n.11, p.2299-2301, Nov. 1992.
- SOULAS, G.; CHAUSSOD, R.; VERGUET, A. Chloroform fumigation technique as a means of determining the size of specialized soil microbial populations: application to pesticide-degrading microorganisms. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.16, n.5, p.497-501, 1984.

## ANEXOS

<b>ANEXO A</b>	<b>Página</b>
<b>FIGURA 1A</b>	Temperaturas médias (°C) registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 70
<b>FIGURA 2A</b>	Precipitações (mm) e umidade relativa do ar-UR (%), médias mensais, registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 70
<b>FIGURA 3A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 71
<b>FIGURA 4A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 72
<b>FIGURA 5A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 73
<b>FIGURA 6A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 74
<b>FIGURA 7A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 75
<b>FIGURA 8A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 76
<b>FIGURA 9A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 77
<b>FIGURA 10A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 78
<b>FIGURA 11A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 79

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Herbicide handbook**. 7.ed.  
Champaign, 1994. 301p.

YAMADA, N.; TOMITA, B.; CHAYA, K. Simultaneous determination of thiuram, iprodione and bensulide (pesticides for golf course use) in environmental waters by solid-phase extraction/HPLC. Aichi Prefectural Institute of Public Health, 7-6 Nagare, Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya 462, Japan. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, Tokyo, v.38, n.6, p.566-570, 1992. .

## ANEXOS

<b>ANEXO A</b>	<b>Página</b>
<b>FIGURA 1A</b>	Temperaturas médias (°C) registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 70
<b>FIGURA 2A</b>	Precipitações (mm) e umidade relativa do ar-UR (%), médias mensais, registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 70
<b>FIGURA 3A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 71
<b>FIGURA 4A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 72
<b>FIGURA 5A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 73
<b>FIGURA 6A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 74
<b>FIGURA 7A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 75
<b>FIGURA 8A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 76
<b>FIGURA 9A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 77
<b>FIGURA 10A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 78
<b>FIGURA 11A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 79

<b>FIGURA 12A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>80</b>
<b>FIGURA 13A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>81</b>
<b>FIGURA 14A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>82</b>
<b>FIGURA 15A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>83</b>
<b>FIGURA 16A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>84</b>
<b>FIGURA 17A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>85</b>
<b>FIGURA 18A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>86</b>
<b>FIGURA 19A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>87</b>
<b>FIGURA 20A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>88</b>
<b>FIGURA 21A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>89</b>
<b>FIGURA 22A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>90</b>
<b>FIGURA 23A</b>	Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.....	<b>91</b>

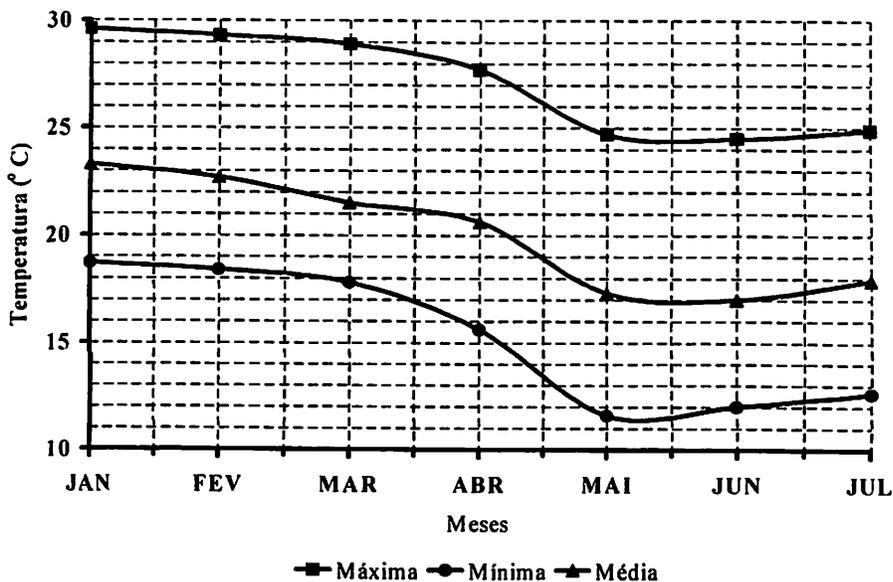


FIGURA 1A. Temperaturas médias (°C) registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999.

