

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**MÉTODO SIMPLIFICADO DE EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO
HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO SOB DIFERENTES
SISTEMAS DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

RODOLFO ALEXANDRE ZAPPAROLI

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
(Agricultura)

BOTUCATU-SP
Julho - 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**MÉTODO SIMPLIFICADO DE EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO
HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO SOB DIFERENTES
SISTEMAS DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

RODOLFO ALEXANDRE ZAPPAROLI

Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini

Co-Orientador: Dr. Eduardo Negrisoni

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
(Agricultura)

BOTUCATU-SP
Julho – 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Z35m Zapparoli, Rodolfo Alexandre, 1982-
Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar / Rodolfo Alexandre Zapparoli. - Botucatu : [s.n.], 2009.
viii, 71 f. : il., color., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2009

Orientador: Edivaldo Domingues Velini

Co-orientador: Eduardo Negrisoli

Inclui bibliografia

1. Cana-de-açúcar. 2. Tebuthiuron. 3. Cromatografia. I. Velini, Edivaldo Domingues. II. Negrisoli, Eduardo. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "MÉTODO SIMPLIFICADO DE EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO
HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO SOB DIFERENTES SISTE-
MAS DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR"

ALUNO: RODOLFO ALEXANDRE ZAPPAROLI

ORIENTADOR: PROF. DR. EDIVALDO DOMINGUES VELINI
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO NEGRISOLI

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. EDIVALDO DOMINGUES VELINI



PROF. DR. FERNANDO TADEU DE CARVALHO



PROF. DR. STÊNIO ROBERTO DE MARCHI

Data da Realização: 31 de julho de 2009.

*Aos meus pais, Sérgio e Marilanda,
que jamais mediram esforços
para que eu pudesse chegar até aqui.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À minha família pela dedicação e amor incondicional.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, pela orientação e oportunidade de desenvolver esse projeto.

Ao Dr. Eduardo Negrisoli pela co-orientação e amizade durante todo este processo.

À CFM Cana e Agropecuária CFM, em especial a Rodrigo L. Diniz Santos, pelo suporte, oportunidade e contribuições para a realização deste trabalho.

À Usina da Barra / Grupo Cosan, especialmente aos Srs. Sebastião Ribeiro pela disponibilidade das áreas de coleta e fornecimento de dados.

A Natália, minha companheira, por todo amor, paciência e dedicação que foram de fundamental importância em minha vida.

Aos amigos e assistentes Luiz Marcelo Siono, José Guilherme Cordeiro e José Roberto Marques Silva pelas preciosas colaborações.

Aos amigos, Leonildo (Guiné), Sérgio (Ricota) pelos momentos compartilhados.

Aos amigos Caio Carbonari, Marcelo Correa, Lucas Perim e Fernando Tonin pelas colaborações no desenvolvimento do trabalho.

Às secretárias Ilanir R. Bocetto e Vera Lúcia Rossi, do Departamento de Produção Vegetal/Agricultura, pela amizade.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia / Agricultura, da Faculdade de Ciências Agrônômicas, pela oportunidade e formação.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
1 RESUMO	01
2 SUMMARY	02
3 INTRODUÇÃO.....	03
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
4.1 A cultura da cana-de-açúcar.....	06
4.1.1 Histórico.....	06
4.1.2 Sistema de produção	07
4.2 Interferência de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar	10
4.3 Tebuthiuron	12
4.4 Efeito da cobertura morta sobre as plantas daninhas	13
4.5 Dinâmica de herbicidas no solo	15
4.5.1 Sorção de herbicidas	15
4.5.2 Interação herbicida-solo.....	19
4.6 Dinâmica de herbicidas residuais sobre a cobertura morta.....	21
4.7 Métodos de extração	29
4.8 Métodos de análise.....	31
5 MATERIAL E METÓDOS.....	33
5.1 Local.....	33
5.2 Coleta	35
5.3 Extratores	40
5.3.1 Extrator Cloreto de Cálcio (CaCl_2) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	40
5.3.1.1 Preparo da solução	40
5.3.1.2 Procedimento para extração	40
5.3.2 Extração da solução de solo por centrifugação.....	41
5.4 Desenvolvimento do método analítico	42

	Página
5.4.1 A metodologia.....	42
5.4.2 Curva de calibração para o tebuthiuron obtido por CLAE-EM.....	45
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
7 CONCLUSÕES.....	57
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Localização e descrição das áreas amostradas	34
2. Resultado da análise química dos solos coletados.....	37
3. Análise granulométrica dos solos coletados.....	38
4. Características do método cromatográfico empregado na determinação por CLAE do herbicida tebuthiuron.....	43
5. Áreas dos picos com as respectivas concentrações utilizadas, para obtenção da curva de calibração	45
6. Modelo de regressão linear aplicado, considerando-se como variável independente às concentrações dos padrões injetados e como variável dependente às áreas obtidas pelo sinal analítico	45
7. Parâmetros da reta de regressão obtidos a partir da aplicação do modelo linear de regressão aos dados de calibração	46

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Fórmula estrutural do tebuthiuron	12
2. Ferramentas utilizadas na amostragem de solo	36
3. Cartucho plástico com 7g de solo.....	41
4. Cromatograma da resolução de tebuthiuron obtido por CLAE na concentração de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$	44
5. Cromatograma da resolução de tebuthiuron obtido por CLAE na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	44
6. Curva de calibração para tebuthiuron com os dados ajustados pelo modelo de regressão linear de Meier e Zünd (1993).....	47
7. Correlação das concentrações de tebuthiuron extraídas por solução de solo e por CaCl_2	49
8. Correlação dos dados obtidos com o modelo logarítmico.....	50
9. Relação dias dose ⁻¹ com a concentração de tebuthiuron extraída por solução de solo em áreas de cana crua e queimada	52
10. Concentração inicial e final de tebuthiuron extraída dos sistemas de cana crua e queimada.....	53
11. Porcentagem de tebuthiuron remanescente no solo após um ciclo da cultura.....	55

1. RESUMO

Nas três últimas décadas, a utilização de herbicidas vem aumentando progressivamente no mundo. Com isso, cresce a importância do entendimento do destino final dessas moléculas, ou seja, o estudo do comportamento dos herbicidas no solo. O tebuthiuron é um herbicida residual utilizado no cultivo da cana-de-açúcar, em aplicações de pré-emergência. O objetivo deste trabalho foi avaliar o residual do herbicida tebuthiuron em amostras de solo, coletadas em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, utilizando metodologias distintas de extração bem como análises cromatográficas. Foram coletadas amostras de solo (0-10 cm), dos sistemas de cana crua e queimada, em 49 áreas pertencentes ao Grupo Cosan – Unidade Barra, as quais receberam aplicação de tebuthiuron na safra 2005/06 e 2006/07. Foram utilizados dois extratores para a recuperação do produto presente nas amostras: cloreto de cálcio (CaCl_2) e solução de solo. A quantificação do herbicida foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os dados obtidos foram ajustados por modelo logarítmico. Os métodos de extração mostraram-se apropriados para avaliar quantitativamente o herbicida tebuthiuron, verificando-se elevada correlação entre os dados obtidos. A concentração média, inicial e final do produto no sistema de cana crua e queimada foram de 40,76 e 8,44, 56,57 e 5,71 ng g^{-1} , respectivamente. Após um ciclo da cultura constatou-se no sistema de cana crua 20,72% da dose inicial enquanto no sistema de cana queimada apenas 10,09%, mostrando assim maior residual do produto no sistema com palha.

SIMPLIFIED METHOD OF EXTRACTION AND QUANTIFICATION OF TEBUTHIURON HERBICIDE IN SOIL UNDER DIFFERENT SYSTEMS OF SUGARCANE PRODUCTION. Botucatu, 2009. 71p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: Rodolfo Alexandre Zapparoli

Adviser: Edivaldo Domingues Velini

Co-adviser: Eduardo Negrisoni

2. SUMMARY

The use of herbicides has been increasing progressively in the last three decades around the world. Thereby, it increases the importance of understanding the final destiny of these molecules, it means, the study of herbicide behavior's in the soil. Tebuthiuron is a residual herbicide used in pre-emergence applications at sugarcane crop. Therefore, the aim of this work was to evaluate the residual of tebuthiuron in soil samples, collected in sugarcane crop, using different extraction methods as well as chromatographic analyses. Soil samples were collected (0-10 cm) on raw and burned sugarcane systems, at 49 areas belonging to Cosan Group - Barra Unit, which received tebuthiuron applications at 2005/06 and 2006/07 seasons. Two extractors were used to recovery the herbicide present in the samples: calcium chloride (CaCl_2) and soil solution. The herbicide quantification was accomplished by high performance liquid chromatograph (HPLC). The results obtained were adjusted by the logarithmic model. Both extraction methods produced highly correlated results. The initial and final concentration of the herbicide in the areas under two different production systems (sugarcane harvested green and burned sugarcane) were 40,76 and 8,44; 56,57 and 5,71 ng g^{-1} , respectively. After a complete crop cycle (12-18 months from harvest to harvest) it were observed concentrations of tebuthiuron in soil solution equivalent to 20,72% and 10,09% of the initial rate in sugarcane harvested green and burned sugarcane, respectively.

Keywords: extraction, high performance liquid chromatograph (HPLC), herbicide, soil.

3. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, cultura esta que se destaca no País como uma das principais geradoras de renda e empregos, além de se mostrar uma das melhores alternativas para a produção sustentável de grandes quantidades de biomassa que pode ser convertida em um amplo leque de produtos, com destaque para a sacarose e para o álcool combustível, sendo que este último apresenta demanda mundial crescente devido ao aumento dos preços do petróleo e a necessidade de redução de emissão de gases causadores do efeito estufa. Até o momento o etanol é a única alternativa, disponível em larga escala, para a substituição de combustíveis obtidos a partir do petróleo (CARBONARI, 2007).

O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2008) concluiu o levantamento da área cultivada com cana-de-açúcar nos principais estados produtores da região centro-sul na safra 2008/09. Os dados, baseados em imagens de satélites, mostram que foram cultivados 917,9 mil hectares a mais do que na safra anterior, o que corresponde a um aumento de 15,7%. A área total foi estimada em 6,53 milhões de hectares.

A produtividade média da cana-de-açúcar brasileira é em torno de 80 t ha⁻¹ (IBGE, 2007). Essa média poderia ser maior se o desenvolvimento da cultura não fosse tão prejudicado por fatores biológicos, climáticos e edáficos. Dentre os fatores biológicos, a presença de plantas daninhas contribui como fator de redução da produção (SATOLO, 2008).

Um dos pontos críticos no processo produtivo da cana-de-açúcar é a interferência negativa imposta pelas plantas daninhas que infestam campos de plantio, as quais podem interferir diretamente sobre a cultura, competindo por fatores limitados do meio em que convivem (luz, nutrientes, água e espaço) ou liberando aleloquímicos. Indiretamente, podem ser hospedeiras intermediárias de pragas, doenças e nematóides. Além disso, a infestação de plantas daninhas provoca um decréscimo na longevidade do canavial, queda na qualidade industrial da matéria-prima e dificuldades na colheita e transporte da cana-de-açúcar (PROCÓPIO et al., 2003). Causam, ainda, reduções quantitativas e qualitativas do produto colhido, diminuindo o número de cortes economicamente viáveis do canavial (MARTINI e DURIGAN, 2004). De acordo com Christoffoleti (1997), as perdas de produtividade podem chegar a 86% na produção de colmos industrializáveis em cana-planta com alta infestação. Portanto, um manejo adequado de plantas indesejáveis nesta cultura é de fundamental importância para o setor agrícola, e este controle é realizado, principalmente, pelo uso de herbicidas.

A cultura da cana-de-açúcar absorve grande quantidade de insumos no seu ciclo de produção. Dentre esses, os herbicidas representam a maior fatia do mercado de defensivos agrícolas no Brasil, correspondendo aproximadamente a 56% do volume comercializado, sendo que a cana-de-açúcar fica atrás apenas da soja em consumo de herbicidas no país (SOUZA et al., 2008). No Estado de São Paulo, a classe de herbicidas é a que tem respondido pelo maior valor das vendas de defensivos agrícolas. Em 2006, foi responsável por 43,1% do total comercializado no ESP, ou seja, US\$348,1 milhões. Do total de 104.233 toneladas de defensivos agrícolas vendidas para a agricultura paulista em 2006, em quantidade de produto comercial, os herbicidas representaram 46,4% ou 48.370 toneladas (IEA, 2007). Esse elevado consumo de herbicidas é preocupante, pois o uso indiscriminado desses produtos pode comprometer os ecossistemas ambientais e a saúde do homem. Segundo Velini (1992a), em sistemas agrícolas, o solo é considerado um dos reservatórios finais dos herbicidas, ao mesmo tempo em que é fonte de resíduos que podem ser liberados para o ambiente.

Atualmente, o uso de herbicidas em pré-emergência das plantas daninhas tem se destacado na cultura da cana-de-açúcar, apresentando como vantagens a aplicação em estádios mais precoces da cultura, proporcionando assim melhor distribuição e

posicionamento do produto químico sobre o alvo, a manutenção da cultura no limpo e a otimização de maquinário e mão-de-obra (IEA, 2007). O tebuthiuron é um herbicida de amplo uso em cana-de-açúcar por apresentar uma série de características favoráveis como seletividade à cultura, controle de espécies de grande relevância, alta solubilidade facilitando sua movimentação no solo e, principalmente, elevada persistência com meia vida de 12 a 18 meses (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). O produto apresenta elevada mobilidade em solos com baixos teores de argila e de carbono orgânico, sendo, portanto, fonte potencial para contaminação dos aquíferos, principalmente como resultado de aplicações seqüenciais ao longo dos anos, na mesma área (PIRES et al., 2003).

A partir dessas informações de persistência, supõe-se que, quantidades substanciais do herbicida permanecem no solo por longos períodos podendo controlar naturalmente as plantas daninhas nos anos subseqüentes através de seu poder residual.

Tendo em vista todas essas observações, foi desenvolvido o presente trabalho de pesquisa com o objetivo de avaliar o residual do herbicida tebuthiuron em amostras de solo, coletadas em áreas comerciais de cultivo de cana-de-açúcar, utilizando duas metodologias distintas de extração bem como análises cromatográficas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A cultura da cana-de-açúcar

4.1.1 Histórico

No Brasil a cultura da cana-de-açúcar é uma importante fonte de recursos e demanda de mão-de-obra em suas diferentes regiões. De acordo com Agriannual (1997), a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma gramínea originária da Ásia, que foi introduzida no Brasil no século XVI, trazida da Ilha da Madeira, sendo seu cultivo iniciado quase simultaneamente em Pernambuco e São Paulo. Os primeiros engenhos foram construídos próximos de Santos, SP. Durante 150 anos, a cana-de-açúcar foi o principal produto agrícola brasileiro não extrativista, cujo ciclo foi interrompido com a descoberta do ouro e diamantes em Minas Gerais. A importância da cana-de-açúcar começou a diminuir durante o final do século XVIII, quando os holandeses passaram a cultivá-la e a construir engenhos em suas colônias no Caribe. Com o declínio da mineração do ouro no começo do século XIX, renasceu o interesse pela cana-de-açúcar no Brasil.

A cultura da cana-de-açúcar destaca-se entre as mais importantes do Brasil, produzindo matéria-prima para a indústria sucroalcooleira e co-geração de energia elétrica. A partir da década de 70, esta cultura se tornou importante para o país na medida em que este setor da agroindústria brasileira foi solicitado a contribuir para a solução da

emergente crise energética, frente a sua potencialidade de produzir energia a partir de uma fonte renovável (KUVA, 1999; BAYER, 2000; AZANIA, 2004). O programa do álcool (Proalcool), por intermédio de incentivos que iam desde a instalação de destilarias até o crédito agrícola diferenciado para quem quisesse se tornar produtor de cana-de-açúcar, impulsionou o desenvolvimento de algumas regiões no Estado de São Paulo, notadamente as regiões de Ribeirão Preto, Araraquara, Piracicaba, Limeira, Barra Bonita e Oeste Paulista (Lopes, 1996).

A agroindústria sucroalcooleira constitui um dos setores do agronegócio mais importante para a economia primária brasileira. Na safra 2007/2008, a área plantada foi de 7 milhões de hectares e produção de colmos de 547 milhões de toneladas. Do total processado, um valor próximo de 53% é destinado para a produção de álcool, 21,3 bilhões de litros e 46,9% para a produção de açúcar, ou seja, 30 milhões de toneladas. Segundo Carvalho (2008), o Brasil conta com 370 unidades produtoras, sendo 240 unidades mistas, 15 unidades produtoras de açúcar e 115 de álcool com potencial energético de produção equivalente a 820 mil barris/dia de petróleo, ou seja, 50% do consumo total de derivados do petróleo no país. O setor movimenta anualmente R\$ 41 bilhões de reais (PROCANA, 2009).

4.1.2 Sistema de produção

Tradicionalmente no Brasil, antes do momento da colheita faz-se a queima do canavial com o intuito de facilitar o corte manual e diminuir os acidentes de trabalho (DELGADO, 1985; RIPOLI, 1988; OLIVEIRA et al., 1999), tornando-se uma prática de rotina na maioria das propriedades canavieiras (SZMRECSÁNYI, 1994). Contudo, a queima vem sendo alvo de críticas de vários setores da sociedade, principalmente no que diz respeito à poluição ambiental e riscos para a saúde.

O Estado de São Paulo, pelo decreto nº 42.056, de 06/08/97, proíbe a despalha de cana-de-açúcar por queima, fixando um prazo de transição até a proibição total, gradativamente. Em 11 de março de 2003, um novo Decreto de Lei Estadual (nº 47.700)

determinou novos prazos e regras para o fim das queimas em práticas agrícolas (SOUZA et al., 2005).

