

## RESSALVA

Alertamos para ausência de páginas pré-textuais e referências, não incluídas pelo(a) autor(a) no arquivo original.

## 1 RESUMO

O tebuthiuron é um herbicida residual amplamente utilizado na cana-de-açúcar cultivada no sistema tradicional, em aplicações de pré-emergência das plantas daninhas, para controle das principais espécies anuais infestantes à cultura. Em áreas de cana, colhida mecanicamente, ou seja, sem queima da palhada (cana-crua), o comportamento do herbicida quando aplicado diretamente sobre a palha ainda é pouco conhecido. Nesta situação parte do herbicida fica retido na palha e parte atinge o solo em quantidades que são dependentes da qualidade e quantidade da palha e do período e intensidade de chuvas após aplicação. Para maior compreensão desse comportamento avaliou-se neste trabalho a dinâmica do tebuthiuron aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar, em diferentes períodos e intensidades de chuvas simuladas após a aplicação. Foram conduzidos quatro experimentos instalados em delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições, avaliou-se no primeiro a lixiviação do herbicida apenas com advento da pulverização sobre 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15 e 20 t.ha<sup>-1</sup> de palha. No segundo avaliou-se a lixiviação do herbicida em 5; 10 e 15 t.ha<sup>-1</sup> de palha, simulando-se chuvas equivalentes a 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 35,0; 50,0 e 65,0

mm de precipitação, um dia após a aplicação (DAA). No terceiro, estudou-se o efeito de diferentes períodos de permanência (0; 1; 7; 14 e 28 DAA) do tebuthiuron na palha ( $10 \text{ t.ha}^{-1}$ ) em função das mesmas precipitações simuladas no segundo experimento além da simulação de 20 mm aos 7 e mais 20 mm aos 14 DAA. No quarto avaliou-se a lixiviação do herbicida aplicado sobre  $10 \text{ t.ha}^{-1}$  de palha, recebendo posteriormente como tratamento uma simulação de chuva de 20 mm de precipitação e em outro 20 mm de precipitação com vinhaça, um dia após a aplicação. Em todos os experimentos, a quantificação do tebuthiuron foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No primeiro experimento, observou-se que quanto maior a quantidade de palha menor é a quantidade de produto que a transpõe no momento da aplicação. No ensaio que avaliou a lixiviação do tebuthiuron pela palha, com chuvas simuladas após a aplicação (2º experimento), pode-se verificar que quanto maior a quantidade de palha menor é a quantidade total extraída na simulação da precipitação. No terceiro experimento quando se avaliou o efeito do período de permanência do tebuthiuron na palha, os resultados mostraram que quanto maior o período de permanência do herbicida na palha antes da ocorrência de chuva, menor é a lixiviação acumulada do tebuthiuron com até 65 mm de precipitação. Em relação às chuvas de 20 mm aos 7 e 14 DAA, posteriormente aplicadas, verificou-se que quantidades mínimas do herbicida foram lixiviadas (menos de 1,6% do total aplicado). A utilização de vinhaça na simulação de chuva, proporcionou um aumento de 16,35% na quantidade de tebuthiuron lixiviada ( $760,34 \text{ g.i.a.ha}^{-1}$ ) quando comparado a água utilizada para esta finalidade ( $653,45 \text{ g.i.a.ha}^{-1}$ ).

**Palavras Chaves:** tebuthiuron, deposição, lixiviação, cana-crua

## **2 SUMMARY**

**DEPOSITION AND LEACHING OF THE HERBICIDE TEBUTHIURON AFTER ITS APPLICATION ON SUGAR CANE STRAW. Botucatu, 2004. 62p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Proteção de Plantas) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.**

**Author: GUSTAVO RADOMILLE TOFOLI**

**Adviser: EDIVALDO DOMINGUES VELINI**

The tebuthiuron is a residual herbicide recommended in pre-emergence application for weed control of sugar cane crops, but up to now, the behavior of this herbicide on the straw left on the soil surface of sugar cane areas harvested mechanically without burning is not very known. When a herbicide is applied directly on the straw, part of it, is retained and part may reach the soil, depending on the amount of straw, intensity of rainfalls and time interval after application. In order to better understand the tebuthiuron behavior, this study evaluated the deposition and leaching of tebuthiuron applied in sugar cane straw in different time intervals and different intensity of rainfalls after its application. Four trials were carried out to understand the deposition and leaching of tebuthiuron, using a completely