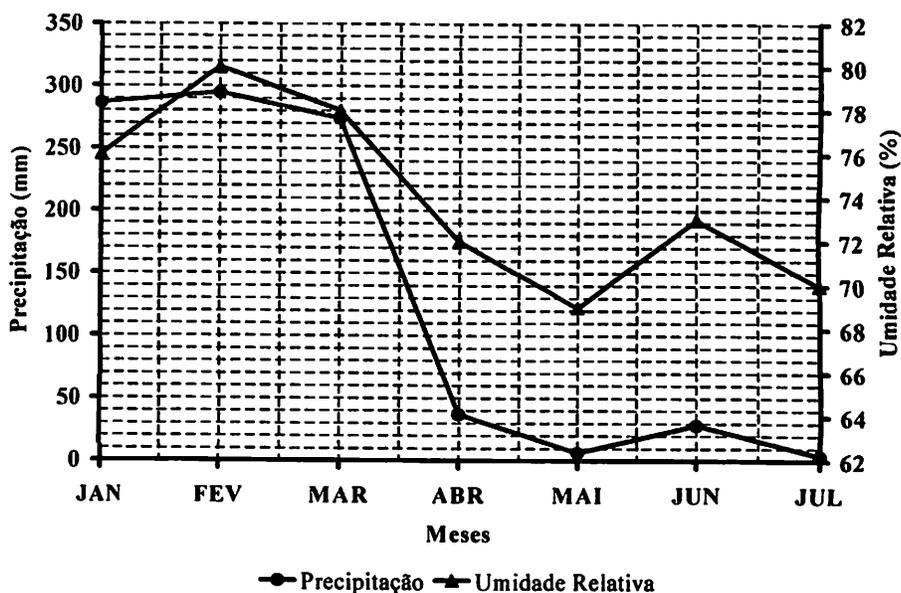
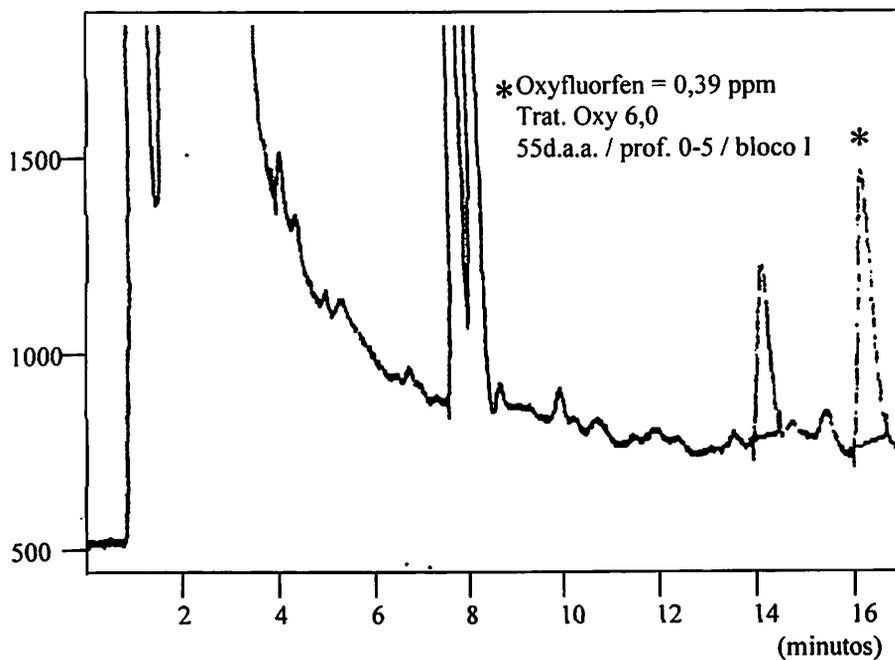
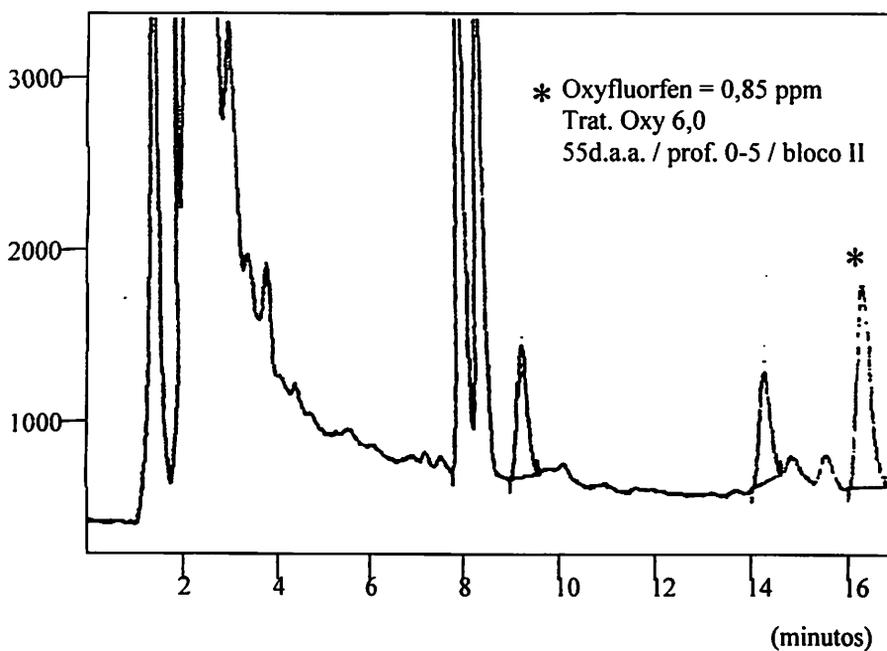


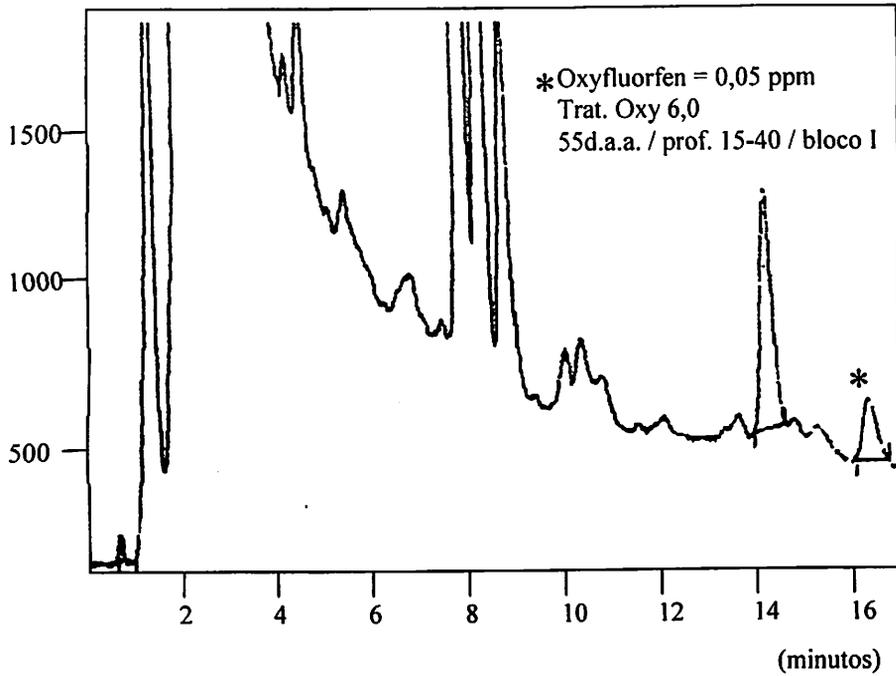
FIGURA 2A. Precipitações (mm) e umidade relativa do ar-UR (%), médias mensais, registradas durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999.



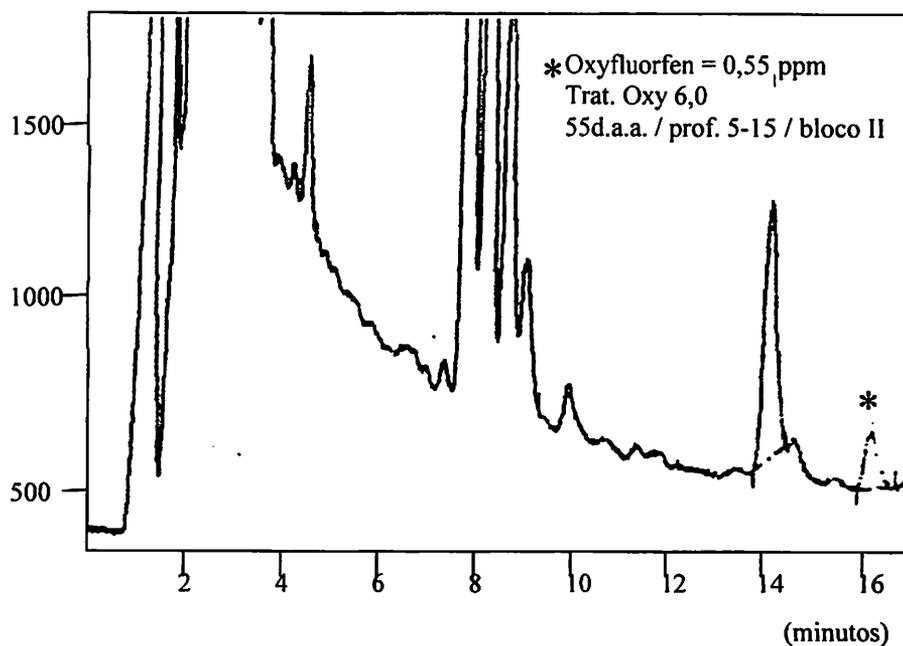
**FIGURA 3A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