Como o objetivo da queima do canavial é facilitar o corte da cana devido ao excesso de palha, a não utilização dessa prática tem causado um acúmulo de massa vegetal sobre o solo. Nesse sistema de colheita é inviável o corte manual, sendo feito normalmente com máquinas colhedoras, sendo a cana produzida nesse sistema chamada de cana crua que corresponde à cana sem queima prévia.

No Brasil, a adoção de sistemas de produção onde as culturas são implantadas sobre algum tipo de palhada ou cobertura vegetal morta, tem aumentado em diversas regiões em função de inúmeros benefícios atribuídos à cobertura morta (VELINI e NEGRISOLI, 2000; TOFOLI, 2004). Entre exemplos típicos pode-se mencionar o cultivo mínimo em áreas de reflorestamento com manutenção da serrapilheira sobre o solo; o sistema de produção de cana-crua e, com maior adoção, o plantio direto de culturas anuais (VELINI e NEGRISOLI, 2000).

Segundo Paranhos (1974), o desenvolvimento de estudos e projetos de máquinas para colheita de cana-de-açúcar deveu-se basicamente, a dois fatores: o primeiro, à crescente dificuldade e altos custos da mão-de-obra para o corte manual e, o segundo, ao interesse na obtenção de aumento nos desempenhos das operações de colheita, com seu esperado barateamento.

O atual sistema de colheita mecanizada utiliza máquinas colhedoras de cana picada, também denominadas de combinadas e realizam o corte basal, promovem a eliminação parcial da matéria vegetal e mineral indesejável, por gravidade, decorrente da ação de ventiladores e/ou exaustores. Fracionam os colmos em rebolos de 15 a 40 cm de comprimento em média, que são transferidos para uma unidade de transporte ou transbordo (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

O novo sistema de produção onde a colheita da cana é realizada mecanicamente provoca menor impacto ambiental, com redução da emissão de CO₂, fumaça e fuligem para a atmosfera, menor movimentação do solo por redução do uso de máquinas, aumento e manutenção da sua umidade e da quantidade de matéria orgânica, melhoria das propriedades físicas e químicas do solo, melhor controle de erosão, maior atividade microbiana e controle natural de algumas espécies de plantas infestantes pela palha (MACIEL,

2001; MAGALHÃES e BRAUNBECK, 2008). Além disso, a queima da palha de cana-de-açúcar representa perda de vários nutrientes, sendo os principais, o nitrogênio ($30-60 \text{ kg ha}^{-1}$) e o enxofre ($15-25 \text{ kg ha}^{-1}$).

Considerando-se os 3,5 milhões de hectares de cana onde a colheita é realizada com queima da palha, são perdidos anualmente ao redor de 150 mil toneladas de nitrogênio a cada ano (URQUIAGA et. al., 2009).

A cobertura morta reduz o volume e a velocidade da enxurrada aumentando a infiltração e diminuindo as perdas de água (MEYER et al., 1970). Neste sentido a persistência dos resíduos culturais sobre o solo é fundamental para reduzir a erosão hídrica (ALVES et al., 1995).

Magalhães e Braunbeck (2008) citam que na safra de 1996/1997, cerca de 30% das áreas cultivadas já utilizavam colheita mecânica. No entanto, este percentual aumentou de forma rápida, tendo em vista que 55% da área plantada seja mecanizável, associado ao alto custo da colheita manual, escassez de mão-de-obra e, principalmente, das exigências da Lei Estadual (RIPOLI et al., 1996; VEIGA FILHO, 2002).

Além disso, a colheita de cana crua tem sido viabilizada com a valorização do bagaço de cana, através da política de compra do excedente de energia elétrica produzida com a queima do bagaço e complementada pela palha nas caldeiras das usinas.

No entanto, algumas desvantagens podem ser citadas, como menor brotação da soqueira, aumento da incidência de pragas, principalmente da cigarrinha da cana-de-açúcar e problemas com excesso de umidade no solo (VICTORIA FILHO e CHRISTOFFOLETI, 2004; COSTA et al., 2002).

A quantidade de palha depende de diversas características como, por exemplo, facilidade de despalha do colmo, hábito de crescimento de touceira, uniformidade de altura e tamanho dos ponteiros, produtividade e desenvolvimento das plantas e está relacionada principalmente à variedade de cana utilizada, (MANECHINI, 1997). Na colheita mecânica da cana, são deixados sobre o solo em torno de 5 a 20 toneladas de palha por hectare (OLIVEIRA et al., 1997). Asghar e Kanehiro (1980) e Velini e Negrisoni (2000), citam que essa quantidade pode superar 20 t ha^{-1} .

Segundo Velini e Negrisoni (2000), a adoção deste sistema de colheita na cultura da cana-de-açúcar, resulta em importantes modificações nas técnicas de cultivo,

como o aumento do espaçamento nas entrelinhas e deposição de palhada sobre o solo, influenciando diretamente na ocorrência e manejo de plantas daninhas. A cobertura morta pode atuar como um valioso elemento no controle de plantas daninhas, uma vez que o terreno coberto por resíduos vegetais apresenta infestação bastante inferior àquela que se desenvolveria com o solo descoberto (ALMEIDA, 1992). O resíduo vegetal que permanece na superfície, por ser uma barreira física, reduz a incidência de luz. Neste caso, o banco de sementes é alterado e a dinâmica das plantas invasoras pode ser completamente diferente quando comparado ao sistema convencional (GAZZIERO, 1990).

4.2 Interferência de plantas daninhas

Na cultura da cana-de-açúcar, as plantas daninhas interferem tanto no plantio, como na soqueira. Segundo Lorenzi (1995), a presença de plantas daninhas na lavoura de cana-de-açúcar pode acarretar aumento nos custos de produção em até 30% em cana-soca e de 15 a 25% em cana-planta.

A cana-de-açúcar apesar de ser altamente eficiente na utilização de recursos disponíveis para o seu crescimento e desenvolvimento, é afetada, nas fases iniciais de crescimento, pelas plantas daninhas, que em muitos casos utilizam os mesmos recursos, também de forma eficiente (PROCÓPIO et al., 2004). Dessa forma, o controle de plantas daninhas na lavoura canavieira reveste-se de grande importância em face das grandes extensões de áreas.

Há várias formas de se controlar as plantas daninhas, entretanto, as associações mais comuns são de métodos culturais com os mecânicos e com os químicos (PROCÓPIO et al., 2003, OLIVEIRA et al., 2007).

Os métodos culturais são práticas que visam tornar a cultura da cana mais competitiva em relação às plantas daninhas e englobam a redução de espaçamentos de plantio, cultivos intercalares ou rotação de cultura com soja, amendoim, milho e adubos verdes e, o uso de variedades de alto perfilhamento que sombreiam o solo mais rapidamente (PROCÓPIO et al., 2003).

No controle mecânico utilizam-se arados e grades por ocasião da reforma do canavial e este método é de grande eficiência, dependendo da umidade do solo, da radiação solar e das espécies predominantes na área. A capina manual, outrora utilizada, hoje se restringiu às áreas experimentais. O cultivo mecânico apresenta limitações especialmente por não controlar o mato da entrelinha da cana e, mesmo para o da linha, sua eficiência pode ser grandemente diminuída, dependendo das condições climáticas e das plantas infestantes (OLIVEIRA et al., 2007).

O método químico tem sido o mais utilizado tanto por pequenos, quanto médios e grandes produtores, havendo no mercado herbicidas que são utilizados na pré-emergência ou na pós emergência, com as plantas daninhas em estágios iniciais ou muito desenvolvidas (REMAEH, 2004).

O controle químico baseia-se na utilização de herbicidas que, para proporcionarem bons resultados, devem ser aplicados no estágio de desenvolvimento ideal das plantas daninhas que se quer controlar. Características do ambiente como temperatura, umidade relativa, radiação solar, velocidade do vento e umidade do solo, além do tipo de herbicida utilizado, levando também em consideração a dose utilizada e a adição de adjuvantes, também são fatores relevantes (VIDAL e THEISEN, 1999).

Depois da aplicação de um agrotóxico, através dos diferentes métodos, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações destes processos (SPADOTTO, 2006).

Os herbicidas são ativos em um ou mais locais dentro da planta, agindo sobre proteínas, enzimas ou outras moléculas onde o herbicida se liga e dificulta alguma ação normal da planta (CARVALHO, 2008).

4.3 Tebuthiuron

Dentre os herbicidas comercializados para cana-de-açúcar no Brasil, o tebuthiuron é um herbicida seletivo e registrado com o nome comercial de Combine 500 SC. Deve ser aplicado em pré-emergência das plantas daninhas anuais e em pós-emergência da cana-de-açúcar, desde que esta não interfira na perfeita distribuição do herbicida no solo. O produto possui amplo espectro de controle, sendo eficiente no controle de diversas plantas daninhas de grande importância para a cultura da cana-de-açúcar. As doses variam de 1,6 a 2,4 L ha⁻¹ em função das características físicas do solo e a única aplicação pode manter a cultura no limpo até o fechamento (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005).

O tebuthiuron (N{5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il}-n,n'-dimetiluréia) (Figura 1) é um herbicida pertencente ao grupo químico dos derivados da uréia e, portanto, age pela inibição do fotossistema II. As principais características do ingrediente ativo são a solubilidade em água de 2.500 ml L⁻¹ a 25°C, o peso molecular 228,31, pressão de vapor de 0,27 mPa a 25°C e seu Koc é 80 mg L⁻¹ (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). A degradação é feita principalmente de forma microbiana. As perdas por fotodecomposição e volatilização são insignificantes. Quanto à persistência da dose recomendada no solo, sabe-se que a meia-vida deste herbicida é entre 12-15 meses (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005).

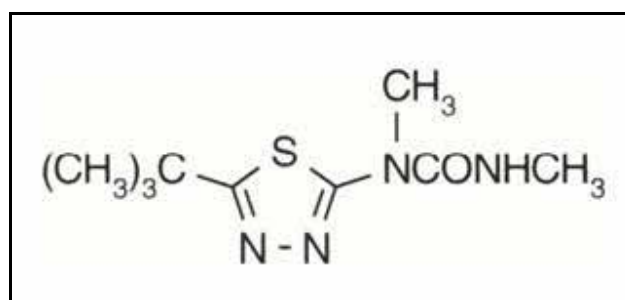


Figura 1. Fórmula estrutural do tebuthiuron.

Apresenta absorção radicular, e uma vez dentro do tecido vegetal é translocado até as membranas dos cloroplastos. A inibição da fotossíntese acontece pela ligação dos herbicidas desse grupo ao sítio de ligação da quinona B (Q_B), na proteína D1 do fotossistema II, o qual se localiza nas membranas dos tilacóides dos cloroplastos, causando,

por consequência, o bloqueio do transporte de elétrons de quinona A (Q_A) para Q_B . Isto paralisa a fixação de CO_2 e a produção de ATP e $NADPH_2$, os quais são elementos essenciais para o crescimento das plantas. A morte das plantas, entretanto, ocorre por causa de processos relacionados a peroxidação de outras moléculas (TOFOLI, 2004).

Lipídios e proteínas são oxidados, resultando em rompimento de membranas, o que faz com que células e organelas desidratem e desintegrem-se rapidamente. A peroxidação dos lipídeos é autocatalítica e se espalha para outros lipídeos de membranas, como as do cloroplasto e de outras estruturas celulares. Estas reações acabam por promover a destruição das membranas e perda de clorofila, resultando no aumento de tamanho e da desorganização dos tilacóides e outras membranas celulares. O processo de peroxidação acontece basicamente pela interrupção do fluxo de elétrons no fotossistema II, o que gera um estado energético tão elevado da clorofila (estado triplet), que sobrecarrega o efeito de atenuação de energia promovido pelos pigmentos carotenóides. O excesso de clorofila triplet pode iniciar o processo de peroxidação de lipídeos através de dois mecanismos: o primeiro é a formação direta de radicais lipídicos nos ácidos graxos insaturados constituintes das membranas. O segundo é que a clorofila triplet pode reagir com o oxigênio para produzir oxigênio singlet. O oxigênio pode então reagir com esses radicais para iniciar o processo de peroxidação que resulta no dano às membranas (TOFOLI, 2004).

4.4 Efeito da cobertura morta sobre as plantas daninhas

A deposição dos resíduos vegetais sobre o solo interfere diretamente sobre a comunidade infestante e esta interferência é atribuída fundamentalmente aos efeitos físicos. Esses efeitos referem-se às alterações nas amplitudes térmica e hídrica do solo (EGLEY e DUKE, 1985) e à filtragem da luz que atinge a palhada (TAYLORSON e BORTHWICH, 1969), afetando a dormência e, conseqüentemente a germinação das plantas daninhas.

A cobertura morta comporta-se como uma camada isolante que se interpõe entre a atmosfera e o solo, interceptando os raios solares e promovendo uma menor

variação da temperatura, ou seja, reduzindo a amplitude térmica das camadas mais superficiais do solo. Segundo Egley e Duke (1985), a amplitude térmica, é um dos componentes do regime térmico que interfere de maneira decisiva na germinação das sementes de um grande número de espécies vegetais.

A exigência de maior ou menor amplitude térmica constitui-se no modo mais eficiente de controlar a profundidade de germinação no solo. Através deste mecanismo, algumas espécies de plantas daninhas conseguem suprimir a germinação quando as reservas são insuficientes para alcançar a superfície (TAYLORSON e BORTHWICH, 1969; EGLEY e DUKE, 1985).

Velini e Negrisoni (2000) relataram que a exigência de maior ou menor amplitude térmica do solo constitui-se no estímulo mais eficiente para germinação das plantas, uma vez que a redução da amplitude térmica proporcionada pelo acúmulo de palha de cana, em quantidades referentes a 7,5 ou 15 t ha⁻¹, contribuiu satisfatoriamente para a redução da incidência de algumas espécies dos gêneros *Brachiaria* e *Panicum*.

O efeito físico da cobertura morta também reduz as chances de sobrevivência das plântulas das invasoras com pequena quantidade de reservas nos diásporos, uma vez que estas reservas não são suficientes para garantir a sobrevivência da plântula no espaço percorrido dentro da cobertura morta até que tenha acesso à luz e inicie o processo fotossintético (PITELLI, 1995). Espécies de plantas daninhas que apresentam grande quantidade de reservas nas sementes, como *Euphorbia heterophylla* e várias espécies do gênero *Ipomoea* passaram a apresentar altas infestações em áreas de colheita mecanizada (MARTINS et al., 1999; VELINI e NEGRISONI, 2000).

Correia e Durigan (2004) estudaram os efeitos da cobertura do solo, com 0, 5, 10 e 15 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar da variedade SP 79 2233, sobre a emergência de seis espécies de plantas daninhas (*Brachiaria decumbens*, *Digitaria horizontalis*, *Sida spinosa*, *Ipomoea grandifolia*, *Ipomoea hederifolia* e *Ipomoea quamoclit*), no qual constatou-se que a cobertura do solo com 5, 10 e 15 t ha⁻¹ de palha de cana inibiu a emergência de plântulas das espécies *B. decumbens* e *S. spinosa*, sendo o mesmo observado para *D. horizontalis* submetida a 10 e 15 t ha⁻¹ de palha. No entanto, para *I. grandifolia* e *I. hederifolia* o número de plantas emergidas não diferiu entre as quantidades de palha. Por outro lado, a presença da cobertura morta com palha de cana incrementou a emergência de plântulas

de *I. quamoclit*. Após a remoção da palha não foram verificados, fluxos expressivos na emergência de plântulas das espécies estudadas.

A cobertura morta de cana-de-açúcar pode também liberar substâncias alelopáticas capazes de inibir a germinação das sementes de algumas espécies presentes no solo (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). Propicia ainda um ambiente favorável ao desenvolvimento de populações de invertebrados que podem interferir no banco de sementes de plantas daninhas do solo (VIDAL e THEISEN, 1999).

Pelos efeitos proporcionados pela cobertura morta, é possível considerar que a composição da flora infestante e a eficiência do seu controle pela palha são influenciadas pela composição, pela periodicidade de produção e pelo tempo de permanência da cobertura morta em uma determinada área (GRAVENA et al., 2004). Portanto, estudos sobre seleção da flora infestante pela palha são importantes, pois permitem identificar espécies com potencial de ocorrência no sistema de colheita de cana crua e estabelecer programas de controle preventivo.

Segundo Correia e Durigan (2004), a palha de cana mantida na superfície do solo pode interferir na dormência, germinação e mortalidade das sementes de plantas daninhas, provocando modificações da comunidade infestante. Essas mudanças, no entanto, são muito específicas e dinâmicas, pois dependem da quantidade de palha e, principalmente, da espécie daninha, que pode ser favorecida ou não pela cobertura morta.

A eficiência dos resíduos da colheita em controlar as plantas daninhas depende da quantidade, da densidade e da uniformidade da distribuição de palha (NEGRISOLI, 2005). As quantidades de resíduos são variáveis, mas é possível afirmar que, com quantidades de resíduos superiores a 15 t ha^{-1} a infestação é rara, sendo que a utilização de herbicidas, não é descartada, mas restringida a focos isolados (ARÉVALO, 1998).

4.5 Dinâmica de herbicidas no solo

4.5.1 Sorção de herbicidas

Os herbicidas são produtos químicos que atuam nas plantas, podendo

afetar reações bioquímicas do metabolismo ou serem degradados, com posterior incorporação dos produtos dessa degradação em substâncias formadas nas plantas (CASTRO, 1997).

Os herbicidas pré-emergentes são também denominados de herbicidas residuais, pois permanecem no solo por algum tempo controlando as plantas, que por ventura entrem em germinação (LORENZI, 2000).

Segundo Luchini (1987) o comportamento de um herbicida no solo é determinado por três fatores principais: estrutura química e propriedades dos compostos; características físicas, químicas e biológicas do solo; e condições ambientais. Os dois principais processos que influenciam o comportamento de um herbicida no solo dizem respeito à degradação dos compostos e adsorção por partículas de solo.