randomized statistical design with four replications. The first trial evaluated the herbicide leaching in 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15 and 20 t.ha<sup>-1</sup> of straw at the moment of application; the second trial evaluated the herbicide transposition in 5; 10 and 15 t.ha<sup>-1</sup> of straw, simulating a rainfall equivalent to 2.5; 5.0; 10.0; 15.0; 20.0; 35.0; 50.0 and 65.0 mm, one day after the tebuthiuron application (DAA). The third trial evaluated the effect of different times of tebuthiuron permanence (0; 1; 7; 14 and 28 DAA) on the straw (10 t.ha<sup>-1</sup>) in function of the same simulated precipitations as in the second trial and 20 mm of rainfall at 7 and 14 DAA. The fourth trial studied the herbicide leaching applied in 10 t.ha<sup>-1</sup> of straw, postpone simulated a rainfall at 20 mm using water, and another treatment with 20 mm of simulated rainfall using vinasse one day after the tebuthiuron application (DAA). In all these studies, the quantification of the herbicide was accomplished by HPLC. The deposition and leaching studies showed that the highest amounts of straw had the lowest amounts of leached herbicides at the moment of the application. When the transposition of tebuthiuron through the straw was evaluated with simulated rainfalls, it was observed that follow the rule, a highest amount of straw, provided the lowest total amount extracted in the simulation of the maximum precipitation. When the stability of tebuthiuron on the straw was evaluated, the results indicated that as higher is the period which the compound persist on the straw before the rain, the lesser is the total compound extracted by the 65 mm of precipitation. Even simulating rain of 20 mm at 7 and 14 DAA, minimum amounts of the compound were extracted, resulting in less than 1.6% of the total applied. Using vinasse as a simulated rainfall provided 760.34 g.a.i.ha<sup>-1</sup> at tebuthiuron were transposed and using water for simulate rainfall provided 653.45 g.a.i.ha<sup>-1</sup> at tebuthiuron were leached, resulting in an increase of 16.35% of tebuthiuron transposed when compared with the same amount of simulated rainfall using water.

**Key Words:** tebuthiuron, deposition, leaching, sugar-cane straw

### 3 INTRODUÇÃO

Na cultura de cana-de-açúcar a colheita sem queima deixa sobre o solo uma espessa camada de palha que pode superar  $20 \text{ t.ha}^{-1}$ . A palhada e as modificações técnicas necessárias para implementar a colheita mecânica da cultura, criaram um novo sistema de produção denominado de cana-crua que, estimulado pela vigência e cumprimento da legislação e pelo aumento na eficiência das colhedoras, em poucos anos predominará no Estado de São Paulo (Velini & Negrisoni, 2000; Veiga Filho, 2002).

A cobertura do solo com restos vegetais em camadas espessas é também, um meio físico de controle de plantas daninhas, cuja utilização, geralmente, se restringe a pequenas áreas. Entretanto, a cobertura do solo com restos vegetais é amplamente utilizada no sistema de plantio direto. Contudo, o impedimento físico pela cobertura de restos vegetais só ocorre quando estes são depositados em densas camadas (Lorenzi, 2000).

Segundo Arêvalo & Bertoni (1999), os resíduos da colheita mecanizada de cana-de-açúcar controlam normalmente mais de 50% das plantas que infestam a cultura. Esse controle é dependente da quantidade de resíduos depositados e a sua distribuição no campo.

Nas áreas de cana-crua são observadas drásticas reduções na incidência de plantas daninhas gramíneas (Velini & Negrisoli, 2000). Em contraste, altas infestações com *Ipomoea* sp e *Euphorbia heterophylla* têm sido verificadas (Lorenzi, 1993; Velini & Martins, 1998; Martins *et al.*, 1999). Merecem destaque as infestações tardias de *Ipomoea* sp, que podem prejudicar ou impossibilitar a colheita mecanizada da cultura (Velini & Negrisoli, 2000). Variações na quantidade de palha resultam no estabelecimento de diferentes espécies de plantas daninhas, para as gramíneas, em áreas com quantidades maiores que 15 t.ha<sup>-1</sup> de palha a infestação é muito rara (Arêvalo, 1998).