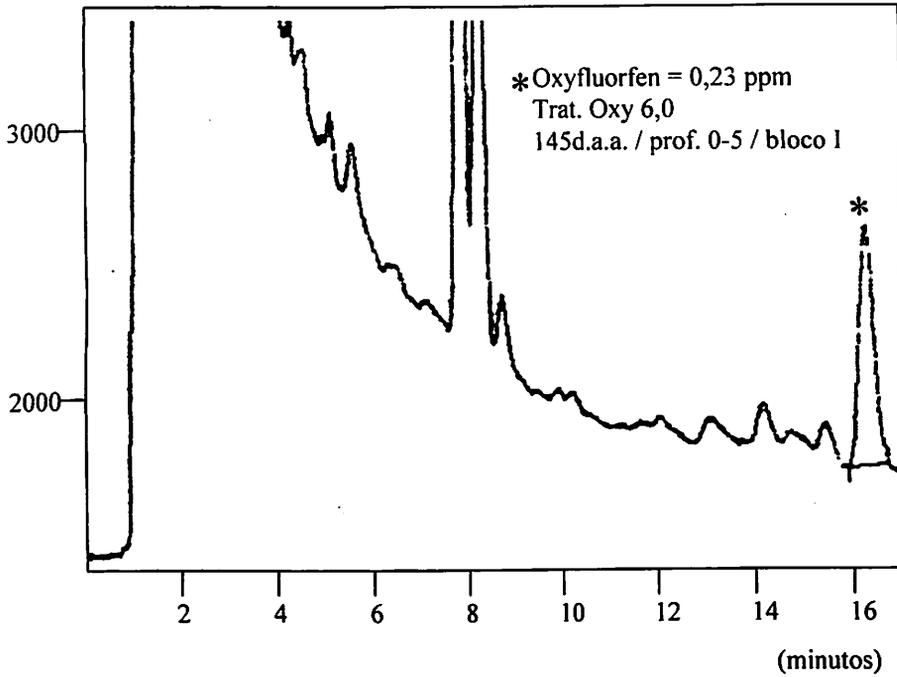
**FIGURA 4A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



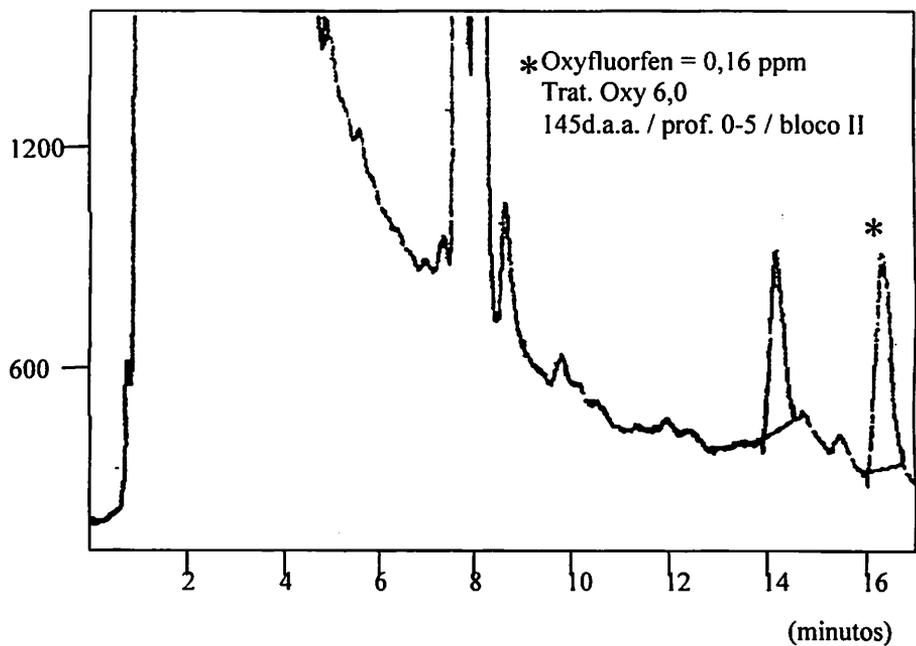
**FIGURA 5A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



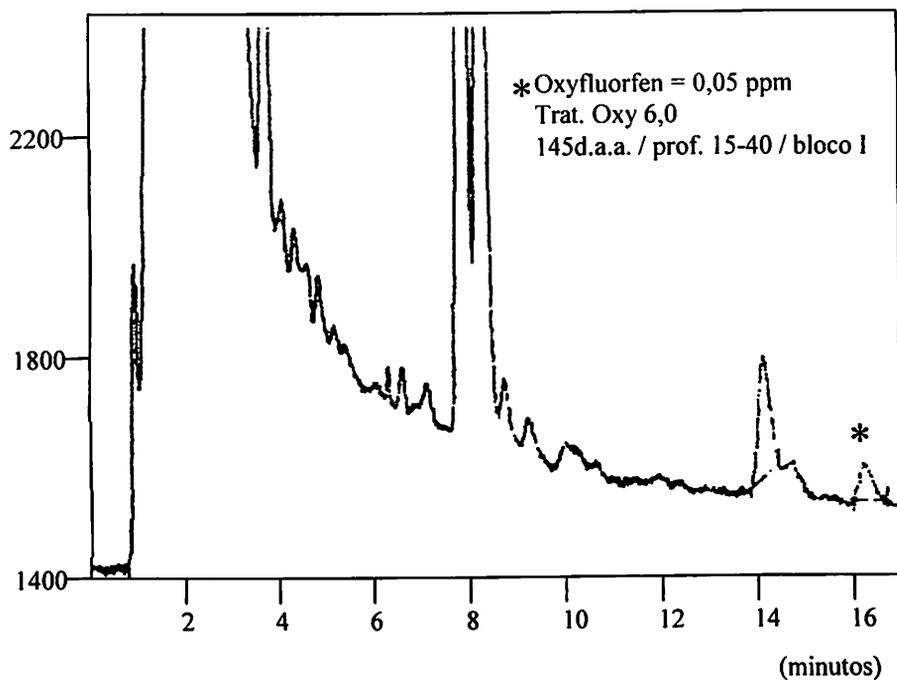
**FIGURA 6A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