O sistema solo é composto pelas fases sólida ou mineral, líquida e gasosa. Os principais componentes do solo são a água, ar, material mineral e orgânico. A proporção relativa desses componentes afeta o comportamento do solo. As proporções aproximadas dos componentes sólidos, líquido e gasoso, num solo de textura franca, são de 45% de material mineral, 5% de matéria orgânica, 25% do volume total constituído de água e 25% de ar (OLIVEIRA, 2001). Já os herbicidas apresentam algumas características físico-químicas que, juntamente com as condições ambientais e as características físicas, químicas e biológicas do solo, regem o seu comportamento no ambiente. Estas características são diferentes para cada herbicida, mesmo para aqueles pertencentes ao mesmo grupo químico (PROCÓPIO et al., 2003).

O solo é o destino final dos produtos químicos usados na agricultura, sejam eles aplicados diretamente no solo ou aplicados na parte aérea das plantas. Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Exemplos desses processos são retenção, lixiviação, volatilização, fotodegradação, decomposição química e biológica, escoamento superficial e absorção pelas plantas (ROOWELL, 1994).

Diversos processos relacionados à degradação e ao desaparecimento dos herbicidas afetam a persistência destes compostos e limitam a sua disponibilidade para a planta (MEROTO JR e FISCHER, 2004).

Ao atingirem o solo, os produtos podem ser retidos pelos colóides ou permanecer na solução do solo. A retenção refere-se à habilidade do solo de reter uma

molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo. A retenção se constitui basicamente no processo de adsorção, mas também inclui a absorção pelas plantas e a degradação pelos microorganismos (OLIVEIRA, 2001).

Adsorção é um processo de acumulação na interface, diferente de absorção que é a passagem através de uma interface. Nos solos, superfícies de argila e matéria orgânica, são as interfaces entre a superfície sólida do solo e as fases gasosa e líquida do solo. Através de troca de cátions e forças físicas, os herbicidas podem ser concentrados na superfície adsorvida e ser removido para a solução do solo que é o estado que a planta consegue absorver. Na prática, a adsorção é medida pelo desaparecimento da molécula contida na solução, porque há dificuldade em medir diretamente a concentração na superfície do solo (HARPER, 1994).

Adsorção, em geral, é o termo utilizado para descrever o processo reversível, envolvendo a atração e retenção de uma substância química na superfície de partículas do solo por período de tempo que depende da afinidade entre ambas. Segundo Gomes et al. (2009), a adsorção de compostos não ionizáveis, como o tebuthiuron, está relacionada principalmente com o teor de matéria orgânica dos solos, mais do que qualquer outra propriedade. Nos processos de adsorção, que envolvem a matéria orgânica, não só seu teor, mas também sua superfície específica são parâmetros determinantes e variam nos solos, normalmente, sendo maiores em solos argilosos e menores em solos arenosos; este pode ser um dos motivos pelos quais o tebuthiuron se desloca mais facilmente em solos mais arenosos onde se observa também, com freqüência, valores mais elevados de condutividade hidráulica (K).

A diferença entre adsorção (fenômeno de superfície), precipitação (fenômeno químico de acúmulo de partículas sólidas) e absorção pelos colóides do solo e organismos é difícil. Com isso, tem sido muito utilizado o termo sorção para descrever esses processos (KOSKINEN e HARPER, 1990). Portanto, sorção refere-se ao processo geral, sem diferir os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. Sorção de herbicidas pode ser física ou química. Física é resultado de interações de forças de Van Der Waals entre a molécula neutra e a superfície do colóide do solo. Sorção química é resultado de interações do herbicida com o colóide do solo, ou seja, interações entre cargas opostas - adsorvente e adsorvida (HARPER, 1994).

Sorção de alguns herbicidas promove longo período de controle de plantas daninhas e previne ainda de lixiviação do herbicida. O maior fator que influencia o controle de sorção de herbicida no solo é a composição do solo. A capacidade de sorção de um solo é que determina na maioria das vezes a eficácia do herbicida (HARPER, 1994). Alguns dos componentes mais importantes do solo que influenciam o processo de sorção incluem a textura de solo, o teor de argila e o de matéria orgânica (HARPER, 1994). Em alguns casos o alto teor de argila e matéria orgânica conduz ao aumento da sorção, reduzindo o potencial de biodegradação, volatilização e controle de plantas daninhas.

Luchini (1987) estudou a sorção e mobilidade de diferentes agrotóxicos, associados a propriedades físicas e químicas em sete solos brasileiros e observou que quanto maior a porcentagem de matéria orgânica e argila, maior foi o coeficiente de adsorção.

Dessorção é simplesmente o inverso da sorção: movimento da superfície do solo para a solução do solo. O “estoque” de herbicida é dissipado para a solução do solo. Dessorção de um herbicida de uma superfície de solo é estimulado pela remoção do herbicida para a solução do solo, pelas raízes da planta, ou por outro material orgânico que extraia o herbicida da solução do solo (HARPER, 1994).

Diversos estudos realizados com o herbicida tebuthiuron têm dado ênfase à influência de alguns parâmetros de solo em sua mobilidade, tais como pH, CTC e matéria orgânica, visando à compreensão de seu comportamento no solo; no entanto, outros parâmetros de solo podem e devem interferir nesse processo de deslocamento no perfil, uma vez que o tebuthiuron é quimicamente neutro e, por isso mesmo, sem qualquer interação iônica com o solo. Entre esses parâmetros, destaca-se o baixo teor de argila, além do baixo teor de matéria orgânica e da baixa CTC, já citados anteriormente, os quais interferem na mobilidade (KOSKINEN et al., 1996) e que, certamente, contribuem para que ela seja elevada para o tebuthiuron.

A persistência indica o período no qual um herbicida permanece biologicamente ativo no solo, tendo grande importância prática na determinação do seu desempenho. A persistência ou bioatividade de um herbicida depende da natureza química, da formulação, da dose aplicada do produto, das características do solo e dos fatores climáticos.

Por isso, dados de persistência obtidos em uma dada região nem sempre podem ser generalizados (BLANCO e OLIVEIRA, 1987).

4.5.2 Interação herbicida – solo

A estrutura química de um composto determina o comportamento e o destino do herbicida no solo. A natureza química de cada herbicida, por sua vez, é função da sua estrutura molecular, ionização da molécula, solubilidade em água, lipossolubilidade, polarização e volatilização da molécula. Por outro lado, diversos fatores externos podem desempenhar papel importante nas interações herbicida-solo, como textura, estrutura, conteúdo e natureza dos colóides, índice de pH, temperatura, umidade e outros (BLANCO, 1979).

Como a aplicação de herbicidas residuais em cana-de-açúcar ocorre durante praticamente o ano todo, a pulverização desses produtos pode ocorrer tanto em solos secos como com boa disponibilidade hídrica. As características que permitem os herbicidas serem aplicados em períodos secos sem perda de eficácia ou no período chuvoso sem haver lixiviação do produto para fora da região de germinação do banco de sementes devem ser criteriosamente observadas para a seleção de herbicidas adequados para o sucesso no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (CHRISTOFFOLETI e LOPEZ-OVEJERO, 2005). Ainda segundo estes autores, os herbicidas de alta solubilidade em água, baixos Kow e Koc podem ser recomendados para aplicação na cultura da cana-de-açúcar em épocas secas. Dentre os herbicidas que apresentam estas características, pode-se citar: o amicarbazone, imazapic, imazapyr, isoxaflutole e tebuthiuron.

Dentre as características físico-químicas do herbicida consideram-se vários índices, entre eles o índice Kow, que mede a afinidade do produto pelas substâncias lipofílicas (oleosas) e pela água, o índice Kd que mede a distribuição relativa do herbicida entre os colóides do solo e o solvente, geralmente representado pela água, o índice Koc que é derivado do Kd, porém leva em consideração principalmente o teor de matéria orgânica no solo (PRADO, 2009).

Na prática, em geral, quanto menor o valor de K_{ow} mais solúvel em água é o herbicida (maior solubilidade - S), nessas condições o movimento dos herbicidas nos solos é facilitado, reduzindo as interações adsorptivas deste herbicida e portanto menor é a adsorção, o que gera menores índices K_{oc} , significando portanto, maior taxa de adsorção do herbicida pela matéria orgânica (PRADO, 2009).

No solo os herbicidas são distribuídos entre as fases sólida, líquida e gasosa. Esta distribuição com as fases são normalmente descritas pelos coeficientes de distribuição (K_{sa} , coeficiente solo-ar, K_{wa} coeficiente água-ar, K_d coeficiente de sorção), embora eles sejam importante para reconhecer que um verdadeiro equilíbrio termodinâmico raramente existe no solo. O mais importante destes coeficientes é o coeficiente de sorção, K_d , porque a concentração da maioria dos herbicidas na água do solo controla a atividade biológica e mobilidade do produto no solo. O K_d é definido pela concentração de pesticida adsorvido pelas partículas de solo dividido pela concentração na solução em equilíbrio, assim, quanto maior for os valores de K_d maior será a sorção química (RILEY e EAGLE, 1990).

Segundo Wagenet e Rao (1990), o coeficiente de partição (K_d) para um determinado pesticida, quando normalizado para o teor de carbono orgânico do solo, seria essencialmente independente do tipo de solo. Quanto mais hidrofóbico uma molécula maior será sua tendência de partição da água para a fase orgânica. Quando a ligação hidrofóbica é o principal responsável pela adsorção de determinada molécula orgânica, os valores de K_{oc} serão bem constantes entre diferentes solos.

O movimento descendente dos herbicidas através do perfil do solo, através do movimento da água é chamado de lixiviação e está relacionada principalmente com moléculas de alta solubilidade e baixo K_{ow} . Desta forma, a sorção é o processo que mais influi na lixiviação. O ideal para um herbicida de solo sob o ponto de vista agrônômico é que a lixiviação de um herbicida no perfil do solo seja suficiente para atingir o banco de sementes de plantas daninhas, onde ocorre à germinação e emergência das plantas daninhas (normalmente os 5 cm superficiais do perfil do solo). A lixiviação excessiva pode levar o herbicida para fora da região das sementes ativas de plantas daninhas significando indisponibilidade do produto para o manejo de plantas daninhas, ou até contaminação em profundidade do ambiente.

A solubilidade em água dos herbicidas é somente um indicador de sua lixivabilidade. Herbicidas que são solúveis em água e permanecem dissolvidos na solução do

solo são prontamente sujeitos a lixiviação. Dois fatores nos solos que indiretamente influenciam a lixiviação dos herbicidas são o pH do solo e colóides do solo (inorgânicos e orgânicos). O efeito do pH na lixiviação das moléculas dos herbicidas repousa primariamente na sua influencia sobre a adsorção de tais moléculas aos colóides do solo, e sobre as reações químicas entre as moléculas de herbicidas e vários constituintes do solo. A influência dos colóides do solo na lixiviação das moléculas dos herbicidas é primariamente sobre a adsorção dessas moléculas. Aumentos no conteúdo dos colóides do solo resultará no aumento de adsorção das moléculas dos herbicidas acompanhado de decréscimo de lixiviação (BLANCO, 1979).

Simulação de aplicação dos herbicidas atrazine, diuron e tebuthiuron, realizada por Pessoa et al. (1999) e Matallo et al. (2003) em áreas de recarga do Aquífero Guarani, revelou que todos os herbicidas se deslocam mais no perfil do Neossolo Quartzarênico Órtico do que no Latossolo Vermelho Psamítico, com destaque para o tebuthiuron, que atingiu 9,43 m num período simulado de quatro anos (MONQUERO et al., 2008).

O conteúdo de matéria orgânica no solo, material húmico, é o primeiro fator que influencia a sorção de muitos herbicidas como 2,4 D, chlorsulfuron, picloram, linuron e metribuzin (HARPER, 1994).

A elevada capacidade da matéria orgânica em sorver herbicidas afeta a atividade biológica e a mobilidade destes compostos no solo. A sorção exerce papel determinante na atividade e, conseqüentemente, na eficácia de controle das plantas daninhas por herbicidas residuais (WILLIAN et al., 1997).

4.6 Dinâmica de herbicidas residuais sobre a cobertura morta

Existem controvérsias em relação à influencia da cobertura morta na eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência. Enquanto alguns pesquisadores defendem a hipótese de que em sistemas de cultivo sobre a palha pode-se reduzir ou até mesmo eliminar a aplicação de herbicidas de pré-emergência, pelo efeito físico e ou alelopático da cobertura, outros defendem a necessidade de aumento na dose, pelo fato de

parte do produto ficar retida na palha, não atingindo o solo. Para exercerem sua atividade sobre as plantas infetantes, os herbicidas residuais precisam ser introduzidos diretamente no solo, o que se dá através do carreamento pela chuva, em função da solubilidade do produto. Se houver chuva logo após a aplicação, a eficiência do herbicida residual aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar será dependente da quantidade lixiviada nessa camada de palha formada (COSTA, 2001).

A palha é apenas uma das barreiras para o uso de herbicidas com ação exclusiva ou preferencial no solo. O acréscimo do teor superficial de matéria orgânica no solo, menos evidente em cana-crua do que em plantio direto em função da movimentação mínima no momento da colheita mecanizada associada ao preparo e sulcamento quando da reimplantação da cultura, propicia a adsorção dos herbicidas limitando a sua eficiência (TOFOLI, 2004).

Embora o solo esteja coberto com uma camada de palha, sabe-se que determinadas espécies de plantas daninhas, ao germinarem, vão vencer essa barreira física e vão se estabelecer no canavial, o que pode ser resultado do fato de alguns herbicidas serem mais retidos pela cobertura morta (ROSSI, 2004b), e conseqüentemente terem sua eficácia reduzida.

Perim et al. (2007a) verificaram a eficácia do amicarbazone no controle de plantas daninhas em diferentes situações de aplicação sobre o solo, com e sem palha, observando uma excelente eficácia do herbicida no controle de *I. grandifolia*, *B. decumbens*, *M. cissoides* e *E. heterophylla*, não ocorrendo interferência pela presença ou não da palha sobre o solo e, desta forma demonstrando ser uma excelente alternativa para o controle de plantas daninhas da cultura da cana-de-açúcar.

Em outro estudo Perim et al. (2007b) avaliaram o efeito do contato de fragmentos de palha de cana-de-açúcar impregnadas com amicarbazone, sobre as espécies *I. grandifolia*, *B. decumbens*, e *M. cissoides*. Os fragmentos de palha eram fixados na posição horizontal forçando o contato com as plântulas durante o processo de crescimento. Como resultado, observaram controle das plantas estudadas, sendo que nos tratamentos onde o amicarbazone foi aplicado na palha úmida e na qual havia simulação diária de orvalho, ocorreu uma melhor liberação do produto.

Marin et al. (1978) relataram que a interação dos herbicidas, aplicados em pré-emergência, sobre resíduos culturais é importante no plantio direto, uma vez que 60 % ou mais da superfície do solo pode estar coberta pela palhada. Neste sentido, alguns estudos têm sido conduzidos sobre a interação entre herbicidas e coberturas mortas, com o intuito de se compreender os processos de adsorção, desorção, escoamento, volatilização e controle de plantas daninhas.

Vários autores têm citado que os resíduos culturais formam uma densa camada que recobre grande parte da superfície do solo, retendo os herbicidas aplicados. Da mesma forma Voll et al. (1980), relataram que os resíduos culturais e a vegetação dessecada, que permanecem sobre o solo, podem interceptar em grande parte os herbicidas residuais, reduzindo sua eficiência (NEGRISOLI, 2005).

Os restos culturais muitas vezes apresentam maior capacidade de adsorção que o solo. Contudo, a adsorção no material residual decresce com o aumento da polaridade do herbicida (DAO, 1991; REDDY et al., 1995; LOCKE e BRYSON, 1997). Além disso, o grau de decomposição da palhada em relação ao período de aplicação do herbicida pode influenciar na retenção do produto. Pesquisas de Dao (1991) e Reddy et al. (1995), que trabalharam respectivamente com metribuzin e chlorimuron-ethyl em plantio direto, foi verificado que o aumento da adsorção desses herbicidas encontrava-se diretamente relacionado com a decomposição da cobertura morta.

Tofoli (2004) avaliando a interceptação do herbicida tebuthiuron ($2,4 \text{ L ha}^{-1}$) no momento da aplicação sobre volume crescente de palha (0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15 e 20 t ha^{-1}), observou que a interceptação do produto foi diretamente proporcional ao aumento da quantidade de palha, demonstrando a ocorrência de prejuízos na quantidade do produto que a transpõe no momento da aplicação. No mesmo estudo foi avaliada a lixiviação do herbicida em 5, 10 e 15 t ha^{-1} de palha, quando simulou-se o equivalente a 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 35,0; 50,0 e 65,0 mm de chuva, um dia após a aplicação do herbicida e verificou-se que mesmo com a chuva, quanto maior a quantidade de palha menor é a quantidade total extraída do herbicida.

Sigua et al. (1993) observaram que nos resíduos frescos, a lixiviação de atrazine foi reduzida em 39% quando comparado com resíduos secos de plantas submetidas à irrigação de $9,0 \text{ mm h}^{-1}$. Embora os pesquisadores não tenham certeza de qual o mecanismo

responsável pela redução da lixiviação do herbicida nos resíduos frescos, os mesmos sugerem que o aumento da adsorção deve-se a maior hidrofobicidade dos resíduos frescos em relação à palhada.

Costa et al. (2004) estudaram a dinâmica de transposição de herbicida (através de um traçante) em palha de aveia preta utilizando diferentes pontas de pulverização e verificaram que todos os modelos de pontas utilizados mostraram-se similares quanto a transposição da palha pelo traçador. As porcentagens médias de transposição observadas foram de 43,0; 18,8; 3,7; 0,8; 0,2; 0,0 e 0,0% para as quantidades de 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 t ha⁻¹ de palha, respectivamente.

Também Velini e Negrisoni (2000) observaram através da aplicação de um corante utilizado como traçante e simulando o efeito do herbicida, que a interceptação da calda de pulverização é de 74,5% para 1 t ha⁻¹ de palha sobre o solo, já com 10 e 15 t ha⁻¹ as porcentagens de interceptação da calda pela palha são de 99,4 e 99,5%, respectivamente. Desta forma fica evidente que o herbicida é praticamente todo interceptado pela palhada quando aplicado nas condições em que normalmente são encontradas as áreas de cana-crua.