O controle das plantas daninhas em áreas de cana-crua, utilizando o sistema de cana-crua é considerado mais complexo pelos técnicos. A redução na contrapartida da cultura em termos de controle das plantas daninhas, associadas ao maior espaçamento entre as linhas, é a principal limitação ao uso de programas de controle com uso exclusivo de herbicidas de aplicação em pós-emergência sem efeito residual, utilizados em área total ou em aplicações localizadas (catações) (Velini & Negrisoli, 2000). De acordo com Zabrowicz (2000), a eficácia de um herbicida é função da deposição, retenção, absorção, translocação e toxicidade do seu ingrediente ativo (i.a.).

O tebuthiuron é um herbicida residual amplamente utilizado na cana-de-açúcar cultivada no sistema tradicional, em aplicações de pré-emergência, para controle das principais espécies anuais infestantes da cultura.

O tebuthiuron é absorvido pelas raízes (radículas) e uma vez dentro do tecido vegetal é translocado até as membranas dos cloroplastos onde atua no centro de reação do fotossistema II, ligando-se a um sítio específico da quinona B, na proteína D1, bloqueando o transporte de elétrons entre as quinonas A e B, paralisando assim a fixação de CO<sub>2</sub> e a produção de ATP e NADPH<sub>2</sub>. Contudo, em muitos casos a morte da planta por outros processos. A mobilidade de reoxidação da quinona A promove a formação de clorofila no estado excitado (triplet) que integra com o oxigênio molecular, formando oxigênio despareado (singlet oxigênio). Ambos os compostos são altamente reativos subtraindo oxigênio de lipídios insaturados, produzindo um radical lipídico que inicia uma reação em cadeia culminando com a peroxidação dos lipídios. Assim, lipídios e proteínas são atacados e oxidados, resultando na perda de clorofila, carotenóides e da integridade da membrana. (Christoffoleti *et. al.*, 2003).

Apesar dos recentes avanços nas pesquisas relativas ao sistema de plantio direto, pouco se sabe sobre a dinâmica de molhamento da palha de cana-de-açúcar pela água das chuvas. Estas informações são fundamentais para a compreensão do comportamento das principais espécies de plantas daninhas presentes e da dinâmica de herbicidas, particularmente dos pré-emergentes residuais quando aplicados em sistemas de produção que utilizam palha como cobertura morta.

Devido ao uso intensivo do tebuthiuron na cultura de cana-de-açúcar e a escassez de dados sobre o comportamento e eficiência deste herbicida aplicado sobre a palhada deixada sobre o solo no sistema de cana-crua, é de fundamental importância avaliar e estudar tal comportamento.

Assim, o objetivo desta tese foi avaliar o comportamento do herbicida tebuthiuron aplicado sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar em períodos e intensidades de chuvas após a aplicação e ainda estabelecer um modelo experimental para ajuste e tratamento dos resultados.

## **4 REVISÃO DE LITERATURA**

### **4.1 Colheita mecânica da cana-de-açúcar**

No Brasil, a adoção de sistemas de produção onde as culturas são implantadas sobre algum tipo de palhada, tem aumentado em diversas regiões em função de inúmeros benefícios atribuídos à cobertura morta. O uso do sistema de plantio direto para culturas anuais, apresenta um nível de adoção elevado e crescente. Em reflorestamentos, o cultivo mínimo, com manutenção da serrapilheira sobre o solo, já é tecnologia predominante em praticamente todas as regiões e empresas produtoras.

No Estado de São Paulo, o decreto nº 47.700 de 11/03/2003, que regulamenta a lei nº 11.241 de 19/09/2002, estabelece que em áreas com declividade igual ou inferior a 12% (o que permitam a realização da colheita de forma mecanizada), a queima da palha na pré-colheita da cana deverá ser reduzida gradativamente a partir de 2002 até que a operação de colheita chegue a 100% de mecanização em 2021. Nas demais áreas as queimadas serão completamente eliminadas até 2031.

O novo sistema de produção onde a colheita da cana é realizada mecanicamente denomina-se de cana-crua e provoca menor impacto ambiental, com redução da emissão de CO<sub>2</sub>, 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, redução na população de nematóides nocivos, maior controle natural da comunidade das plantas infestantes pela palha (Magalhães & Braunbeck, 2000). Além disso, a queima da palha de cana-de-açúcar representa perda de vários nutrientes, sendo os principais, nitrogênio (30-60 kg.ha<sup>-1</sup>) e enxofre (15-25 kg.ha<sup>-1</sup>). Considerando-se os 3,5 milhões de hectares de cana onde a colheita é realizada com queima da palha e uma produção média de cana de 60 t.ha<sup>-1</sup> são perdidos anualmente ao redor de 150 mil toneladas de nitrogênio a cada ano (Urquiaga et. al., 2002).