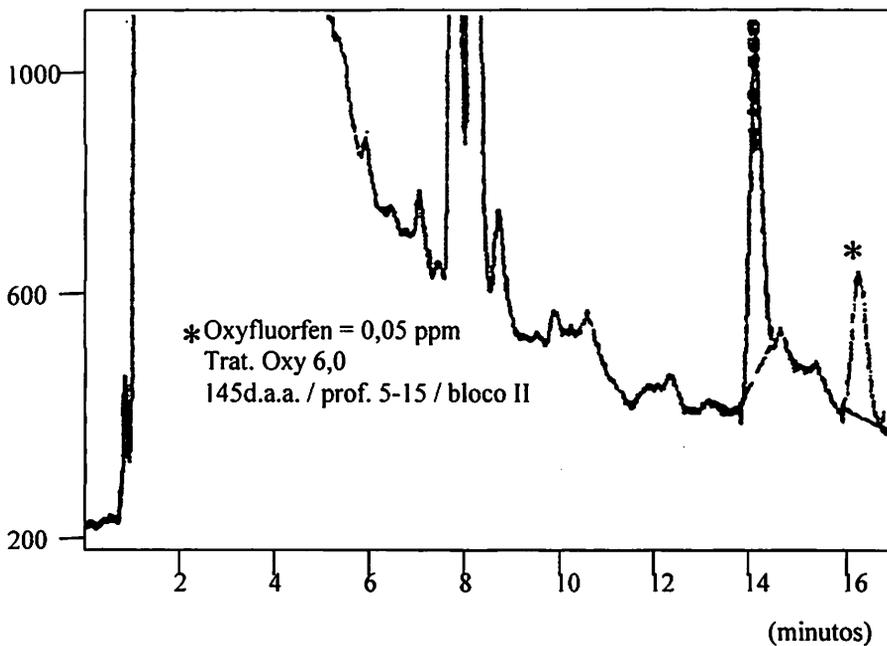
**FIGURA 7A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



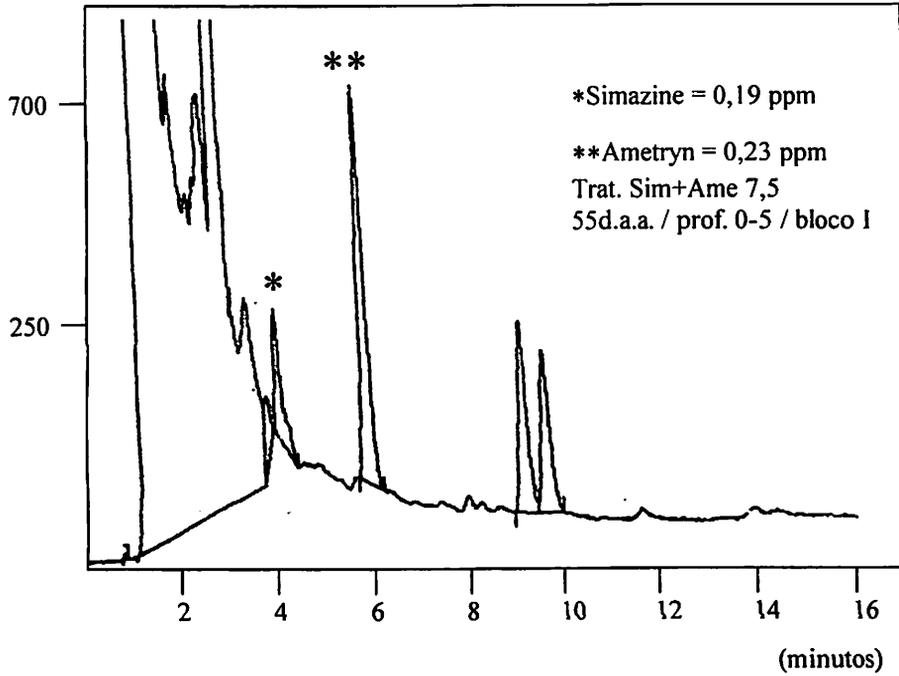
**FIGURA 8A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



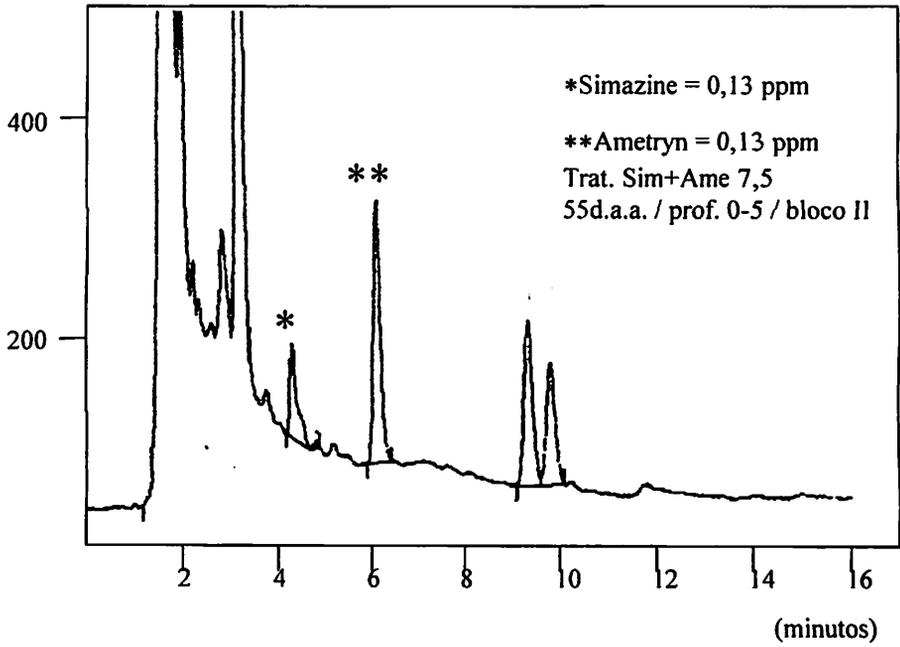
**FIGURA 9A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 15 - 40, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



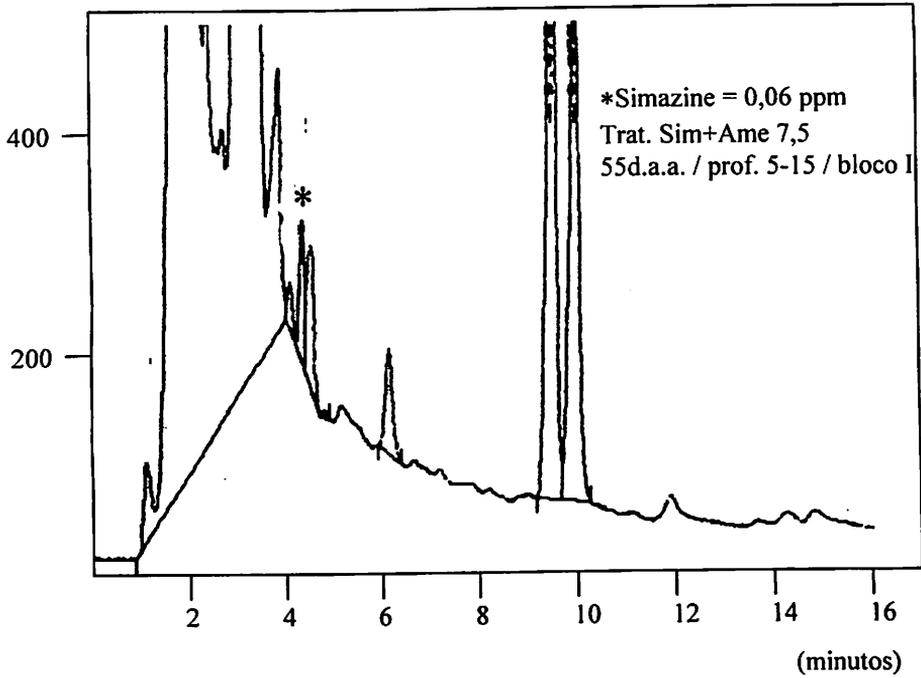
**FIGURA 10A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por oxyfluorfen, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