Estudando a dinâmica do herbicida clomazone aplicado sobre cobertura de trigo, Mills et al. (1989) observaram que mais de 40% do herbicida não atingiu a superfície do solo, sendo interceptado pela palhada e/ou volatilizado. Os mesmos autores observaram ainda que a dissipação de clomazone foi mais rápida em sistema de plantio direto do que em plantio convencional.

Cavenaghi et al. (2002) estudaram a interceptação do sulfentrazone nas doses de 1,2 e 1,6 L ha⁻¹ em palha de cana-de-açúcar e aveia e observaram que praticamente todo o produto aplicado foi retido por quantidades de palha superiores a 4 t ha⁻¹. Tofoli et al. (2002) avaliando a dinâmica de atrazine (5 L ha⁻¹), também em palhada de cana-de-açúcar e aveia, observaram uma interceptação de 85% do produto quando aplicado sobre quantidades de palha superiores a 6 t ha⁻¹.

Velini et al. (2004), trabalhando com os herbicidas hexazinona + diuron, observaram uma grande interceptação pela palha de cana-de-açúcar no momento da aplicação, atingindo valores acima de 95% para os dois ingredientes ativos para quantidades de palha superiores a 7,5 t ha⁻¹. Também Rossi et al. (2004a), encontraram valores de interceptação do herbicida metribuzin próximos a 95% para a quantidade de 7,5 t ha⁻¹.

Negrisola et al. (2002) avaliaram a dinâmica de diuron em palha de cana-de-açúcar e observaram uma grande redução na transposição do produto com quantidades de palha superiores a 2 t ha^{-1} e que a transposição foi nula a partir de quantidades de palha superiores a 15 t ha^{-1} .

Segundo Rodrigues (1993), a capacidade de um herbicida residual em atingir o solo no sistema de plantio direto, não depende apenas da solubilidade e volatilidade do produto. Fatores como a quantidade e origem da cobertura morta, quantidade e época da primeira irrigação após a aplicação, bem como as irrigações subseqüentes e as condições climáticas prevalentes durante e após a aplicação, como o período sem chuva, também influenciam no comportamento desses herbicidas no solo.

Rodrigues et al. (2000a), observaram que o atrazine foi fortemente retido pela folhagem verde, mesmo após irrigação de 20 mm, realizada 24 horas após a aplicação, na condição desseccantes + residuais. Já os herbicidas metolachlor e alachlor apresentaram resultados contrários. Os autores observaram que antes da irrigação todos os herbicidas aplicados foram interceptados pela cobertura morta, mas após a irrigação, o atrazine e o sulfentrazone ultrapassaram a camada de palha com recuperação de 90%. Observaram ainda, que os herbicidas mais lixiviáveis ficaram mais retidos na palha quando em mistura com os menos lixiviáveis.

Avaliando a dinâmica de atrazine (5 L ha^{-1}) em palhada de aveia e cana-de-açúcar, Tofoli et al. (2002) observaram que apesar de uma grande interceptação do produto pela palha, o atrazine foi mais facilmente lixiviado da palha de cana-de-açúcar em relação à de aveia, quando submetido a uma chuva de 65 mm um dia após a aplicação do produto, atingindo valores acima de 90%.

Estudando a dinâmica do herbicida metribuzin ($1960 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar (5; 10; 15 e 20 t ha^{-1}), Rossi et al. (2004a) verificaram que 99% do produto foi extraído da palha na quantidade de 20 t ha^{-1} , quando foi simulada uma chuva de 30 mm. Para as quantidades de palha de 5; 10 e 15 t ha^{-1} , o mesmo valor de extração foi alcançado com 22,0; 21,5 e 24,0 mm de chuva, respectivamente. Rossi et al. (2004b), avaliando a eficácia do metribuzin associado à palha de cana-de-açúcar no controle de quatro espécies de plantas daninhas (*B. plantaginea*, *I. grandifolia*, *E. heterophylla*

e *S. rhombifolia*), observaram que o metribuzin promoveu um excelente controle das plantas daninhas mesmo sem a ocorrência de chuvas após a aplicação.

Rodrigues et al. (2000b), estudando a influência da cobertura morta na retenção do imazaquin, em plantio direto, aplicou doses de 75, 150 e 300 g ha⁻¹ sobre 7 e 14 t ha⁻¹ de resíduos de aveia preta e em solo sem cobertura. Amostras de palha e solo foram coletadas imediatamente e 24 horas após a aplicação de imazaquin, depois o experimento foi irrigado e novas amostras foram coletadas para bioensaios (solo) e análises cromatográficas (palha) e observaram então que, apesar da grande interceptação do produto pela cobertura morta em ambas as quantidades, após a irrigação praticamente todo o herbicida foi lixiviado da palha para o solo. Ainda, Rodrigues et al. (2000b) avaliando em plantio direto, o comportamento das misturas de imazaquin com pendimethalin e sulfentrazone + metribuzin, quando submetidas a uma lâmina de irrigação de 48,3 mm, 24 horas após aplicação, observaram que praticamente todo o imazaquin e o sulfentrazone foram lixiviados da palha para o solo, enquanto que o pendimethalin ficou praticamente todo retido na palhada. Isto pode ser explicado pela solubilidade dos herbicidas.

Cavenaghi et al. (2002) avaliando o efeito de diferentes quantidades de chuva, um dia após a aplicação de sulfentrazone, sobre as quantidades de 6 e 10 t ha⁻¹ de palha de aveia e cana-de-açúcar, respectivamente, relataram que a lixiviação do sulfentrazone da palhada de aveia atingiu 94% enquanto que para a cana-de-açúcar foi de apenas 67%, para a quantidade máxima de chuva (65 mm) em ambos os casos.

Segundo Negrisolí et al. (2004) a aplicação de sulfentrazone sobre a palha de cana promoveu um excelente controle (100% aos 28 dias após a aplicação) das espécies *C. rotundus* e *I. grandifolia*, quando ocorreu uma chuva de 20 mm um dia após a aplicação. A ocorrência de uma chuva de 20 mm aos 55 dias também promoveu um bom controle o que demonstra a permanência do produto na palha.

Gravena et al. (2004), estudando os efeitos da palha de cana-de-açúcar resultante da colheita sem queima e da mistura dos herbicidas trifloxysulfuron sodium + ametrina, na emergência e no acúmulo de biomassa seca de nove espécies de plantas daninhas, constatou que a presença de palha sobre o solo suprimiu as densidades das populações de *B. plantaginea*, *D. horizontalis*, *P. maximum*, *S. glaziovii* e *A. hybridus* a níveis de infestação considerados satisfatórios de controle. A palhada também reduziu as populações de *S.*

obtusifolia, *I. hederifolia*, *I. grandifolia* e *I. nil*, porém em níveis insatisfatórios de controle. A mistura de herbicidas nas doses estudadas controlou todas as espécies de plantas daninhas avaliadas. Na presença da palha, o controle das plantas de *S. obtusifolia*, *I. nil*, *I. hederifolia* e *I. grandifolia* somente foi satisfatório quando foi aplicada a mistura de herbicidas. Para o controle de *P. maximum*, houve vantagem na integração dos dois métodos de controle, em relação à aplicação isolada da menor quantidade de palha estudada ou à aplicação da mistura de herbicidas.

Costa et al. (2004) estudou a absorção dos herbicidas, imazapic, metribuzin e trifloxissulfuron sodium + ametrine diretamente da palha de cana-de-açúcar, sem a ocorrência de chuvas após a aplicação, no controle de quatro espécies de plantas daninhas (*B. plantaginea*, *B. decumbens*, *I. grandifolia* e *E. heterophylla*). Observaram que os herbicidas metribuzin e trifloxissulfuron + ametrina foram absorvidos diretamente da palha pelas plantas daninhas, sem a necessidade de ocorrência de chuvas após a aplicação e promovendo um excelente controle das espécies testadas.

Avaliando a eficiência da mistura dos herbicidas diuron + hexazinona (0,936 + 0,264 e 1,404 + 0,396 kg ha⁻¹) no controle de *I. grandifolia*, *I. hederifolia*, *E. heterophylla* e *D. horizontalis* e do herbicida sulfentrazone (0,6; 0,7 e 0,8 kg ha⁻¹) no controle de *C. rotundus* em vasos com cobertura de palha de cana-de-açúcar, nas quantidades de 0; 5; 10 e 15 t ha⁻¹, com chuvas 24 h após a aplicação e retirada da palha da superfície do solo 24 h após as chuvas, Medeiros e Christoffoleti (2002) relataram que a transposição dos herbicidas estudados, através da palha de cana-de-açúcar, é aumentada com a ocorrência de chuvas a partir de 10 mm, em um período de 24 h após a aplicação dos herbicidas.

Velini et al. (2004a), estudaram a dinâmica dos herbicidas hexazinona + diuron em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar, verificaram que os 20 mm iniciais de chuva são os mais importantes em termos de carregamento dos herbicidas a partir da palhada. As precipitações totais de 100 mm, realizadas aos 0, 7, 14 e 28 dias após aplicação, demonstrou um potencial de carregar 81 a 41% da hexazinona e 78 a 49% do diuron aplicado sobre a palha. Velini et al. (2004b) com o objetivo de avaliar os efeitos da palha de cana sobre a eficácia dos herbicidas hexazinona + diuron aplicado em diferentes condições no controle de *B. plantaginea*, *B. decumbens*, *I. grandifolia*, *E. heterophylla* e *S. rhombifolia*, verificaram que o produto não foi absorvido diretamente da palha pela passagem

das plantas daninhas, no entanto a ocorrência de chuva aos 14 dias após a aplicação proporcionou controle superior a de 90% das plantas daninhas testadas.

Avaliando a dinâmica do herbicida diuron em palha de cana-de-açúcar com a ocorrência de uma chuva após a aplicação, causaram aumentos significativos na transposição da palha pelo produto, podendo atingir 65% de transposição para uma chuva de 50 mm. (NEGRISOLI et al. 2002a).

Cavenaghi et al. (2006a) e Cavenaghi et al. (2006b) avaliando a transposição dos herbicidas amicarbazone e imazapic, pela palha de cana-de-açúcar, observaram que quantidades superiores a 5 t.ha⁻¹ de palha de cana foram suficientes para interceptar todo o produto aplicado. Segundo Cavenaghi et al. (2006a), o herbicida amicarbazone apresentou lixiviação da palha para o solo a partir de pequenas quantidades de chuva (2,5 mm). Para o herbicida imazapic, Cavenaghi et al. (2006b), observaram reduções importantes na lixiviação do produto para o solo em quantidades maiores de palha, sendo esta de 90, 84 e 72%, para as quantidades de palha de 5, 10 e 20 t.ha⁻¹, respectivamente.

Segundo Negrisoli et al. (2009) a palha pode alterar a dinâmica do herbicida oxyfluorfen no controle de plantas daninhas no sistema de cana crua, podendo ser observado no estudo em que foram avaliadas as espécies de *B. decumbens*, *I. grandifolia*, *I. quamoclit* e *M. cissoides* em diferentes posicionamentos do herbicida e condições antes e após a aplicação. Como resultado, observaram que este ocorreu quando se aplicou oxyfluorfen em tratamentos com a presença de palha em cobertura. Negrisoli et al. (2007) também observaram que o herbicida tebuthiuron quando atingiu o solo através de uma simulação de precipitação após a aplicação, apresentou índices elevados de controle de *I. grandifolia*, *B. plantaginea* e *B. decumbens*, quando comparado a aplicação do tebuthiuron diretamente sobre a palha da cana-de-açúcar sem simulação de precipitação.

Tofoli (2004), observou para o herbicida tebuthiuron aplicado sobre 10 t.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, que quantidade total do produto lixiviado da palha com simulação acumulada de 65 mm de chuva nos diferentes períodos de permanência sem ocorrência de chuvas foram: 77,55; 62,15; 48,08; 31,82 e 26,78% para os períodos de 0, 1, 7, 14 e 28 DAA, respectivamente.

Também a mistura formulada dos herbicidas hexazinone e diuron, mostraram-se dependentes do período de permanência sobre a palha de cana-de-açúcar antes

da ocorrência das primeiras chuvas. Corrêa (2006) estudando os períodos de 0, 1, 7, 14 e 28 dias sem chuvas, observou respectivamente a lixiviação de 79, 68, 60, 68 e 45% para hexazinone, e 74, 57, 60, 75 e 52% para diuron. Avaliando os mesmos períodos, Rossi (2004), verificou para o herbicida metribuzim aplicado sobre 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, a lixiviação de 92, 81, 38, 24 e 16%.

Godoy et al. (2006), avaliando a eficácia do herbicida metribuzim, aplicado sobre a palha de milho (6 t ha⁻¹) e submetidos a diferentes períodos sem ocorrência de chuvas, verificaram um bom nível de controle de *I. grandifolia* e *S. rhombifolia* até aos 14 dias sem ocorrência de chuvas após a aplicação. Quando as chuvas ocorreram aos 21 e 28 dias após a aplicação observou-se uma baixa eficácia do herbicida no controle destas espécies. Assim, para alguns produtos verifica-se que a permanência sobre a palha por longos períodos sem chuvas, implica em reduções nas quantidades do herbicida carregado ao solo pela primeira chuva.

Para os herbicidas tebuthiuron, metribuzim, hexazinone + diuron e imazapic, alguns trabalhos realizados simulando-se a condição de aplicação na colhedora, aplicando-se o herbicida sobre o solo e em seguida cobrindo com palha, apresentaram níveis de eficácia, em geral, iguais ou superiores aos tratamentos convencionais sobre a palha ou em solo nu (NEGRISOLI, 2005; ROSSI et al., 2006; CORRÊA, 2006; CORRÊA et al., 2006a; CORRÊA et al., 2006b). A aplicação de herbicidas residuais em áreas de cana-crua é um processo bastante complexo, que envolve diversos fatores. Assim, existe a necessidade de se buscar novas tecnologias de uso que permitam obter um melhor desempenho no controle das plantas daninhas reduzindo ao mínimo as perdas em produtividade de maneira econômica e operacionalmente viáveis.

4.7 Métodos de extração

A análise de agrotóxicos em amostras complexas como o solo e a água, requer, geralmente, a preparação dessas amostras a fim de que sejam analisadas pelas diversas técnicas existentes. Etapas de extração, pré-concentração e *clean-up*, são necessárias para a identificação e quantificação dos ingredientes ativos dos agrotóxicos.

McDonald et al. (1999) empregaram a extração sólido-líquido (ESL) para a análise de agrotóxicos em solos por cromatografia gasosa. Embora eficiente, essa técnica apresentou algumas desvantagens como o grande consumo de solventes e a necessidade de etapas de *clean-up*. Nos trabalhos de Pinto e Jardim (2000) e Hamada e Wintersteiger (2002) o método de extração em fase-sólida (EFS) para extração e pré-concentração de triazinas em águas foi utilizado. Este método tem sido amplamente empregado e substitui os tradicionais como, por exemplo, a extração líquido-líquido. A técnica de EFS pode reduzir a manipulação da amostra e o consumo de solventes, entretanto apresenta desvantagens como o descarte do cartucho após cada análise.

Brondi e Lanças (2005) analisaram resíduos de pesticidas em fontes de águas de abastecimento empregando três técnicas de extração. Extração líquido-líquido (ELL), utilizando diclorometano como solvente extrator; extração em fase sólida (EFS), utilizando C₁₈ como suporte sólido e acetonitrila como solvente para a eluição dos analitos; extração com fluido supercrítico, utilizando C₁₈ como suporte sólido e CO₂ no estado supercrítico como extrator. Os melhores resultados foram encontrados para a ELL e EFS. No entanto, a ELL apresentou grande consumo de solventes e o procedimento é demorado e de difícil automação.

A microextração em fase-sólida (MEFS) é uma técnica que permite extrair e pré-concentrar simultaneamente o analito em amostras de águas, solos e sedimentos, eliminando algumas desvantagens de técnicas convencionais como extração em fase-sólida e extração líquido-líquido (ZAMBONIN e PALMISANO, 2000).

Kamatsu e Vaz (2004), otimizaram a técnica de microextração em fase sólida para análise de triazinas, piretróides, organoclorados e dinitroanilina em amostras de águas. Foram avaliadas algumas variáveis tais como: modo de extração, “headspace” ou imersão direta; tipo de fibra; pH; velocidade de agitação; concentração iônica; temperatura; volume da amostra e tempo de extração. A MEFS difere das outras técnicas de extração para amostras aquosas pelo menor tempo de análise e pela não utilização de solventes, minimizando a geração de descartes e a exposição ocupacional. É uma técnica simples, rápida e de fácil manuseio, além de apresentar a vantagem da utilização de pequena quantidade de amostra, podendo ser aplicada em diversas áreas.

Uma outra técnica utilizada na extração de herbicidas e seus metabólitos de matrizes sólidas é a extração por soxhlet, a qual requer grandes volumes de

solventes e tempo. Nos últimos anos, algumas técnicas têm sido desenvolvidas como extração por água subcrítica, extração assistida por microondas e extração por líquido pressurizado (DAGNAC et al., 2005).

O método ELL-PBT consiste na adição de solventes ou misturas de solventes miscíveis com a água às amostras. Em seguida, estas são resfriadas até temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitindo, assim, a separação da fase orgânica da fase aquosa. Nesta temperatura, o solvente orgânico mantém-se líquido na fração superior (temperatura de fusão menor que $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a água solidifica, permanecendo na parte inferior. A fase orgânica é passada por um filtro com sulfato de sódio anidro no intuito de eliminar a água do solvente orgânico para posterior análise em cromatógrafo a gás (VIEIRA, 2005; VIEIRA et al., 2007).