Na colheita de cana crua são deixados sobre o solo de 5 a 20 toneladas de palha por hectare. Essa quantidade de palha depende de diversas características e estão relacionadas principalmente à variedade, tais como facilidade de despalha do colmo, hábito de crescimento de touceira, uniformidade de altura e tamanho dos ponteiros, produtividade e desenvolvimento da plantas (Manechini, 1997).

#### **4.2 Influência da cobertura morta sobre as plantas daninhas**

A cobertura morta pode funcionar como um valioso elemento no controle de plantas daninhas, uma vez que o terreno coberto uniformemente por resíduos vegetais, apresenta infestação bastante inferior àquela que se desenvolveria se o mesmo fosse descoberto (Almeida, 1992).

Diversos trabalhos têm comprovado a eficiência da cobertura morta na supressão de algumas plantas daninhas. Martins et. al. (1999) avaliaram o efeito de diferentes quantidades de palha sobre a emergência de diferentes plantas daninhas dicotiledôneas e concluíram que a emergência de *Sida rhombifolia* é bastante prejudicada principalmente para quantidades de palha acima de 6,0 t.ha<sup>-1</sup>, embora espécies como, *Bidens pilosa*, *Euphorbia heterophylla* e *Ipomoea grandifolia* tenham sofrido pouca influência da cobertura morta.

Silva et. al. (2003), estudaram a emergência de plantas de tiririca (*Cyperus rotundus*) sob diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar e observaram que a

testemunha sem palha apresentou um número maior de plantas emersas, seguido pelas quantidades de palha de 2,0; 4,0 e 8,0 t.ha<sup>-1</sup>. A palha de cana nas quantidades de 16 e 20 t.ha<sup>-1</sup> proporcionou o menor número de plantas de tiririca emersas. Contudo, apesar do efeito supressor na emergência das plantas, a palha proporcionou um maior desenvolvimento da parte aérea das plantas emersas e ainda promoveu um incremento na massa seca dos tubérculos.

Novo et. al. (2004a, 2004b) também avaliaram os efeitos da palha de cana-de-açúcar sobre o desenvolvimento da parte aérea e da parte subterrânea de tiririca (*Cyperus rotundus*) e observaram que a aplicação de quantidades crescentes de palha sobre o solo, resultou em um menor número de plantas emersas, além da redução da área foliar, biomassa fresca e seca da parte aérea. Para a parte subterrânea das plantas de tiririca, Novo *et al* (2004b) verificaram uma redução no número de tubérculos e rizomas pela adição de palha até quantidades próximas a 8,5 t ha<sup>-1</sup>. A biomassa seca da parte subterrânea total também foi reduzida com o aumento da quantidade de palha.

Negrisoni et. al. (2002b), avaliando os efeitos da palha de cana-de-açúcar sobre a emergência de *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis* e *Panicum maximum*, observaram que em até 2,0 t.ha<sup>-1</sup> de palha houve um incremento na emergência de *B. plantaginea* e *P. maximum*, mas que a partir dessa quantidade, ocorreu uma inibição dessas espécies, enquanto que para *D. horizontalis* e *B. decumbens* a emergência foi apenas reduzida. A partir de 8,0 t.ha<sup>-1</sup> a quantidade palha passou a ser limitante, com alto nível supressor sobre todas as espécies citadas. A supressão das plantas daninhas pela cobertura morta está relacionada a um fator físico, onde as plântulas das espécies daninhas com pequena quantidade de reservas nos diásporos tem poucas chances de sobrevivência, 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).

A redução da amplitude térmica da superfície do solo pode interferir de modo decisivo na germinação de muitas espécies. A exigência de maior ou menor amplitude térmica do solo constitui-se no estímulo mais eficiente para germinação das plantas (Velini & Negrisoni, 2000). Assim a existência de um dossel de palha sobre o solo produz uma camada

isolante, reduzindo assim a amplitude térmica e conseqüentemente a germinação de algumas espécies de plantas daninhas.

Em função da grande redução inicial na emergência das principais espécies de plantas daninhas na cultura da cana, após a colheita, onde a quantidade de palha sobre o solo é máxima, pode levar a uma falsa impressão que em áreas de cana-crua, o controle de plantas daninhas poderá ser suprimido apenas pela palha (Velini & Negrisoli, 2000).