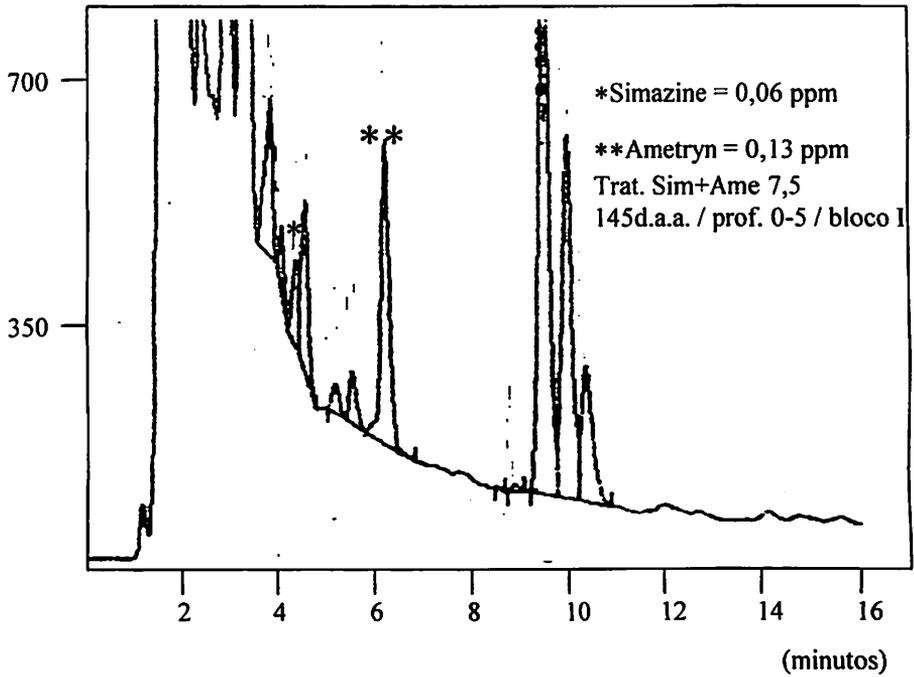
**FIGURA 11A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



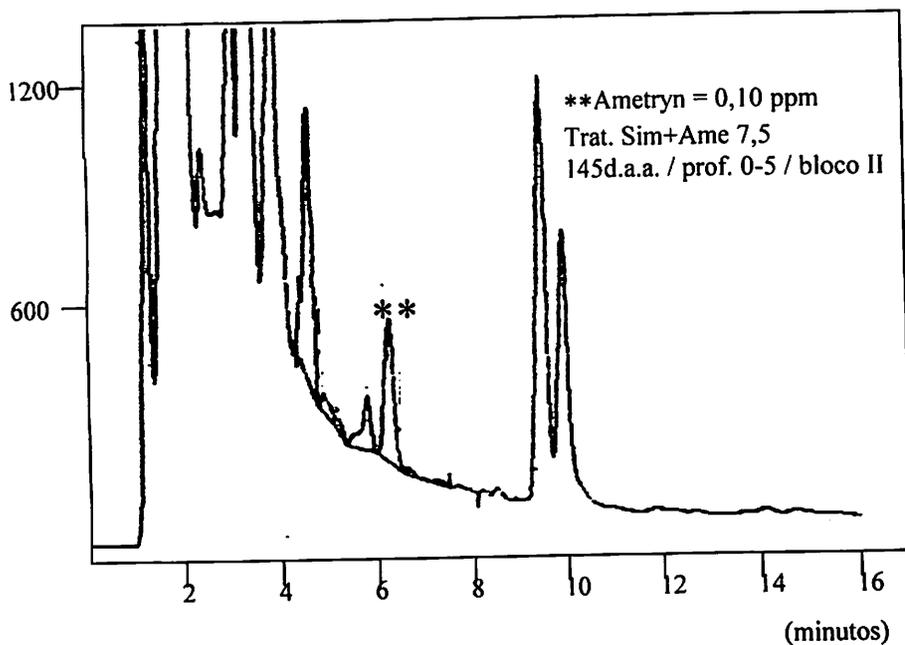
**FIGURA 12A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



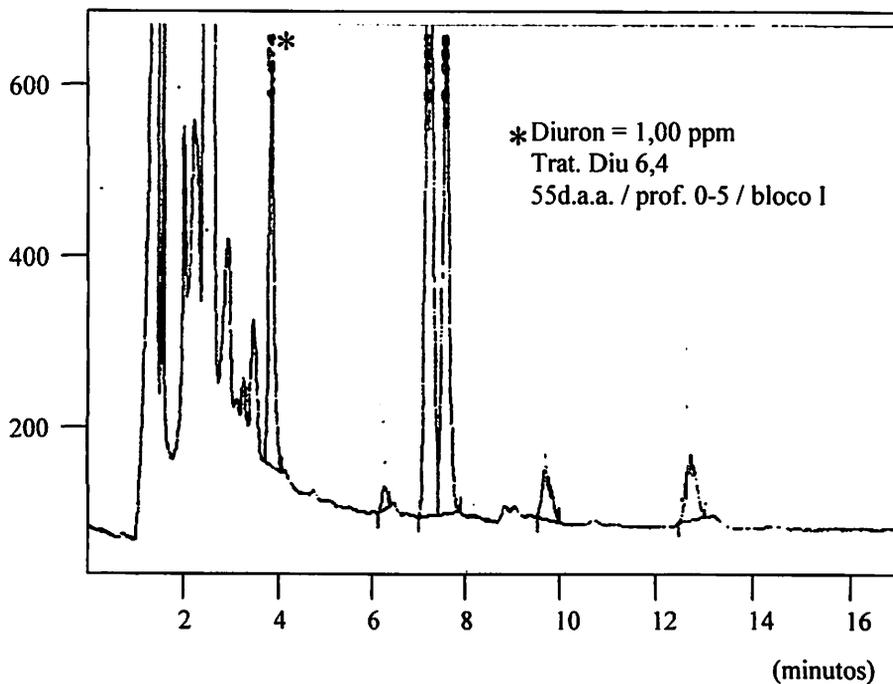
**FIGURA 13A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