4.8 Métodos de análise

Souza et al. (2008), com o objetivo de avaliar, em condições de campo, a movimentação vertical do herbicida tebuthiuron em solo, utilizou um lisímetro de drenagem modificado de 2 m de diâmetro e 3 m de profundidade, as amostras foram submetidas à Análise Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e constataram que no período de 180 dias, 70% do produto aplicado fica retido a menos de 30 cm de profundidade e/ou é degradado por meio de fatores, principalmente, bióticos do ambiente.

Ferracini et al. (2005), descrevem um método analítico baseado em extração líquido-líquido seguida de CLAE, para a determinação simultânea de hexazinone e tebutiuron em amostras de água. A extração líquido-líquido apresenta vantagens sobre a extração em fase sólida em relação ao custo, facilidade de obtenção do solvente e, principalmente, quanto à simplicidade, uma vez que utiliza materiais facilmente encontrados em laboratório.

Gomes et al. (2006), avaliaram o movimento do herbicida tebuthiuron em dois solos distintos, representativos da área de recarga do aquífero Guarani no Brasil através de colunas de solo (5 para cada solo com 15 cm de diâmetro e 55 cm de comprimento). As análises foram efetuadas com um cromatógrafo líquido Shimadzu mod. LC 2010 com duas bombas LC - 10AD, detector UV operando a 254 nm e injetor automático (SIL 10A) num

volume de injeção de 30 mL, e constataram que seu o potencial de lixiviação do tebuthiuron no Neossolo Quartzarênico é cerca de 6,7 vezes maior em relação ao Latossolo Vermelho Distrófico.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Local

As amostras de solo foram coletadas nos dias 11/07, 12/07 e 10/10 de 2007, em 49 locais diferentes de produção comercial de cana-de-açúcar (Tabela 1), pertencentes ao Grupo Cosan – Unidade Barra, que receberam a aplicação do herbicida tebuthiuron (Combine 500 SC), na safra 2005/06 e 2006/07.

As análises granulométricas e químicas das amostras de solo foram realizadas no Departamento de Solos da FCA/UNESP - Botucatu (Tabela 2 e 3).

A parte analítica do presente trabalho foi realizado no Laboratório de Matologia e no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NuPAM), pertencentes ao Departamento de produção Vegetal da Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA) – Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Campus de Botucatu/SP, no ano de 2007/08.

Tabela 1. Localização e descrição das áreas amostradas.

Pontos de amostragem	Coordenadas		Propriedade	Sistema de cultivo
	S	WO		
ponto 1	22° 32' 08,1"	48° 32' 19,1"	Faz. Bosque	Queimada
ponto 2	22° 32' 46,2"	48° 32' 43,2"	Faz. Bosque	Crua
ponto 3	22° 32' 37,1"	48° 32' 54,9"	Faz. Bosque	Queimada
ponto 4	22° 31' 54,8"	48° 32' 23,5"	Faz. Bosque	Queimada
ponto 5	22° 32' 20,3"	48° 30' 36,4"	Faz. Quebra Pote	Crua
ponto 6	22° 33' 47,7"	48° 29' 14,1"	Faz. Pujol	Queimada
ponto 7	22° 33' 32,4"	48° 27' 32,1"	Faz. Pujol	Queimada
ponto 8	22° 33' 08,0"	48° 27' 9,3"	Faz. Pujol	Crua
ponto 9	22° 34' 10,2"	48° 28' 15,6"	Faz. Pujol	Crua
ponto 10	22° 34' 16,3"	48° 32' 12,6"	Faz. São Miguel	Queimada
ponto 11	22° 31' 18,7"	48° 32' 32,0"	Faz. Vista Alegre	Queimada
ponto 12	22° 32' 29,1"	48° 33' 27,6"	Sítio Brejinho	Crua
ponto 13	22° 33' 55,2"	48° 35' 51,7"	São Joaquim	Queimada
ponto 14	22° 36' 35,3"	48° 34' 47,4"	Sta Maria	Queimada
ponto 15	22° 36' 42,6"	48° 34' 26,4"	Sta Maria	Queimada
ponto 16	22° 36' 38,7"	48° 34' 8,3"	Sta Maria	Queimada
ponto 17	22° 37' 16,9"	48° 34' 29,8"	Sta Maria	Queimada
ponto 18	22° 36' 47,5"	48° 35' 10,6"	Sta Maria	Queimada
ponto 19	22° 37' 11,7"	48° 35' 28,3"	Sta Maria	Queimada
ponto 20	22° 36' 09,8"	48° 35' 32,0"	Sta Maria	Queimada
ponto 21	22° 37' 10,0"	48° 32' 56,3"	Sta Teresa	Queimada
ponto 22	22° 37' 03,2"	48° 32' 54,1"	Sta Teresa	Queimada
ponto 23	22° 36' 47,3"	48° 32' 53,3"	Sta Teresa	Queimada
ponto 24	22° 36' 45,7"	48° 32' 53,9"	Sta Teresa	Queimada
ponto 25	22° 36' 05,6"	48° 33' 3,9"	Sta Teresa	Crua
ponto 26	22° 30' 06,3"	48° 28' 50,8"	Faz. 3 Barras	Queimada
ponto 27	22° 30' 19,8"	48° 28' 13,2"	Faz. 3 Barras	Crua
ponto 28	22° 29' 53,4"	48° 27' 53,4"	Faz. 3 Barras	Crua
ponto 29	22° 32' 20,1"	48° 22' 13,3"	Faz. Porto Seguro	Queimada
ponto 30	22° 31' 53,8"	48° 22' 1,9"	Faz. Porto Seguro	Queimada

Tabela 1 (continuação). Localização e descrição das áreas amostradas.

Pontos de amostragem	Coordenadas		Propriedade	Sistema de cultivo
	S	WO		
ponto 31	22° 36' 44,9"	48° 6' 24,1"	Faz. Boa Vista	Queimada
ponto 32	22° 34' 47,6"	48° 6' 33,0"	Faz. Água Bonita	Crua
ponto 33	22° 34' 47,0"	48° 7' 6,1"	Faz. Água Bonita	Queimada
ponto 34	22° 35' 17,8"	48° 9' 44,9"	Faz. São Francisco	Queimada
ponto 35	22° 35' 40,4"	48° 9' 49,1"	Faz. Sta Maria	Crua
ponto 36	22° 36' 15,0"	48° 10' 27,0"	Lagoa Dourada	Queimada
ponto 37	22° 36' 25,3"	48° 9' 31,8"	Brejo das Almas	Crua
ponto 38	22° 36' 36,4"	48° 9' 35,3"	Brejo das Almas	Crua
ponto 39	22° 05' 22,3"	48° 9' 38,1"	Brejo das Almas	Crua
ponto 40	22° 35' 21,8"	48° 9' 7,5"	Brejo das Almas	Queimada
ponto 41	22° 26' 49,5"	48° 30' 58,8"	Faz. São Pedro	Queimada
ponto 42	25° 13' 39,5"	48° 54' 47,5"	Faz. Quebra Pote	Queimada
ponto 43	22° 38' 44,4"	48° 13' 40,0"	Faz. Boa Vista	Crua
ponto 44	22° 26' 57,6"	48° 27' 23,9"	Faz. São João	Queimada
ponto 45	22° 31' 45,9"	48° 22' 37,5"	Wached	Queimada
ponto 46	22° 31' 20,9"	48° 25' 32,1"	Pedra Branca Ana	Queimada
ponto 47	22° 31' 19,7"	48° 25' 46,2"	Sta Izabel do Araquá	Queimada
ponto 48	22° 31' 18,6"	48° 25' 58,3"	Sta Izabel do Araquá	Queimada
ponto 49	22° 28' 01,4"	48° 27' 36,9"	Faz. São João	Queimada

5.2 Coleta

Para amostrar o solo foi utilizado um trado tipo “sonda” (Figura 2), sendo coletado na profundidade de 0 – 10 cm. Em cada área foram amostrados 30 pontos, resultando em uma 1 amostra composta, totalizado 49 amostras.



Figura 2. Ferramentas utilizadas na amostragem de solo.

As amostras compostas foram peneiradas em malha de 2 mm e posteriormente secadas em estufa a temperatura constante (29 °C) por 24 h. Em seguida, sub-amostras foram retiradas e encaminhadas ao laboratório de análise de solos do departamento de Recursos Naturais/Área de Ciência do Solo, onde foram analisadas quanto às suas características físico-químicas (Tabela 2 e 3).

Tabela 2. Resultado da análise química dos solos coletados.

Amostra	pH	M.O.	P_{resina}	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%
0-10cm	CaCl₂	g/dm³	mg/dm³			mmol_c/dm³				
1	5,5	26	80	31	7,00	47	25	78	109	72
2	5,6	28	40	34	6,70	61	24	91	125	73
3	4,9	26	17	46	3,40	36	20	59	104	56
4	4,4	23	36	70	3,20	28	12	43	113	38
5	4,7	21	20	58	2,70	31	14	48	106	45
6	5,6	11	17	15	1,80	16	6	24	39	62
7	6,4	14	27	13	2,20	32	16	50	63	80
8	5,4	10	17	18	1,80	16	7	25	42	58
9	5,3	11	39	18	1,10	17	5	24	41	57
10	5,4	28	40	36	5,10	53	22	81	117	69
11	4,7	24	18	53	4,80	30	12	47	100	47
12	5,0	27	23	46	4,70	50	17	71	117	61
13	5,4	30	76	37	9,30	53	20	82	119	69
14	5,6	18	99	30	11,10	60	15	86	116	74
15	5,6	26	88	35	12,60	74	19	105	140	75
16	5,3	29	48	46	13,30	54	23	90	136	66
17	5,8	32	39	30	18,20	57	24	100	130	77
18	5,0	30	35	52	4,90	52	25	82	134	61
19	5,3	24	40	37	3,20	58	21	82	120	69
20	5,1	23	19	42	4,00	47	26	77	119	65
21	4,9	23	78	60	4,80	39	20	63	124	51
22	5,8	28	51	30	4,70	68	34	107	137	78
23	5,6	22	42	30	7,00	61	29	97	127	76
24	5,8	25	62	29	8,40	60	25	93	122	76
25	5,1	30	29	52	7,00	47	18	71	123	58
26	6,5	25	18	18	4,80	81	60	146	164	89
27	5,3	13	15	18	2,30	16	6	25	43	58
28	5,8	25	17	27	9,10	50	20	79	106	75
29	6,0	12	13	11	1,10	19	7	27	39	71
30	5,1	12	10	16	0,80	11	5	16	32	50
31	6,4	15	44	10	0,80	24	10	34	45	77
32	5,6	13	13	15	1,60	23	5	30	45	66
33	5,9	15	43	14	2,90	30	9	42	56	75
34	6,1	8	19	10	0,50	15	4	20	30	67
35	5,5	12	13	18	0,70	17	6	24	41	57
36	6,0	12	12	13	1,00	19	9	29	43	69
37	5,1	25	9	27	1,00	22	9	32	59	54
38	5,7	19	40	19	1,70	27	15	44	63	70

Tabela 2 (continuação). Resultado da análise química dos solos coletados.

Amostra	pH	M.O.	P_{resina}	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%
0-10cm	CaCl₂	g/dm³	mg/dm³			mmol_c/dm³				
39	6,0	13	30	13	1,00	23	9	33	47	71
40	4,8	19	24	38	1,10	15	5	21	59	35
41	6,0	15	20	15	2,50	24	10	36	51	71
42	5,1	23	27	40	4,50	28	19	51	91	56
43	6,0	14	19	17	4,20	29	15	48	65	74
44	5,8	11	39	15	2,10	22	7	31	46	67
45	5,5	12	45	14	1,30	15	4	20	34	59
46	5,8	11	65	14	1,10	23	5	29	43	67
47	6,4	8	11	10	1,00	16	7	24	34	71
48	6,1	11	65	13	1,50	22	10	33	46	72
49	5,7	18	43	20	3,00	23	10	36	56	64

Tabela 3. Análise granulométrica dos solos coletados.

Amostras	AG	AF	Areia/T	Argila	Silte	Textura do Solo
0-10cm			g/Kg			
1	13	103	116	526	358	Argilosa
2	12	127	139	420	441	Argilosa
3	22	99	121	612	267	Muito Arg.
4	16	115	131	587	282	Argilosa
5	14	157	171	411	418	Argilosa
6	62	814	875	91	34	Arenosa
7	166	639	805	129	66	Arenosa
8	172	668	839	112	49	Arenosa
9	56	814	870	93	37	Arenosa
10	18	87	105	500	395	Argilosa
11	54	246	300	442	258	Argilosa
12	13	80	93	457	450	Argilosa
13	8	68	77	494	429	Argilosa
14	46	79	125	493	382	Argilosa
15	19	61	79	486	435	Argilosa
16	54	133	187	478	335	Argilosa
17	6	56	62	462	476	Argilosa
18	32	80	112	491	397	Argilosa
19	23	74	97	549	354	Argilosa
20	55	128	184	551	265	Argilosa

Tabela 3 (continuação). Análise Granulométrica dos solos coletados.

Amostras	AG	AF	Areia/T	Argila	Silte	Textura
0-10cm			g/Kg			do Solo
21	23	91	114	581	305	Argilosa
22	32	125	157	473	370	Argilosa
23	59	111	170	508	322	Argilosa
24	50	80	130	586	284	Argilosa
25	7	63	70	481	449	Argilosa
26	79	287	367	433	200	Argilosa
27	101	738	838	131	31	Arenosa
28	35	325	360	384	256	Argilosa
29	372	530	902	75	23	Arenosa
30	324	575	899	80	21	Arenosa
31	280	626	906	64	30	Arenosa
32	251	634	885	87	28	Arenosa
33	285	601	885	86	29	Arenosa
34	301	639	940	42	18	Arenosa
35	452	435	887	99	14	Arenosa
36	310	589	899	73	28	Arenosa
37	414	364	778	177	45	Média
38	598	268	866	104	30	Arenosa
39	437	459	896	85	19	Arenosa
40	326	434	760	203	37	Média
41	230	587	817	118	65	Arenosa
42	24	222	246	562	192	Argilosa
43	302	611	913	62	25	Arenosa
44	278	563	841	108	51	Arenosa
45	414	515	929	51	20	Arenosa
46	352	538	890	70	40	Arenosa
47	396	488	884	84	32	Arenosa
48	300	567	866	83	51	Arenosa
49	180	475	655	230	115	Média

5.3 Extratores

5.3.1 Extrator cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$

5.3.1.1 Preparo da solução

Solução de Cloreto de Cálcio - ($0,005 \text{ Mol L}^{-1}$): foi adicionado 1,47 g de Cloreto de Cálcio p.a ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), em balão de 2000 mL e completado com água destilada.

5.3.1.2 Procedimento para extração

A extração do tebuthiuron foi realizada com uma solução de cloreto de cálcio $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, método fornecido pela empresa fabricante do produto em estudo. Separado e identificado os tubos tipo “Falcon” com capacidade para 210 mL, no qual foram colocados 20 g de cada amostra de solo e adicionado 50 mL de solução $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,005\text{M}$, para então levar os tubos a uma mesa agitadora (Tecnal) por 24h a 240RPM, depois da agitação, as amostras foram mantidas em repouso por mais 24 horas para a decantação das partículas em suspensão. Após o período de repouso, o sobrenadante foi retirado e filtrado em seringas plásticas de 3 ml equipadas com filtro marca Millipore, modelo HV Millex, confeccionadas em polietileno com membrana durapore $0,45 \mu\text{m}$ de poro e 13 mm de diâmetro, e posteriormente transferidas para “vials” de 2 mL. Os “vials” contendo tebuthiuron em solução $\text{CaCl}_2/\text{água}$ foram lacrados e armazenados em geladeira a $(8 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C})$, para posterior análise por CLAE.

5.3.2 Extração da solução de solo por centrifugação

Para a extração da solução de solo pesou-se 7 g de solo por amostra, sendo este acondicionado em cartuchos plásticos, com uma pastilha porosa e compartimento para coleta da solução do solo (Figura 3).



Figura 3. Cartucho plástico com 7g de solo.

Em seguida realizou-se a saturação do solo com água, visualmente até o ponto de saturação completa do solo, e determinou-se a quantidade de água destilada para cada cartucho os quais permaneceram saturados e reagindo por 24 h até atingirem níveis estáveis de tebutiuron.

Após 24 h, os cartuchos foram centrifugados (centrífuga Hettich Zentrifugen) a 4.000 rpm durante 10 minutos a 25°C, sendo o sobrenadante retirado e filtrado em seringas plásticas de 3 ml equipadas com filtro marca Millipore, modelo HV Millex confeccionadas em polietileno com membrana durapore 0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro e posteriormente transferidas para “vials” de 2 mL. Os “vials” contendo solução de solo foram lacrados e armazenados em geladeira a $8 \pm 3^{\circ}\text{C}$, para posterior análise cromatográfica.

5.4 Desenvolvimento do método analítico

5.4.1 A metodologia

As análises foram realizadas em CLAE-EM (cromatógrafo líquido de alta eficiência) acoplado a um espectrômetro de massa tipo quadropolo, marca Shimadzu, modelo 2010EV, que apresenta resposta uniforme a grupos de compostos com características similares, mantendo uma relação aproximadamente constante entre a intensidade de sinal (área do pico cromatográfico) e a concentração dos diferentes compostos expressas em unidades molares.

Para as análises, as condições do CLAE-EM estabelecidas foram os seguintes gradientes dos solventes (60% metanol, 40% água ácido acético pH 2.8) na fase móvel. A coluna empregada foi uma coluna de C18 Synergy, marca Synergi 2.5 μ Hydro-RP 100Å, dimensões 50 x 4,6 mm, volume de injeção de injeção de 30 μ l. O tempo total de corrida foi de 8 minutos e o tempo de retenção do tebuthiuron 3,1 minutos. Foram estabelecidos 6 pontos para a curva de calibração sendo empregada a quantificação em diferentes concentrações dos padrões de tebuthiuron (Tabela 4).