Assim, o que se tem observado em todos os sistemas de produção com algum tipo de cobertura sobre o solo é a insistência em trabalhar exclusivamente com herbicidas de pós-emergência sem efeito residual. No entanto, em muitas situações o controle de plantas daninhas deve ser mantido por longos períodos, como por exemplo, na cultura de cana-de-açúcar e em reflorestamentos, havendo urgência na procura de soluções e/ou alternativas que permitam o uso de herbicidas de ação residual em áreas com espessas camadas de palha.

#### **4.3. Dinâmica de herbicidas residuais sobre a cobertura morta**

A palha é apenas um das barreiras para o uso de herbicidas com ação preferencial ou exclusiva no solo. O acréscimo do teor 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 replantagem da cultura, tende a exercer forte sorção dos herbicidas limitando a sua eficiência.

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 pré ou pós-emergência da cana-de-açúcar, desde que esta não interfira na perfeita distribuição do herbicida no solo. O produto possui ainda um amplo espectro de controle, sendo eficiente no controle de diversas plantas daninhas de grande importância para a cultura da cana-de-açúcar. O herbicida tebuthiuron, N – [5 – (1,1 – dimetiletil) – 1,3,4 – tiadiazol – 2 –il]-N – N – dimetilureia, é do grupo químico dos derivados da uréia, com nomes comerciais Perflan (pó molhável) a 800g/Kg de i.a. ou Combine 500 SC (suspensão concentrada) a 500 g/L de i.a., com classes toxicológicas III-. No

Brasil está registrado para controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, sendo aplicado em pré e pós-emergência das plantas daninhas da cultura da cana-de-açúcar, em doses de 1,0 a 1,5 kg.ha<sup>-1</sup> e 1,6 a 2,4 L.ha<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo as menores para solos arenosos e as maiores para argilosos (Compêndio de defensivos agrícolas, 1999). A pressão de vapor do tebuthiuron é 2.10<sup>-6</sup> a 20°C, e possui valor de Log<sub>K<sub>OW</sub></sub> de 1.99 (Montgomery, 1997).

Existem controvérsias em relação à influência da cobertura morta na eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência. Enquanto alguns pesquisadores defendem a hipótese de que em sistema de plantio direto pode-se reduzir ou até mesmo eliminar a aplicação de herbicidas de pré-emergência, pelo efeito físico e/ou alelopático das coberturas, outros defendem a necessidade de aumento na dose pelo fato de parte do produto ficar retido na palha, não atingindo o solo. Embora o solo esteja coberto com uma camada de palha, sabe-se que determinadas espécies de plantas daninhas, ao germinarem, superam essa barreira física e se estabelecem no canavial, exercendo sua interferência, o que pode ser resultado do fato de alguns herbicidas serem mais fortemente retidos pela cobertura morta e outros menos (Rossi, 2004b).

Almeida (1992), avaliou a aplicação, em pré-emergência, das misturas oryzalin + metribuzin e cyanazine + metolachlor em diferentes sistemas de preparo de solo, constatando que as eficácias das mesmas não foram prejudicadas pela presença de cobertura morta, com ação semelhante no preparo convencional. Também Erbach & Lovely (1975) em experimentos de campo e de casa-de-vegetação com os herbicidas alachlor e atrazine, aplicados nas doses recomendadas sobre 2,0 e 4,0 t.ha<sup>-1</sup> de resíduos da cultura do milho, relataram que as coberturas não afetaram o controle de plantas daninhas.

Marin et. al. (1978) relataram que a interação dos herbicidas, aplicados em pré-emergência, sobre resíduos culturais é importante na conservação das práticas de plantio direto, uma vez que 60% ou mais da superfície do solo pode estar coberta, impedindo a difusão dos herbicidas aplicados. Neste sentido, alguns estudos têm sido conduzidos sobre a interação entre herbicidas e coberturas mortas, na tentativa de compreender os processos de adsorção, dessorção, escorrimento, volatilização e controle de plantas daninhas.

Os 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

& 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, verificaram-se que o aumento da adsorção desses herbicidas encontrava-se diretamente relacionado com a decomposição da cobertura morta.