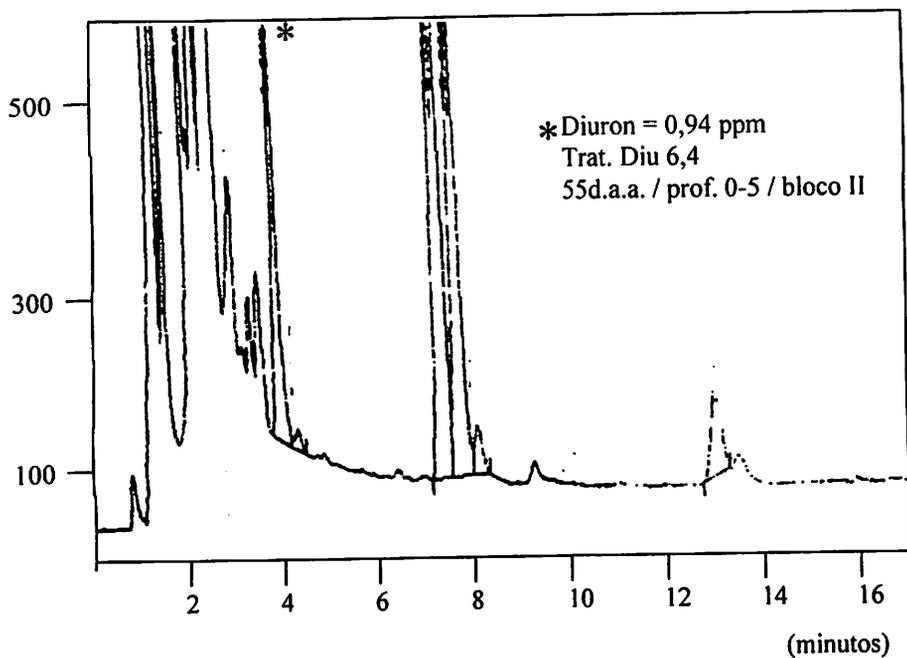
**FIGURA 14A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



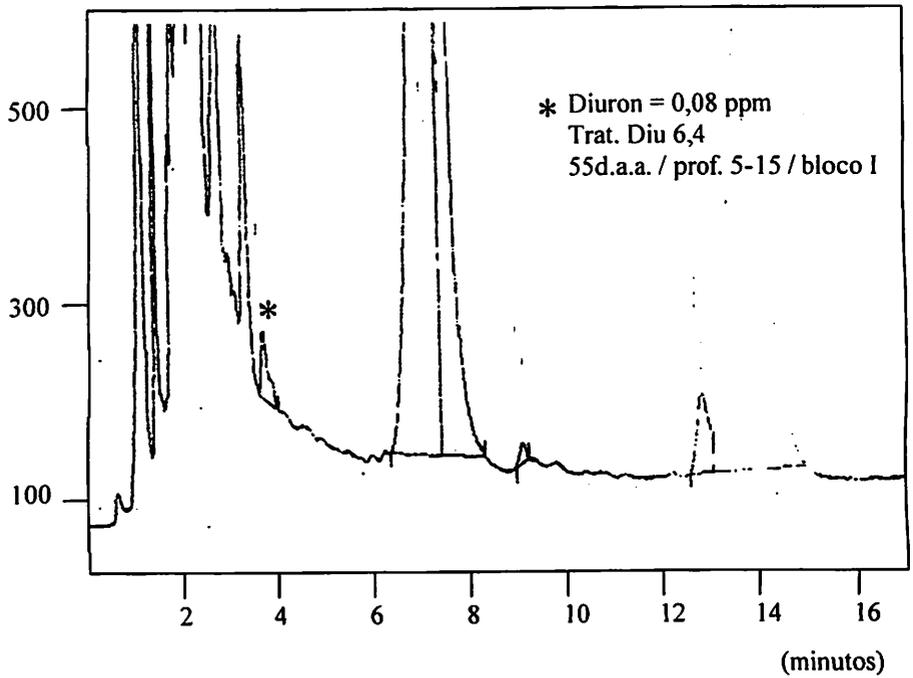
**FIGURA 15A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por simazine e ametryn, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



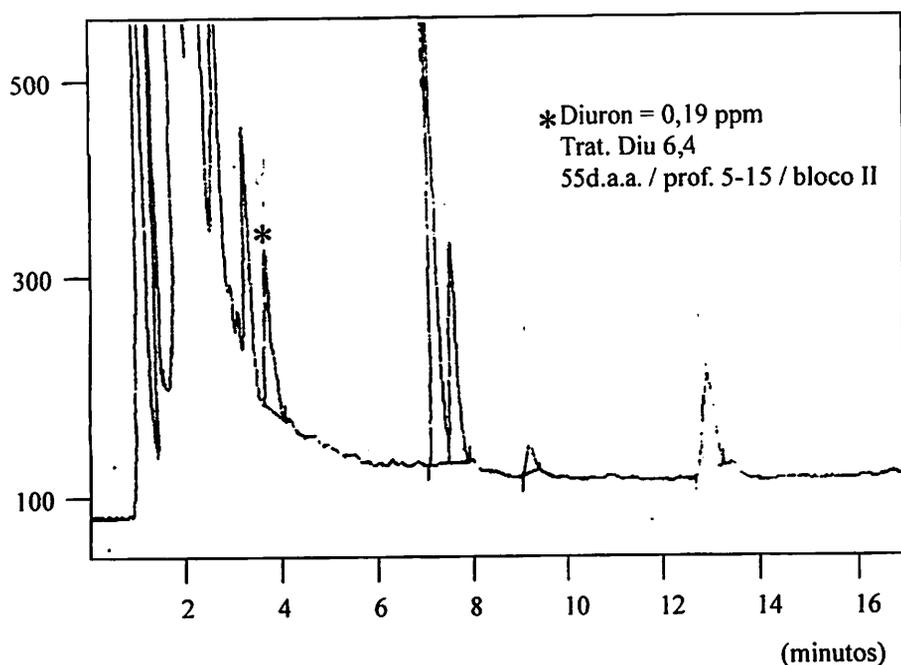
**FIGURA 16A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