No desenvolvimento do método analítico para determinação do tebuthiuron por cromatografia, foi utilizado o padrão analítico com grau de pureza certificada de 99,8 %, cedido pela Dow AgroSciences.

Tabela 4. Características do método cromatográfico empregado na determinação por CLAE do herbicida tebuthiuron.

Fase estacionária	sílica-octadecil (C ₁₈)
Ø partícula (µm)	2,50
Comprimento da coluna (mm)	50,00
Ø interno da coluna (mm)	4,60
Fase móvel (v.v ⁻¹)	CH ₃ OH: H ₂ O (60:40)
Vazão (mL.min ⁻¹)	0,50
Volume de injeção (µL)	30,00
Tempo de retenção do herbicida tebuthiuron (min.)	3,1
Massa Molar Observada (g mol ⁻¹)	228,9

Os cromatogramas obtidos para uma injeção de 30 µL do padrão analítico de tebuthiuron contendo 25 e 50 µg L⁻¹, na faixa de concentração de validação do método e sob condições cromatográficas acima detalhadas, são apresentados nas Figuras 4 e 5, onde podem ser verificadas as respostas cromatográficas dos picos de tebuthiuron. Observa-se que os cromatogramas apresentaram uma boa resposta do detector utilizado para o tebuthiuron com integração da base e um tempo de retenção de 3,1 minutos podendo ser caracterizado como vantagem do método proposto, pelo menor consumo de solventes e pelo simplificado sistema de extração do analito e curto período de tempo para análise.

A partir das áreas dos picos (resposta do detector) e concentrações das soluções de padrões de tebuthiuron, foram estabelecidos os seguintes parâmetros: a equação linear de regressão; coeficiente de correlação; coeficiente de determinação; linearidade; limite de detecção e limite de quantificação do método, segundo os procedimentos descritos por Meier e Zünd (1993). Estes parâmetros estimam a confiabilidade do método analítico.

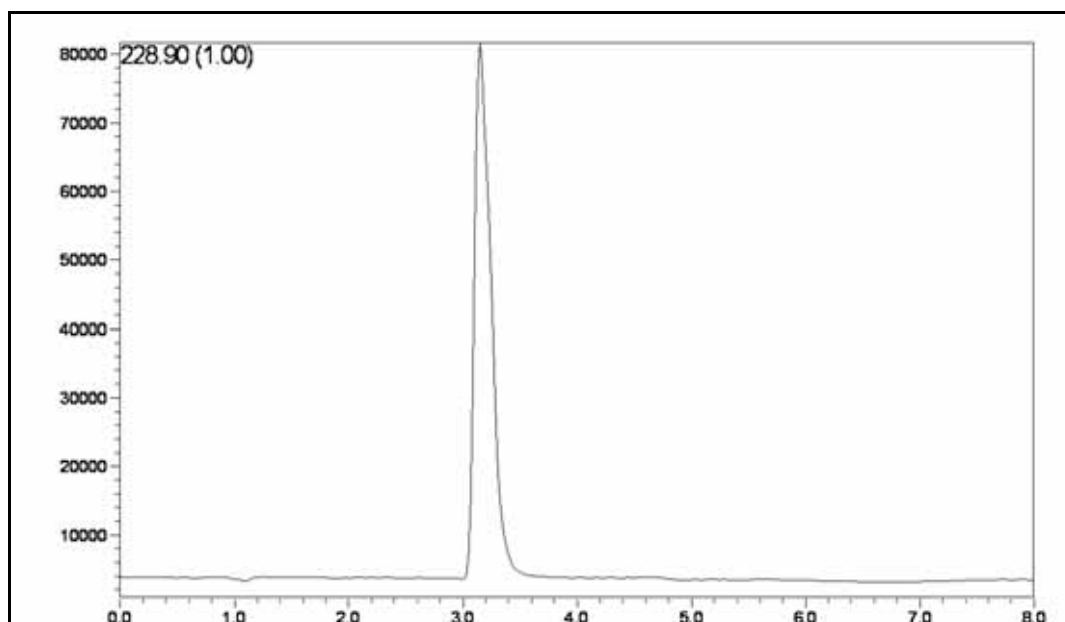


Figura 4. Cromatograma da resolução de tebuthiuron obtido por CLAE na concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$.

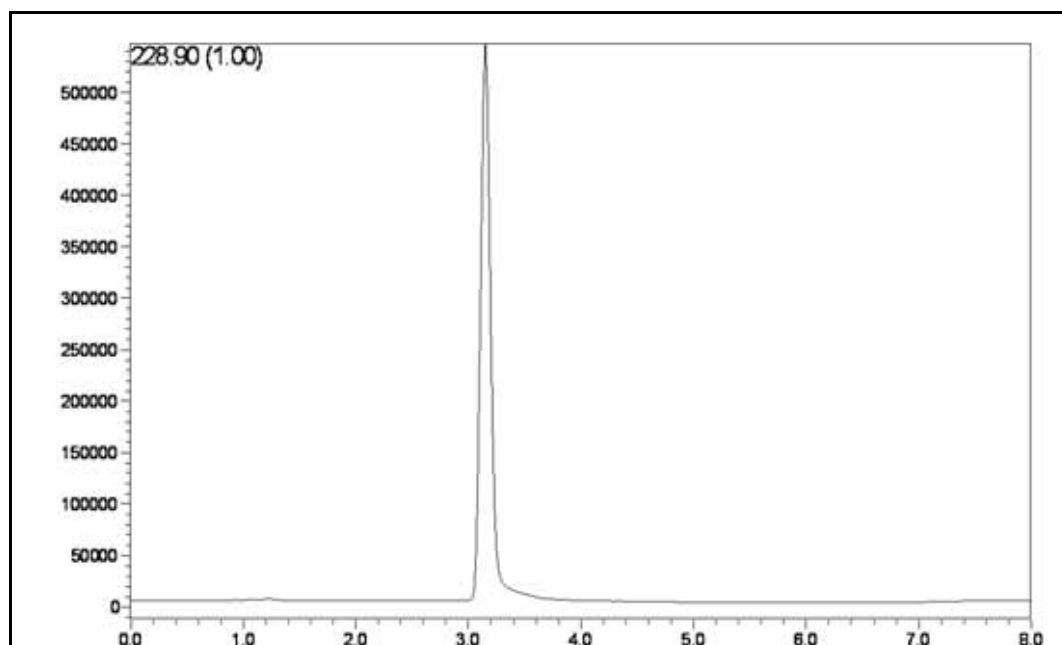


Figura 5. Cromatograma da resolução de tebuthiuron obtido por CLAE na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.4.2 Curva de calibração para o tebuthiuron obtido por CLAE-EM

Na Tabela 5 são apresentadas as respostas cromatográficas expressas em áreas dos picos dos sinais analíticos das soluções padrões de tebuthiuron. Para obtenção da curva de calibração, foi aplicado o modelo de regressão linear proposto por Meier e Zünd (1993), cujos parâmetros são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Áreas dos picos com as respectivas concentrações utilizadas, para obtenção da curva de calibração.

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área
3,125	223667
6,25	442860
12,5	902677
25	1798522
50	3292967
100	6111857

* As áreas correspondem a médias de três repetições.

Tabela 6. Modelo de regressão linear aplicado, considerando-se como variável independente às concentrações dos padrões injetados e como variável dependente às áreas obtidas pelo sinal analítico.

Parâmetros da regressão	Estimativa (coeficientes)	Desvio padrão
Interseção (a)	139752,48	69905,81
Inclinação (b)	60617,32	1483,11

O coeficiente de determinação obtido (r^2) foi de 0,9995, o que indica que o modelo linear explica a variabilidade dos dados de concentração em 99,95 % demonstrando que há forte correlação entre as variáveis. Os valores estimados da reta de calibração para o padrão analítico tebuthiuron são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros da reta de regressão obtidos a partir da aplicação do modelo linear de regressão aos dados de calibração.

Parâmetros	Método de calibração
a (ordenada)	139752,48
As	69905,81
b (inclinação)	60617,32
S _b	1483,11
Faixa de linearidade ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	3,125 – 100

Uma vez que o valor de r^2 corrobora que a relação entre as áreas e as concentrações é linear, 99,95 % da variabilidade do sinal analítico no ajuste do modelo e o baixo valor do desvio padrão da inclinação (S_b) para o método, demonstra que o ajuste ao modelo linear é correto. A curva de calibração do tebuthiuron pela regressão linear utilizada é demonstrada na Figura 6.

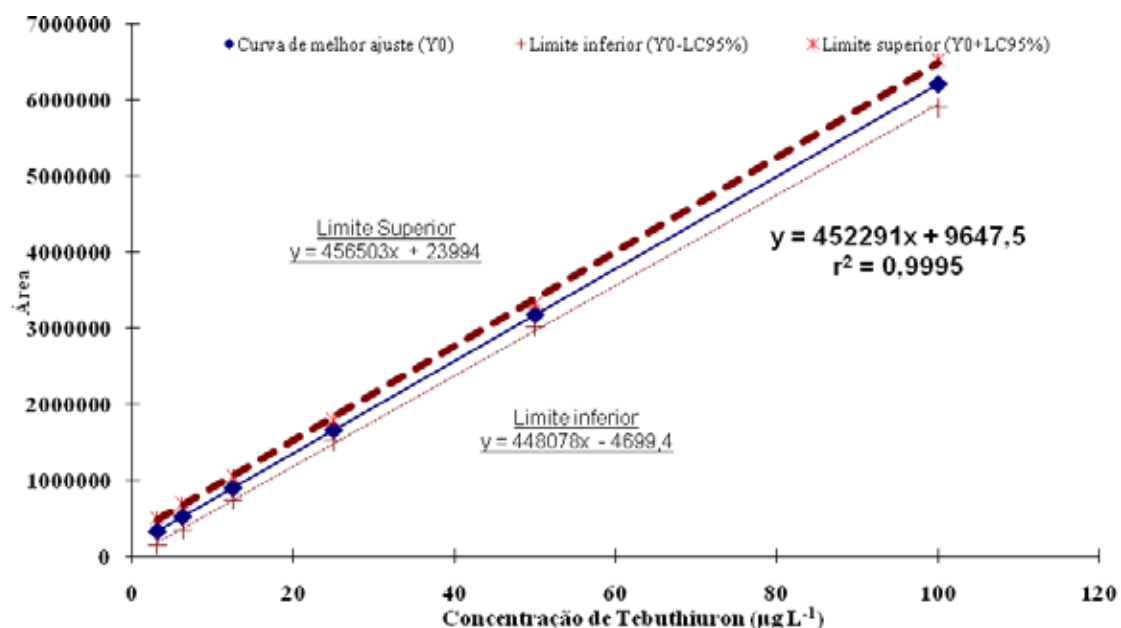


Figura 6. Curva de calibração para tebuthiuron com os dados ajustados pelo modelo de regressão linear de Meier e Zünd (1993).

Os parâmetros de confiabilidade do método analítico desenvolvido foram estimados de acordo com o modelo proposto por Meier e Zünd (1993) que tem por base o uso dos dados obtidos na aplicação do modelo linear de regressão por mínimos quadrados, para a calibração realizada com o padrão analítico de tebuthiuron.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos foram 3,194451507 e 6,242155752 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, indicando que o método analítico proposto é bastante sensível para o herbicida tebuthiuron.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme observado na Figura 7, foi realizada a correlação dos dados obtidos pelas análises com diferentes extratores, na qual, os pontos com altas concentrações de tebutiuron ficaram dispersos no gráfico, tornando-se assim necessário escolher um modelo que proporcionasse um melhor ajuste de curva. A seleção do modelo adotado foi por intermédio da técnica de probabilidade normal de resíduos, segundo a qual, os valores normais obtidos e observados dos resíduos foram comparados através de um gráfico linear.

A partir das informações de concentrações obtidas pelos dois métodos foram buscados modelos que permitissem estimar as concentrações obtidas por um dos métodos a partir das informações produzidas com a segunda metodologia. A primeira tentativa foi estabelecer a correlação linear entre os dois modelos (Figura 7). Apesar do coeficiente de determinação de 0,8575 os dados apresentaram elevada dispersão em torno da reta, sobretudo para as maiores concentrações encontradas. Dentre as várias alternativas de modelos estudadas para correlacionar as informações de concentrações obtidas pelos dois métodos, a que proporcionou o melhor resultado foi a transformação logarítmica das duas variáveis seguido de um novo ajuste segundo o modelo linear (Figura 8).

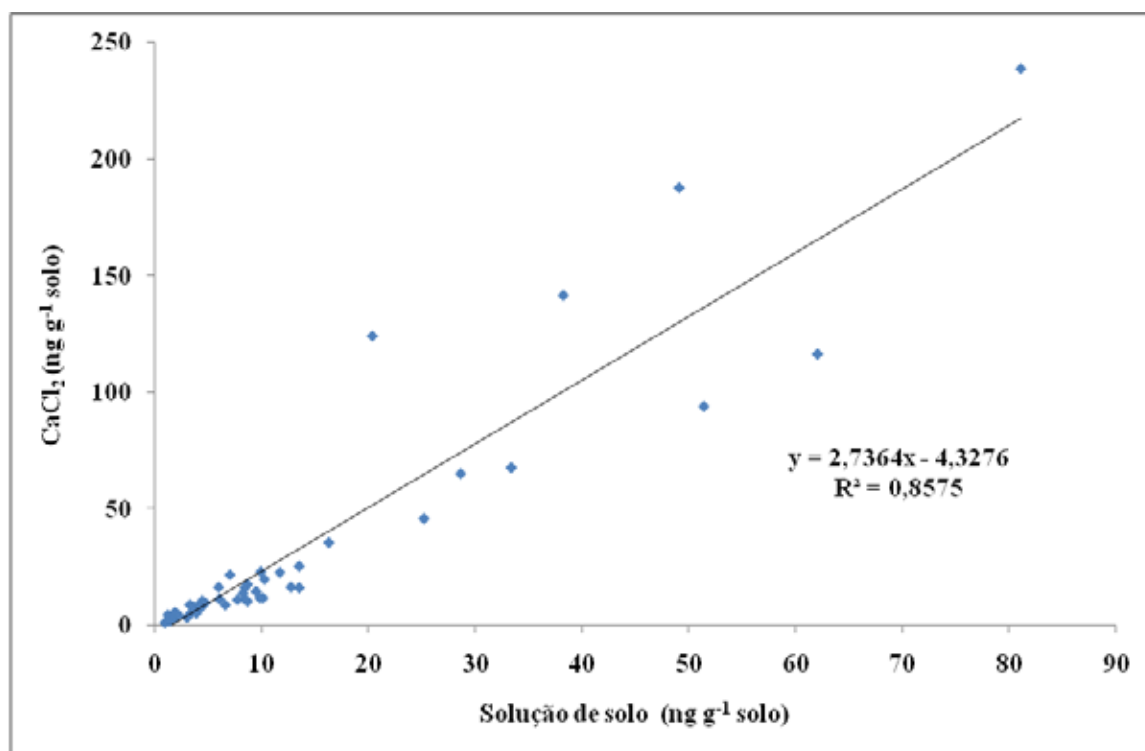


Figura 7. Correlação das concentrações de tebuthiuron extraídas por solução de solo e por CaCl₂.

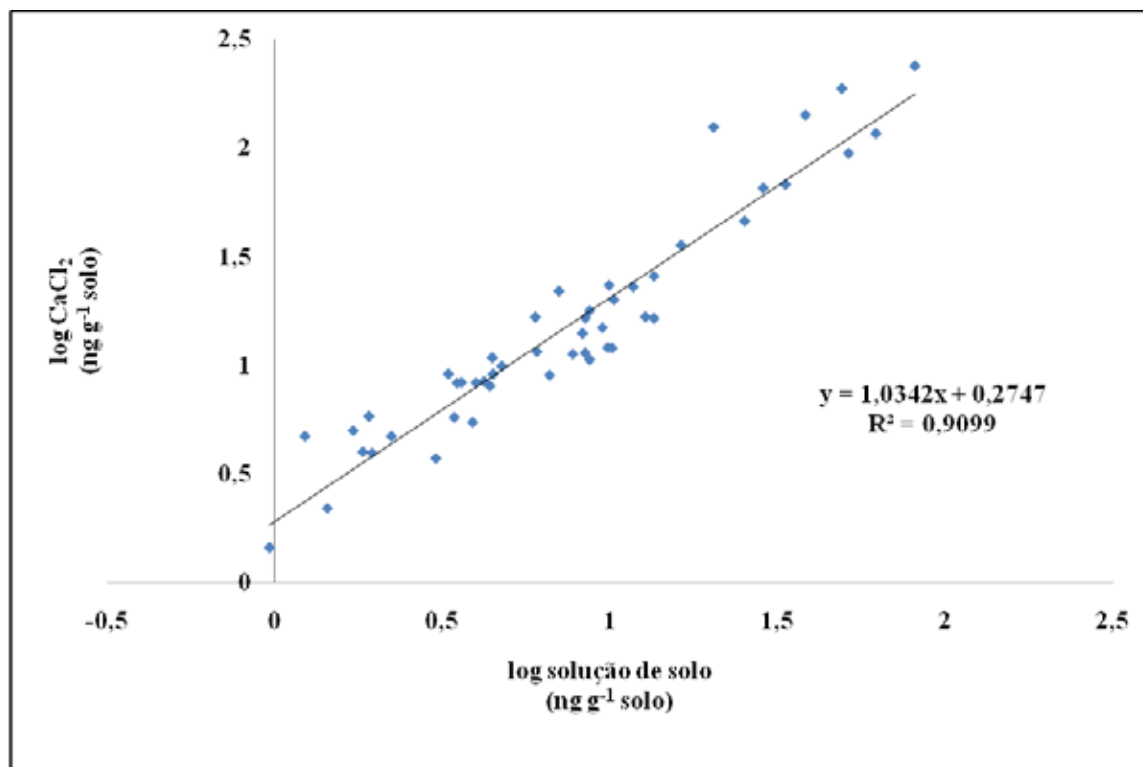


Figura 8. Correlação dos dados obtidos com o modelo logarítmico.

Assim, o coeficiente de determinação obtido (r^2) foi 0,9099 o que indica que o modelo linear explica a variabilidade dos dados de concentração em 90,99 % demonstrando que há forte correlação entre as variáveis.

Através desta correlação foi estimado a quantidade de tebuthiuron extraída pelo método de solução de solo (método do CaCl_2) utilizando-se a fórmula:

$$\log y = a (\log x) + b \quad \rightarrow \quad x = 10^{-b + \log y / a}$$

onde:

x: valor estimado de tebuthiuron extraído pelo método de solução de solo;

y: concentração de produto obtida pelo método do CaCl_2 ;

a: deslocamento lateral da curva;

b: assíntota máxima da curva.

A necessidade de simplificar a apresentação dos dados para facilitar as comparações entre os sistemas de produção e entre os períodos entre as aplicações e as amostragens, optou-se por utilizar apenas as informações referentes às concentrações em solução de solo. A existência de correlação entre os dois métodos permitiu que se trabalhasse com os valores médios entre as concentrações de fato obtidas em solução de solo e as estimadas a partir das informações de concentração de tebuthiuron nas soluções de CaCl_2 para cada amostra. Este procedimento mostrou-se interessante para permitir a elevação do número de repetições analíticas de 3 para 6.

Os pontos amostrados estão localizados em áreas comerciais de cultivo de cana-de-açúcar, nas quais foram realizadas apenas 1 aplicação de tebuthiuron, enquanto outras receberam o produto por 3 anos consecutivos. Assim, com o intuito de uniformizar os dados, para comparações entre as áreas coletadas, realizou-se uma correlação entre os dias transcorridos entre a aplicação e a coleta das amostras, através da fórmula:

$$\sum \frac{DAA}{Dose}$$

onde:

DAA: dias após aplicação até a coleta do solo;

Dose: dose de ingrediente ativo aplicado (g);

A Figura 9 apresenta a relação entre dias/dose e a quantidade de tebuthiuron encontrada em cada sistema de colheita avaliado (cana crua e queimada), a qual demonstrou que quanto menor o valor desta relação, menor é o tempo transcorrido entre a aplicação e a coleta de solo.

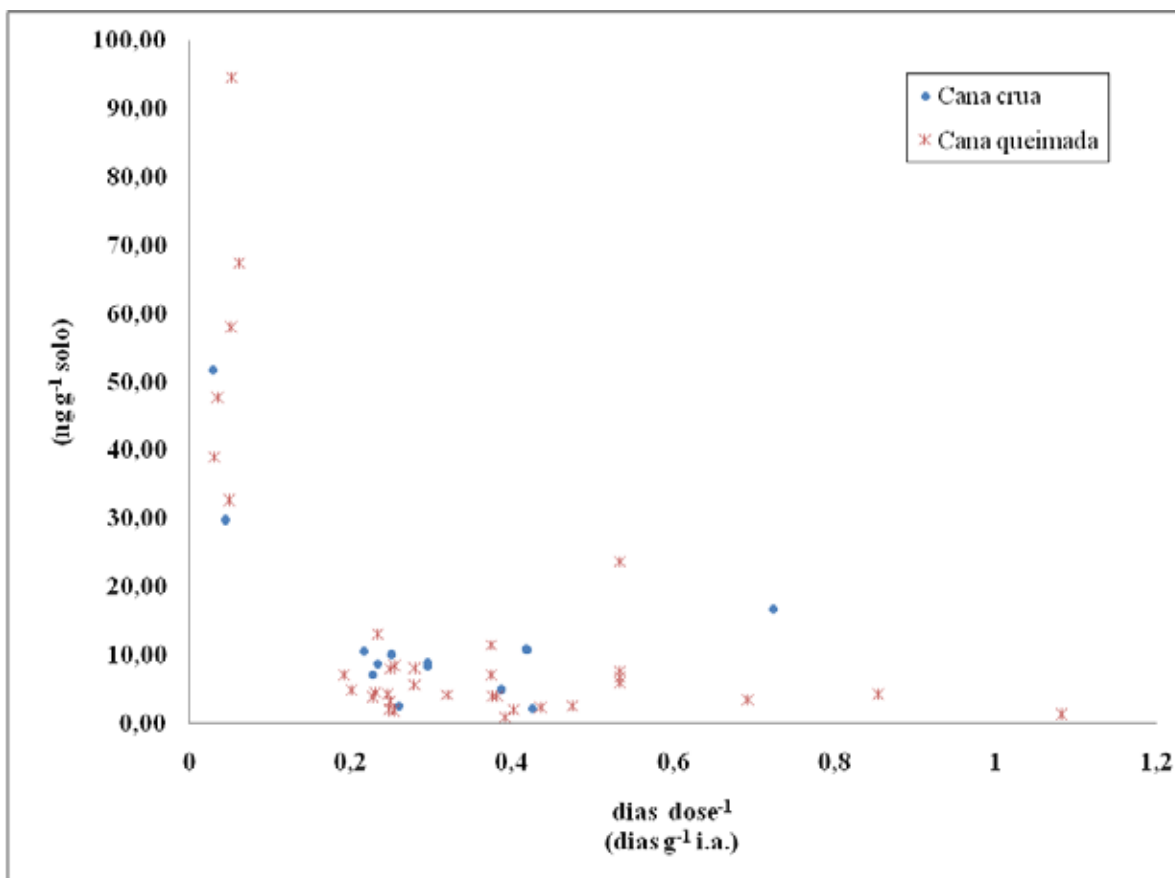


Figura 9. Relação dias dose⁻¹ com a concentração de tebutiuron extraída por solução de solo em áreas de cana crua e queimada.

Nota-se na Figura 9 que 1,08 dias g⁻¹ i.a., que corresponde a 1.082 dias após a aplicação de 2 L ha⁻¹ do produto comercial (Combine 500SC), encontrou-se traços (1,30 ng g⁻¹) do produto no solo. O tebutiuron é um herbicida que apresenta longa persistência no solo podendo variar de 11 a 14 meses (BLANCO e OLIVEIRA, 1987), de 15 a 25 meses (MEYER e BOVEY, 1988) ou mesmo estender-se até 7,2 anos (EMMERICH et al., 1984).

Lamoreaux e Hess (1993) ressaltam que a lavagem de herbicidas da palha para o solo é dependente da capacidade desses resíduos em cobrir o solo e reter os herbicidas; da solubilidade do produto aplicado; e do período em que a área permanece sem chuva após a aplicação do produto. A partir do momento em que esses herbicidas atingem o

solo apresentam maior distribuição e persistência, devido aos canais formados pelos restos vegetais (formando vias preferenciais de escoamento) ou por organismos do solo (minhocas) e, principalmente, pela amenização dos processos de degradação (SORENSEN et al., 1991; NEGRISOLI, 2009).

No presente estudo a maior concentração de tebuthiuron foi extraída entre 0 e 0,2 dias g^{-1} i.a. no sistema de cana queimada. E a partir de 0,2 dias g^{-1} i.a. foi observado um predomínio de maiores concentrações no sistema de cana crua (Figura 9). A concentração média inicial e final encontrada no sistema de cana crua e cana queimada foram de 40,76 e 8,44, 56,57 e 5,71 $ng\ g^{-1}$, respectivamente (Figura 10). Estas observações concordam com Velini e Negrisoli (2000), os quais relatam que a retenção dos herbicidas aplicados sobre a palhada, são liberados lentamente ao solo.

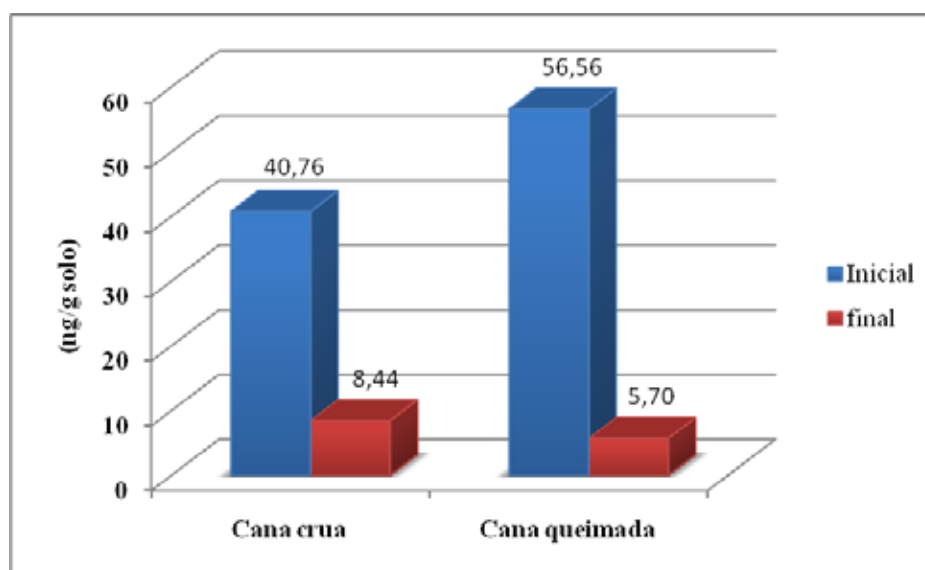


Figura 10. Concentração inicial e final de tebuthiuron extraída dos sistemas de cana crua e queimada.

Esses resíduos culturais muitas vezes apresentam maior capacidade de adsorção que o solo. Contudo, a adsorção no material residual decresce com o aumento da polaridade do herbicida (DAO, 1991; REDDY et. al., 1995; LOCKE et. al., 1994 citados por LOCKE e BRYSON, 1997). Além disso, o grau de decomposição da palhada em relação ao

período de aplicação do herbicida pode influenciar a retenção do produto. Nas pesquisas de Dao (1991) e Reddy et. al. (1995), que trabalharam respectivamente com metribuzin e chlorimuron-ethyl em plantio direto, verifica-se que o aumento da adsorção desses herbicidas está diretamente relacionado com a decomposição da cobertura morta.

A Figura 11 apresenta a porcentagem média de tebuthiuron remanescente no solo após o primeiro ciclo da cultura da cana-de-açúcar, na qual observa-se que no sistema de cana crua, recuperou-se 20,72% da dose inicial, enquanto no sistema de cana queimada, apenas 10,09%. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ferri e Vidal (2003), que analisando a dissipação do herbicida acetochlor no solo, observaram que a meia vida do produto foi de 30 dias na presença da palha e 16 dias na sua ausência, demonstrando que a palha sobre a superfície do solo contribuiu para elevar a persistência do herbicida no solo.

Os dados de recuperação final de tebuthiuron na palha estão de acordo com Ferri e Vidal (2003) e Reddy et al. (1997), os quais relatam que a palha pode atuar negativamente, reduzindo a atividade de herbicidas aplicados ao solo, sendo que a intensidade do efeito varia com a quantidade e o grau de decomposição da palha. O aumento na quantidade e a presença de resíduos decompostos podem aumentar a adsorção e prolongar o tempo de permanência de herbicidas à superfície do solo, reduzindo não só a eficácia do controle das plantas daninhas, bem como aumentando a persistência dos herbicidas aplicados ao solo.

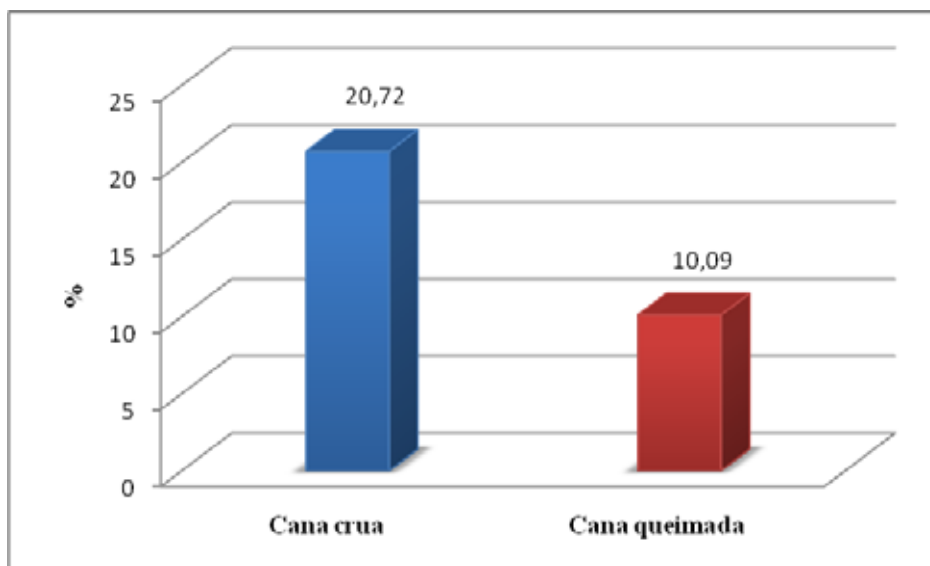


Figura 11. Porcentagem de tebuthiuron remanescente no solo após um ciclo da cultura.

Pessoa et al. (2003), estudando o movimento vertical de tebuthiuron, em diversos solos sob cana-de-açúcar, relataram a presença de 68% da dose aplicada do produto, após um ano da aplicação. Johnsen e Morton (1991) observaram que a *Crotalaria juncea* apresentou crescimento inibido até 13 meses após a aplicação de tebuthiuron. Todavia, Approbato filho et al. (1988) verificaram inibição do crescimento de feijão e redução no rendimento de grãos de soja e de amendoim semeados até dois anos após a aplicação de tebuthiuron na cultura da cana-de-açúcar; demonstrando comportamento similar ao presente estudo, no qual foi encontrado 10,09% de tebuthiuron no sistema sem palha.

A interceptação e a retenção de herbicida pela palha afetaram a liberação do composto para o solo, prolongando assim a persistência do produto. A intensidade da ação depende do grau de interação do herbicida com os resíduos vegetais e da época e intensidade da precipitação pluvial ou irrigação após aplicação destes compostos.

A atividade e a persistência de herbicidas variam com a ação de processos de retenção, transferência e transformação destes compostos no solo, como adsorção, lixiviação e decomposição microbiológica. A intensidade da ação destes processos depende, primariamente, do contato do herbicida com o solo. Por adsorver as moléculas e

protegê-las da ação desses processos, supõe-se que a palha, na superfície do solo, contribuiu para elevar a persistência do herbicida tebuthiuron no solo.

7. CONCLUSÕES

Para as condições em que se desenvolveu a presente pesquisa, pode-se concluir que:

- Os métodos analíticos utilizados mostraram-se adequados para avaliar a disponibilidade do tebuthiuron no solo;
- Houve elevada correlação entre os métodos de extração com CaCl_2 e solução de solo;
- Foram observadas, em solução de solo, concentrações correspondentes a 20% e 10% das concentrações observadas logo após aplicações em doses comerciais, nos sistemas de cana crua e cana colhida queimada, respectivamente;
- Nas áreas com presença de palha, a persistência do herbicida foi superior às sem palha.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

AGRIANUAL. Anuário estatístico da agricultura brasileira. São Paulo: **FNP** Consultoria e Comércio, 1997

ALMEIDA, F.S. Herbicidas residuais em diferentes sistemas de preparo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.27, n.4, p.596-601, 1992.

ALVES, A.G.C.; COGO, N.P.; LEVIEN, R. Relações da erosão do solo com a persistência da cobertura vegetal morta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, p.127-132, 1995.

APPROBATO FILHO, A. et al. Determinação da segurança de terbacil em culturas de rotação com cana-de-açúcar, após 3 a 4 aplicações anuais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 17^o, Piracicaba, 1988. Resumos..., SBHED, 1988, p.71-72.

ARÊVALO, R.A. Manejo de plantas daninhas em áreas de colheita de cana crua. **STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.16, n.4, p. 26-28, 1998.

ASGHAR, M.; KANEHIRO, Y. Effects of sugar-cane trash and pineapple residue on soil pH, redox potential, extractable Al, Fe and Mn. **Tropical Agriculture**, v.57, n.3, p.245-258, 1980.

¹ Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT – NBR-6023 – Informação e Documentação – Referências - Elaboração atualizada. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.

AZANIA, C.A.M. Comparação de métodos para determinar a seletividade de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar. Jaboticabal, 2004, 116f. **Tese** (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

BAYER. Weed control in Brazilian sugar cane cultivation: Sencor – an attractive alternative. **Courier Agrochemistry**, n.1, p.10-11, 2000.

BLANCO, H.G. Destino, comportamento e resíduos de herbicidas no solo. **O Biológico**, São Paulo, v.45, n.11/12, p.225-48, 1979.

BLANCO, H.G; OLIVEIRA, D.A. Persistência de herbicidas em Latossolo Vermelho-Amarelo em cultura de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.22, n.7, p.681-687, 1987.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. **Journal of Brazilian Chemical Society**., v.16, n. 3B, p. 650-653, 2005.

CARBONARI, C. A. Eficácia do herbicida amicarbazone em aplicação conjunta com a colheita de cana-de-açúcar no controle das principais plantas daninhas da cultura. Botucatu, 2007. 119p. **Dissertação** (Mestrado em Agronomia / Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

CARVALHO, L.C.C. Cenário-sucroalcooleiro – após a transição. **STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos**. Piracicaba, v.17, n.3, p.12-13, 2008.

CASTRO, L.H.S.M. de. Efeitos da interação do EPTC com aldicarb e carbofuran em plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.). 1997. 80p. **Dissertação** (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

CAVENAGHI, A.L.et al. Dinâmica de sulfentrazone em palha de aveia e cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCPD, 2002.

CAVENAGHI, A. L. et al. Performance do herbicida amicarbazone aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 25., Brasília, 2006b. Resumos... Brasília: SBCPD; UNB; Embrapa Cerrados, 2006b. p. 330.

CHRISTOFFOLETI, P.J. Manejo de plantas daninhas em cana-de-açúcar. **Sinal Verde**. São Paulo, v.10, n.19, p.12 - 14, 1997.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LOPEZ OVEJERO, R. F. Dinâmica dos herbicidas aplicados no solo na cultura da cana de açúcar. Piracicaba, **BASF**, 2005, 49p.