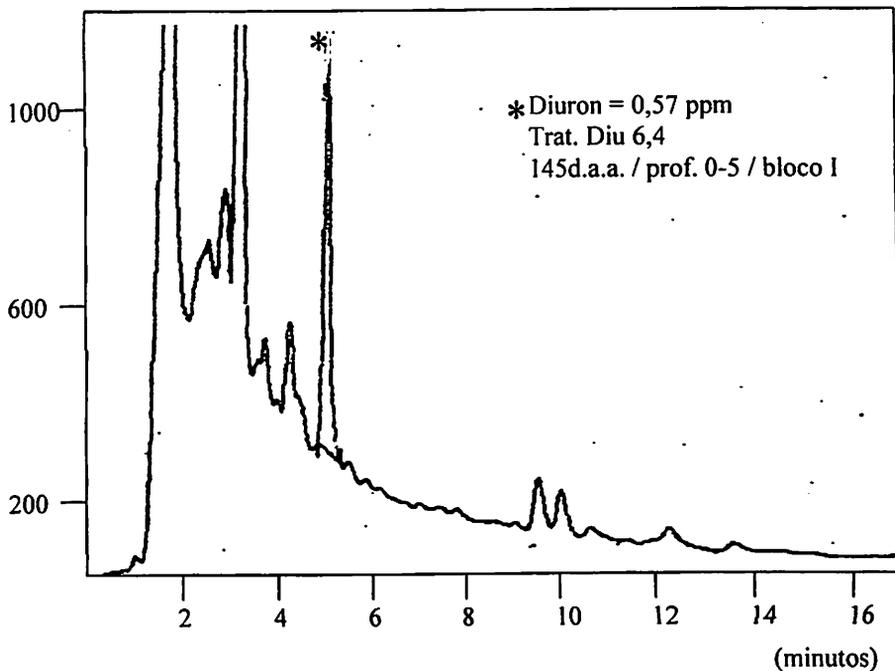
**FIGURA 17A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



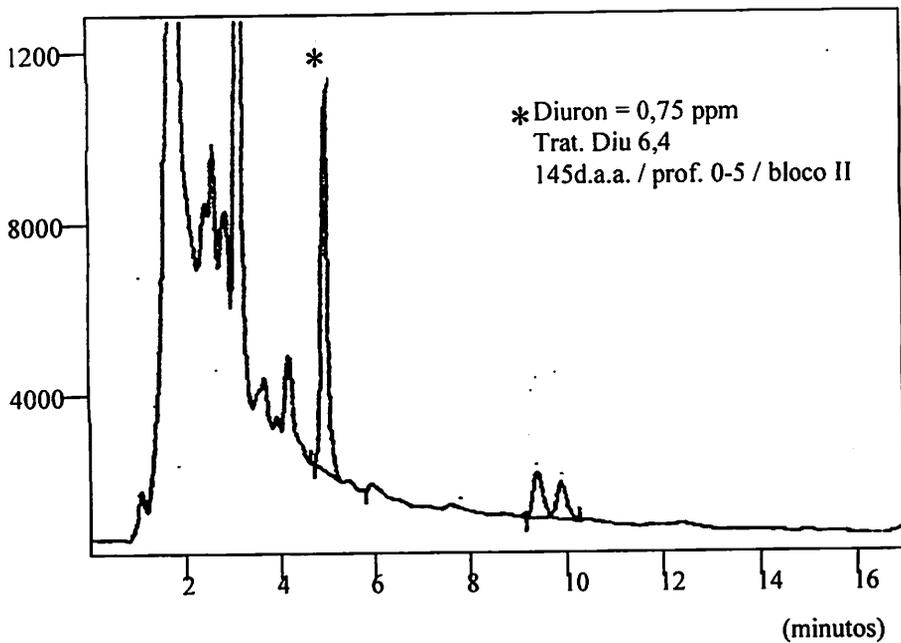
**FIGURA 18A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



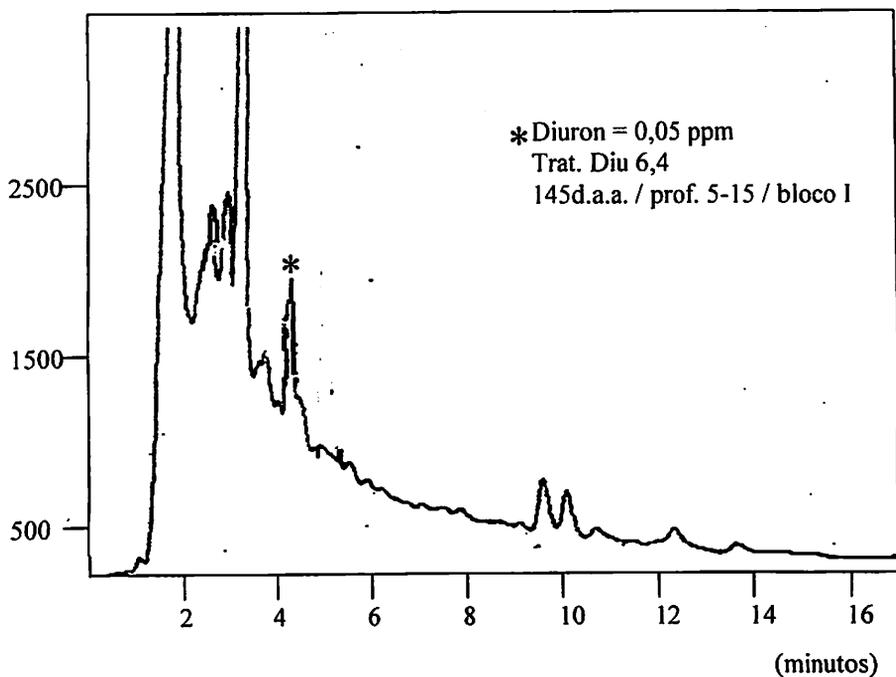
**FIGURA 19A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 55 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



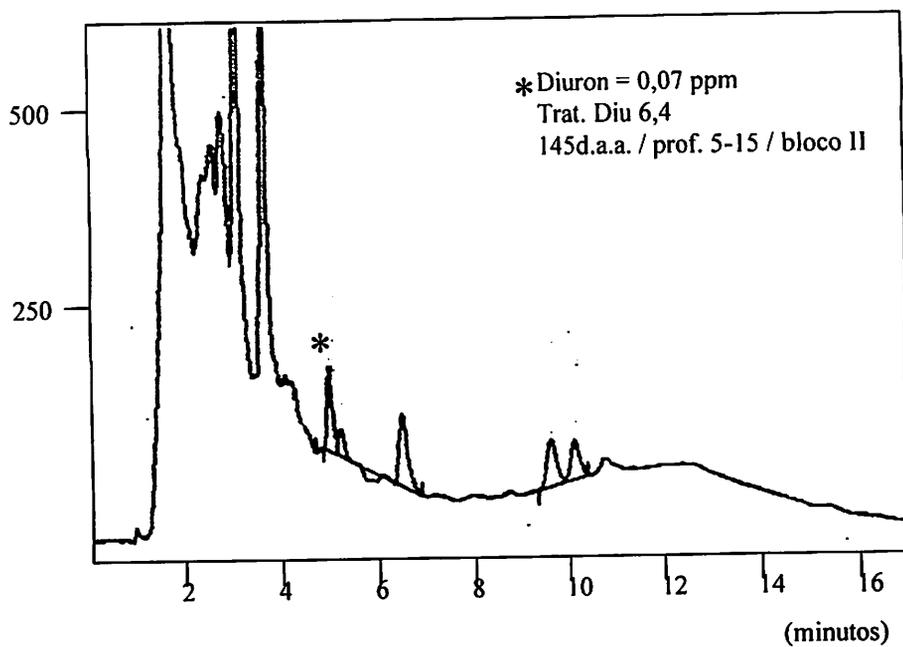
**FIGURA 20A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



**FIGURA 21A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 0 - 5, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.



**FIGURA 22A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco I. UFLA, Lavras-MG, 1999.



**FIGURA 23A.** Cromatograma referente à análise por HPLC de solo contaminado por diuron, aos 145 d.a.a., na profundidade 5 - 15, bloco II. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>ANEXO B</b>	<b>Página</b>
<b>TABELA 1B</b>	Índice pluviométrico diário (mm) acima de 30 mm, durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 93
<b>TABELA 2B</b>	Características químicas e físicas do solo, em quatro profundidades, da área experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 94
<b>TABELA 3B</b>	Resumo das análises de variância para número de plântulas emergidas de aveia branca aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades, em função da aplicação de simazine+ametryn, ametryn e diuron. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 95
<b>TABELA 4B</b>	Resumo das análises de variância para número de plântulas emergidas de pepino aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades, em função da aplicação de oxyfluorfen. UFLA, Lavras-MG, 1999..... 96
<b>TABELA 5B</b>	Resumo das análises de variância para concentração (ppm) de resíduos de oxyfluorfen, simazine, ametryn e diuron em duas épocas de coleta de solo e quatro profundidades, em função dos tratamentos aplicados (selecionados). UFLA, Lavras-MG, 1999..... 97

**TABELA 1B.** Índice pluviométrico diário (mm) acima de 30 mm, durante o período experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>Data</b>	<b>Volume de precipitação</b>
21/01/1999	35,0 mm
27/01/1999	72,5 mm
07/02/1999	30,0 mm
08/02/1999	46,4 mm
16/02/1999	55,6 mm
20/02/1999	35,0 mm
02/03/1999	90,2 mm
07/03/1999	87,0 mm

**TABELA 2B.** Características químicas e físicas do solo, em quatro profundidades, da área experimental. UFLA, Lavras-MG, 1999.

Análise do solo		Profundidades (cm)			
Atributos	Unidades	5	15	40	60
pH em água (1:2,5)		4,8	5,3	5,4	4,9
P (Mehlich)	mg/dm <sup>3</sup>	11,0	3,0	1,0	1,0
K (Mehlich)	mg/dm <sup>3</sup>	309,0	156,0	70,0	37,0
Ca	cmolc/dm <sup>3</sup>	2,4	2,7	1,7	0,8
Mg	cmolc/dm <sup>3</sup>	1,2	1,0	1,3	0,8
Al	cmolc/dm <sup>3</sup>	0,1	0,0	0,0	0,0
H + H <sup>+</sup> (ac. efetiva)	cmolc/dm <sup>3</sup>	4,5	2,9	3,6	2,9
S.B. (soma bases)	cmolc/dm <sup>3</sup>	4,4	4,1	3,2	1,7
t (CTC efetiva)	cmolc/dm <sup>3</sup>	4,5	4,1	3,2	1,7
T (CTC pH 7,0)	cmolc/dm <sup>3</sup>	8,9	7,0	6,8	4,6
m (saturação Al)	%	2,2	0,0	0,0	0,0
V (saturação bases)	%	49,4	58,6	46,9	36,9
B (água quente)	mg/dm <sup>3</sup>	0,57	0,64	0,47	0,34
Zn (DTPA)	mg/dm <sup>3</sup>	0,7	0,6	0,6	0,2
Cu (DTPA)	mg/dm <sup>3</sup>	5,7	4,3	5,2	3,4
Mn (DTPA)	mg/dm <sup>3</sup>	30,2	14,7	7,1	4,2
Fe (DTPA)	mg/dm <sup>3</sup>	25,4	17,8	16,6	10,1
S-Sulfato	mg/dm <sup>3</sup>	35,4	6,5	46,8	12,2
Ca/T	%	27,0	38,6	25,1	17,4
Mg/T	%	13,5	14,3	19,2	17,4
K/T	%	8,9	5,7	2,6	2,1
Ca/Mg		2,0	2,7	1,3	1,0
Ca/K		3,0	6,8	9,5	8,4
Mg/K		1,5	2,5	7,2	8,4
Matéria Orgânica	dag/kg	3,2	3,1	3,1	1,9
Areia	%	18,0	16,0	14,0	11,0
Argila	%	49,0	61,0	59,0	63,0
Silte	%	33,0	23,0	27,0	26,0

**TABELA 3B.** Resumo das análises de variância para número de plântulas emergidas de aveia branca aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades, em função da aplicação de simazine+ametryn, ametryn e diuron.. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Pr&gt;Fc</b>
Tratamentos (T)	5	19,695139	0,0000
Profundidade (P)	3	75,392361	0,0000
Época (E)	2	86,722222	0,0000
Bloco	3	3,197917	0,0932
T*P	15	6,734028	0,0000
T*E	10	6,993056	0,0000
P*E	6	12,555556	0,0000
T*P*E	30	2,676389	0,0086
<b>Resíduo</b>	<b>213</b>	<b>1,477259</b>	
<b>Total corrigido</b>	<b>287</b>		
<b>Coefficiente de Variação = 15,23</b>			

**TABELA 4B.** Resumo das análises de variância para número de plântulas emergidas de pepino aos 10 dias após semeadura, em três épocas e quatro profundidades, em função da aplicação de oxyfluorfen. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Pr&gt;Fc</b>
Tratamentos (T)	2	2,020833	0,1960
Profundidade (P)	3	14,379630	0,0000
Época (E)	2	5,145833	0,0174
Bloco	3	4,101852	0,0216
T*P	6	2,317130	0,0879
T*E	4	2,729167	0,0701
P*E	6	1,608796	0,2557
T*P*E	12	0,608796	0,9114
<b>Resíduo</b>	<b>105</b>	<b>1,220899</b>	
<b>Total corrigido</b>	<b>143</b>		
<b>Coefficiente de Variação = 12,81</b>			

**TABELA 5B.** Resumo das análises de variância para concentração (ppm) de resíduos de oxyfluorfen, simazine, ametryn e diuron em duas épocas de coleta de solo e quatro profundidades. UFLA, Lavras-MG, 1999.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Pr&gt;Fc</b>
Tratamentos (T)	3	0,137877	0,0000
Profundidade (P)	3	0,501189	0,0000
Época (E)	1	0,066952	0,0007
Bloco	1	0,001702	0,5530
T*P	9	0,100977	0,0000
T*E	3	0,007572	0,2092
P*E	3	0,050677	0,0000
T*P*E	9	0,006964	0,2019
<b>Resíduo</b>	<b>31</b>	<b>0,004731</b>	
<b>Total corrigido</b>	<b>63</b>		
<b>Coefficiente de Variação = 67,62</b>			