CORRÊA, M.R. Dinâmica e eficácia da mistura formulada de diuron e hexazinone no sistema de produção de cana crua. Botucatu, 2006, 150p. **Tese (Doutorado)** - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

CORRÊA, M.R. et al. Eficácia do herbicida imazapic no controle de plantas daninhas em sistemas de produção de cana crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 25, 2006, Brasília. **Resumos...** Brasília: SBCPD, 2006a.

CORRÊA, M.R. et al. Eficácia do diuron + hexazinone grda no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar em aplicações em época seca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 25, 2006, Brasília. **Resumos...** Brasília: SBCPD, 2006b.

CORREIA, N.M.; DURIGAN, J.C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de ana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.22, n.1, p.11-17, 2004.

COSTA, A.G.F. et al. Eficácia de herbicidas no controle de plantas daninhas absorvidos diretamente da palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004.

COSTA, E.A.D. Efeito de adjuvantes na dinâmica de ametryn em palha de cana-de-açúcar. Botucatu, 2001, 81p. **Tese (Doutorado)** - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

COSTA, E.A.D. et al. Dinâmica de herbicidas em palhada de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL - STAB, 8, 2002, Recife. **Anais...** Recife: STAB, 2002.

DAGNAC, T. et al. Determination of oxanilic and sulfonic acid metabolites of acetochlor in soils by liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.957, p. 69-77, 2005.

DAO, T.H. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and s-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. **Journal of Environmental Quality**, v.20, p.203-208, 1991.

DELGADO, A.A. Os efeitos da queimada dos canaviais. **STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos**, v.3, n.6, p. 42-45, 1985.

EMMERICH, W. E. et al. Fate and effectiveness of tebuthiuron applied to a rangeland watershed. **J. Environ. Qual.**, v. 13, p. 382-386, 1984.

EGLEY, G.H.; DUKE, S.O. Physiology of weed seed dormancy and germination. In: DUKE, S.O. **Weed Physiology**. I. Reproduction and Ecophysiology. Florida: CRC Press,1985. p.27-64.

FERRACINI, V. L. et al. Método para a determinação de hexazinone e tebutiuron em água. **Quím. Nova**, São Paulo, vol.28, n.3, Jun. 2005.

FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A.. Controle de plantas daninhas com herbicidas cloroacetamidas em sistemas convencional e de semeadura direta. **Planta daninha**, v. 21, n. 1, Apr. 2003 .

GAZZIERO, D.L.P. Controle de plantas daninhas: aspectos ecológicos e tecnológicos. In: PRIMERAS JORNADAS BINACIONALES DE CERO LABRANZA, 1990, Chequén. **Anais...** Concepción: Sociedad de Conservación de Suelos de Chile, 1990.

GODOY, M.C. et al. Eficácia do herbicida metribuzin aplicado em palha de milho com diferentes períodos sem chuva após a aplicação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 25, 2006, Brasília. **Resumos...** Brasília: SBCPD, 2006.

GOMES M. A. F.; SPADOTTO C. A.; PEREIRA, A. S.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; Movimento do herbicida tebutiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 10, n. 2, jun. 2006.

GOMES, M. et al. Movimento do herbicida imazetapir em um neossolo quartzarênico típico e em um latssolo de textura média das nascentes do rio araguaia, município de mineiros (GO). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, América do Sul, v.18, 2009.

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

HARPER, S.S. Sorption – desorption ad herbicide behavior in soil. **Reviews of Weed Science**, Champaign, v.6, p.207-25, 1994.

HAMADA, M.; WINTERSTEIGER, R. Rapid screening of triazines and quantitative determination in drinking water. **Journal Biochemical Biophysical Methods**. v.53, p. 229–239, 2002.

IEA. Defensivos agrícolas: expectativa de aumento da demanda em 2007. In: **Análise e Indicadores do Agronegócio**, v.2, n 7, julho/2007. Disponível em:<www.iea.sp.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 08.

INSTITUO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Banco de dados agregados**: sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 25 abr. 2009.

INPE. **Área de cana safra e reforma na região Centro-Sul**. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/tabelas.jsp>>. Acessado em: 17 maio 09.

JOHNSEN, T. N.; MORTON, H. L. Long-term tebutiuron content of grasses and shrubs on semiarid rangelands. **J. Range Manag.**, v. 44, p. 249-253, 1991.

KAMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 720-724, set / out. 2004.

KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.9, p.1681-1689, 1996.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The restriction process: mechanisms. **In: CHENG, H.H. Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of American (SSAA Book s Série 2), p.51-77, 1990.

KUVA, M.A. Efeito de período de controle e de convivência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) no estado de São Paulo. Piracicaba, 1999. 74p.
Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

LAMOREAUX, R. J.; JAIN, R.; HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE XX. Weeds**, v. 3, p. 1015-1220, 1993.

LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v.45, p.307-20, 1997.

LOPES, L.A. Vinte anos de Proácool: avaliações e perspectivas. **Economia e Empresas**, São Paulo, v.3, n.2, p. 56-57, 1996.

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

LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional**. 5. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000. 339 p.

LUCHINI, L.C. Adsorção - dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 91f. **Dissertação** (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

MACIEL, C.D.G. Simulação do caminhamento de herbicidas em diferentes tipos e quantidades de palhadas utilizadas no sistema de plantio direto. Botucatu, 2001, 89p.

Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

MAGALHÃES, S.G.; BRAUNBECK, O.A. **Colheita de cana-de-açúcar verde: energia renovável para a agricultura sustentável**. Disponível em: <<http://www.agrobrasil.za.org/agroartigos/artigo9/index.html>> Acesso em: 15 nov. 2008.

MANECHINI, C. Manejo da cana-crua. In: SEMINÁRIO COPERSUCAR DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA, 7, 1997, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: COPERSUCAR, 1997. p.309-327.

MARIN, C.D. et al. Wash off of herbicides applied corn residue. **Transactions of the ASAE**, v.21, p.1164-1168, 1978.

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

MARTINS, D. et al. Emergência em campo de dicotiledôneas infestantes em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Botucatu, v.17, n.1, p.151-161, 1999.

MATALLO, M.B. et al. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, jan./dez. 2003

McDONALD, L. et al. Pesticide mobility on a hillside soil in St. Lucia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 72, p. 181-188, 1999.

MEDEIROS, D.; CHRISTOFOLLETI, P.J. Efeito da intensidade de chuva e da quantidade de palha de cana-de-açúcar sobre a eficácia de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. **Anais...** Gramado: SBPCPD, 2002.

MEIER, P.C.; ZUND, R.E. Statistical methods in analytical chemistry. **New York**, N.Y.: John Wiley e Sons, 1993.

MEROTO, A.; FISCHER, A.J. Absorção e translocação de herbicidas nas plantas. In:

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 89-104.

MEYER, R. E.; BOVEY, R. W. Tebuthiuron formulation and placement effects on response of woody plants and soil residue. **Weed Sci.**, v. 36, p. 373-378, 1988.

MEYER, L.D.; WISCHMEIER, W.H.; FOSTER, G.R. Mulches rate requires for erosion control on steep slopes. **Proceedings Soil Science Society of America**, v.34, p.928-931, 1970.

MILLS, J.A.; WITT, W.W.; BARRET, M. Effects of tillage on the efficacy and persistence of clomazone in soybean (*Glycine max*). **Weed Science**, v.37, p.217-222, 1989.

MONQUERO, P.A., et al . Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

MORAES, M.A.F.D., **A desregulamentação do setor sucroalcooleiro do Brasil**. Americana, Americana: Caminho Editorial, 2000. 238p.

NEGRISOLI, E. et al. Dinâmica de diuron em palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. **Resumos...** Gramado: SBCPD, 2002.

NEGRISOLI, E. et al. Eficácia do sulfentrazone em diferentes doses associado à palha de cana-de-açúcar com ou sem chuva após a aplicação no controle de plantas daninhas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004.

NEGRISOLI, E. Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. Botucatu, 2005. 99f. **Tese** (Doutorado em Agronomia / Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

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

NEGRISOLI, E. et al. Eficácia do herbicida oxyfluorfen com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v. 27, p. 197-2003, 2009.

OLIVEIRA, M.W. et al. Decomposição de palhada de cana-de-açúcar em campo. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS DO CENA/USP, 3, 1997, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: CENA, 1997.

OLIVEIRA, M.W. et al. Degradação da palhada de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola** (Piracicaba), v.56, n.4, p. 803-9, 1999.

OLIVEIRA, M.F. de. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S. de; CONSTANTIN, J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, p.315-355. 2001.

OLIVEIRA, M. W. et al. Nutrição mineral e adubação da cana-de-açúcar. In: **INFORME AGROPECUÁRIO**, v. 28, n.239, p. 30-43, 2007.

PARANHOS, S.B. Colheita mecânica de cana-de-açúcar. In: SEMINÁRIO AGRONÔMICO DE PINHAL, 4., 1974, Espírito Santo do Pinhal. **Resumos...** Espírito Santo do Pinhal: Fundação Pinhalense de Ensino, 1974.

PERIM, L. et al. Absorção foliar do herbicida dinamic (amicarbazone), por especies de plantas daninhas, através do contato direto com a palha de cana-de-açúcar. In: XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS / XVIII CONGRESO DE LA ASOCIACIÓN LATINOAMERICANA DE MALEZAS. **CD – ROM...** 2007a.

PERIM, L. et al. Eficácia do herbicida dinamic (amicarbazone) no controle de plantas daninhas quando aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar ou no solo. XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS / XVIII CONGRESO DE LA ASOCIACIÓN LATINOAMERICANA DE MALEZAS. **CD – ROM...** 2007b.

PESSOA, M.C.P.Y. et al. Estudos de simulação da movimentação vertical de herbicidas em solos com cana-de-açúcar na microbacia do Córrego do Espraiado, Ribeirão Preto (SP). Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 44 p. 1999.

PESSOA, M.C.Y. et al. Simulação de aldicarb e tebuthiuron movimento em solos sob cultivos de banana e cana-de-açúcar no semiárido brasileiro. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.7, p.297-302, 2003.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and high performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. **Journal of Chromatography A**, v. 869, p. 463–469, 2000.

PIRES, F.R. et al . Seleção de plantas com potencial para fitorremediação de tebuthiuron. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 3, 2003.

PITELLI, R. A. Interferência de plantas daninhas em culturas agrícolas. **Inf. Agropec.**, v. 11, n. 129, p. 16-27, 1985.

PITELLI, R.A Dinâmica das plantas daninhas no sistema de plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 20, 1995, Florianópolis. **Palestras...** Florianópolis: SBCPD, 1995.

PRADO, H. Pedologia Fácil: Enquete 25 - A influência do solo na dinâmica dos herbicidas residuais. Disponível em: < http://www.pedologiafacil.com.br/enq_25.php> Acesso em: 12 maio 2009.

PROCANA. **Conheça o Setor**. Disponível em: <<http://www.canaweb.com.br/Conteudo/ConhecaSetor.asp>>. Acessado em: 17 março 2009.

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

PROCÓPIO, S. O. et al. Seleção de plantas com potencial para fitorremediação de solos contaminados com o herbicida trifloxysulfuron sodium. **Planta Daninha**, v. 22, p. 315-322, 2004.

REMAEH, L.M.R. Estresse oxidativo induzido pelo herbicida lactofen em plantas de soja: resposta de enzimas antioxidantes. Botucatu, 2004. 113p. **Dissertação** (Mestrado). Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A.; HOWARD, K.D. Bentazon spray retention, activity, and foliar wash off in weed species. **Weed Technology**, v.9, p.773-8, 1995.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A.; GASTON, L.A. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics. *Soil Science*, **Madison**, v.150, n.7, p.501-509, 1997.

RIELEY, D.; EAGLE, D. Herbicides in soil and water. **In: HANCE, R.J., HOLLY, K.** (Ed.). *Weed control handbook: Principles*. Oxford: Blackweell Scientific Publications, 1990. p.243-59.

RIPOLI, T.C. “Fogo na palha?” **In: NOTESALQ**, ESALQ-USP, Piracicaba, Nov., 1988.

RIPOLI, T.C. et al. Efeito da queima na exsudação dos colmos: resultados preliminares. **In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB**, 13, 1996, Maceió. *Anais do Congresso Nacional da Stab...* Maceió: STAB, 1996.

RIPOLI, T.C.C., RIPOLI, M.L.C. Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente. Piracicaba: **Barros e Marques**, 2004. 302p.

RODRIGUES, B.N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, v.11, n.1 e 2, p.21-28, 1993.

RODRIGUES, B.N. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida trifluralin. **Planta Daninha**, v.16, p.163-173, 1998.

RODRIGUES, B.N.; LIMA, J.; YADA, I.F.U. Retenção pela palhada de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da soja, em plantio direto. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.1, p.67-72, 2000a.

RODRIGUES, B. N. et al. Comportamento de herbicidas pré-emergentes aplicados sobre cobertura morta em plantio direto. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS**, 22, 2000, Foz do Iguaçu. **Resumos...** Foz do Iguaçu: SBCPD, 2000b.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas** 5. ed. Londrina, p.275-289, 2005.

ROOWELL, D.L. **Soil science: methods and applications**. London: Longman Scientific Technical, 1994. 350 p.

ROSSI, C.V.S. Dinâmica e eficácia no controle de plantas daninhas pelo herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar. Botucatu, 2004. 95p. **Dissertação** (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

ROSSI, C.V.S. et al. Dinâmica do metribuzin em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004a.

ROSSI, C.V.S. et al. Associação do metribuzin à palha de cana-de-açúcar na eficácia de controle de plantas daninhas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004b.

ROSSI, C.V.S. et al. Eficácia do isoxaflutole e metribuzin isolados ou em mistura aplicados na presença de palha em época seca no controle de *Ipomoea grandifolia*, *I. quamoclit*, *I. nil*, *Panicum maximum*, *Brachiaria decumbens* e *Euphorbia heterophylla* em cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) (cana crua). In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 25, 2006, Brasília. **Resumos...** Brasília: SBCPD, 2006.

SATOLO, L. Dinâmica econômica das flutuações na produção de cana-de-açúcar. Piracicaba, 2008. 131p. **Dissertação** (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

SIGUA, G.C.; ISENSEE, A.R.; SADEGUI, A.M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no till soil cores. **Soil Science**, v.145, p.225-232, 1993.

SORENSEN, B. A.; SHEA, P. J.; ROETH, F. W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation. **Weed Res.**, v. 31, p. 333-345, 1991.

SOUZA, Z.M. et al. Sistema de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.3, p. 271-278, 2005.

SOUZA, E.L.C. et al. Comportamento do tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. **Planta Daninha**, v. 26, n. 1, Mar. 2008.

SPADOTTO, C. A.; Abordagem Interdisciplinar Na Avaliação Ambiental De Agrotóxicos. **Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar**, São Manuel, 2006. 9p.

SZMRECSÁNYI, T. Tecnologia de degradação ambiental: o caso da agroindústria canvieira no Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.24, n.10, p.73-78, 1994.

TAYLORSON, R.B.; BORTHWICH, H.A. Light filtration by foliar canopies: significance for light-controlled weed seed germination. **Weed Science**, v.17, n.1, p.48-51, 1969.

TOFOLI, G.R. Deposição e lixiviação do herbicida tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. Botucatu, 2004. 55p. **Tese** (Doutorado). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

TOFOLI, G.R. et al. Dinâmica de atrazine em palha de aveia e cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. **Resumos...** Gramado, SBCPD, 2002.

URQUIAGA, S. et al. **Queima da cana**. Disponível em: <<http://www.terravista.pt/queimadacana.html>>. Acesso em: 27 mar. 2009.

VEIGA FILHO, A.A. Evolução da mecanização do corte da cana-de-açúcar em São Paulo: 1988/89 a 1999/00. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL - STAB, 8, 2002, Recife. **Anais...** Recife : STAB, 2002.

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO: MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu-SP. **Anais...** Botucatu: FCA – UNESP, p.44-64, 1992a.

VELINI, E.D. Interferências entre plantas daninhas e cultivadas. In: MARCELO KOGAN. (Org.). **Avances en Manejo de Malezas en la Produccion Agrícola y Florestal**. 1 ed. Santiago do Chile, v. 1, p. 41-58, 1992b.

VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana-crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22, Foz do Iguaçu, 2000. **Palestras...** Londrina: SBCPD, 2000.

VELINI, E.D. et al. Dinâmica de Velpar k (hexazinona+diuron) em palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: 2004a.

VICTORIA FILHO, R.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. **Visão Agrícola**, v. 1, n. 1, p. 32-37, 2004.

VIDAL, R.A. THEISEN, G. Efeito da cobertura do solo sobre a mortalidade de sementes de capim-marmelada em duas profundidades de solo. **Planta Daninha**, v.17, p.339-344, 1999.

VIEIRA, H. P. **Otimização e validação da extração simultânea de piretróides em água e solo e análise por cromatografia gasosa**. Viçosa – MG, 2005. 65f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2005.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) para piretróides em água análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, mai / jun. 2007.

VOLL, E.; DAVIS, G.G.; CERDEIRA, L.C. Semeadura direta da soja: fatores de eficiência no controle de plantas daninhas e recomendações. **Circular Técnica – Embrapa/Centro Nacional de pesquisa de Soja**, n.3, p.1-24, 1980.

ZAMBONIN, C. G.; PALMISANO, F. Determination of triazines in soil leachates by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, V. 874, p.247–255, 2000.

WAGENET, R.J.; RAO, P.S.C. Modelling pesticide fate in soils. In: CHENG, H.H. (ed) Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling. **Madison, Soil Sci. Soc. Am., Inc.**, p.351-399, 1990.

WILLIAN, T.W. et al. Adsorption, dissipation and movement of fluometuron in three Southeastern United States soils. **Weed Science**, Lawrence, v.45, n.1, p.183-189, 1997.