Dao (1991) estudando a interação dos herbicidas metribuzin e S-ethyl metribuzin com resíduos frescos e com a palha de trigo, verificou a ocorrência de maior adsorção de S-ethyl metribuzin em relação ao metribuzin, embora o primeiro apresente uma solubilidade quatro vezes menor que o segundo. Além disso, o mesmo autor observou que ambos apresentavam maior adsorção na palha em relação a quatro tipos de solos estudados, atribuindo essa capacidade diferencial de adsorção do herbicida à mudança da composição química da palhada durante seu envelhecimento. O pesquisador conclui que o aumento da adsorção na palha ao envelhecer, encontrava-se associado com o declínio da concentração de celulose ou, inversamente, com o enriquecimento da palhada em lignina.

Em contrapartida, 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 desconheçam 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 a palhada seca.

Os resíduos culturais e as vegetações dessecadas, que permanecem sobre o solo podem interceptar grandes quantidades dos herbicidas residuais aplicados em pré-emergência, reduzindo assim a sua eficiência.

Comparando os herbicidas metolachlor e alachlor, Streck & Weber (1982) verificaram que o primeiro foi menos interceptado pela cobertura morta de trigo, atribuindo esse comportamento possivelmente pela solubilidade do primeiro ser maior que o segundo.

Velini & Negrisoli (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  $1 \text{ t.ha}^{-1}$  de palha sobre o solo, já com 10 e  $15 \text{ t.ha}^{-1}$  as porcentagens de interceptação da calda pela palha são de 99,4 e 99,5%, respectivamente. Desta

forma fica evidente que o herbicida aplicado diretamente sobre a palha nas condições em que normalmente são encontradas em áreas de cana-crua, é quase totalmente interceptado.

Mills et. al. (1989), estudando a dinâmica do herbicida clomazone aplicado sobre cobertura de trigo, observaram que mais de 40% do herbicida não atingiu a superfície do solo, sendo interceptado pela palhada e/ou volatilizado. Os pesquisadores 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<sup>-1</sup> em palhada de cana-de-açúcar e de aveia e observaram que praticamente todo o produto aplicado foi retido por quantidades de palha superiores a 4,0 t.ha<sup>-1</sup>. Tofoli et al. (2002a) avaliando a deposição e lixiviação de atrazine (5,0 L.ha<sup>-1</sup>), também em palhada de aveia e cana-de-açúcar, observaram uma interceptação de 85% do produto quando aplicado sobre quantidades de palha superiores a 6,0 t.ha<sup>-1</sup>, para ambas as palhadas testadas.

Velini et. al. (2004a), reportaram que a mistura formulada dos herbicidas hexazinone + diuron, apresenta uma elevada interceptação pela palha de cana-de-açúcar no momento da aplicação, atingindo valores acima de 95 % para ambos ingredientes ativos em quantidades de palha superiores a 7,5 t.ha<sup>-1</sup>. Também Rossi et. al. (2004a), pesquisando a deposição e lixiviação do herbicida metribuzin em palha de cana, reportaram uma interceptação próxima a 95% para esta mesma quantidade de palha.

Negrisoni et. al. (2002a) avaliaram a dinâmica de diuron em palha de cana-de-açúcar e observaram uma redução significativa na transposição do herbicida com quantidades de palha superiores a 2,0 t.ha<sup>-1</sup> além disso, a partir de quantidades de palha superiores a 15 t.ha<sup>-1</sup> a transposição foi nula.

Rodrigues (1993), afirma que 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 subsequentes e as condições climáticas prevaletentes durante e após a aplicação, como o período sem chuva, também influenciam o comportamento desses herbicidas na palha.

Alguns herbicidas apresentam grande facilidade em serem lixiviados para o solo quando ocorrem chuvas 24 horas após a aplicação, como é o caso do atrazine (Fornarolli et. al., 1998). Aproximadamente 87% do atrazine é removido da cobertura morta, quando submetido a uma chuva de 100 mm logo após aplicação do herbicida, e 77% do produto é removido da palha quando a chuva, com mesma intensidade, ocorre sete dias após aplicação do herbicida (Lowder & Weber, 1979).

Pastana (1972) observou retenção parcial do herbicida atrazine sobre resíduos culturais de milho ( $2,5 \text{ t.ha}^{-1}$ ), quando foi realizada lavagem insuficiente da palha. Sigua et al. (1993), relataram que a cobertura do solo com 2,0 e  $8,0 \text{ t.ha}^{-1}$  de resíduos da cultura do milho reduziram a lixiviação de atrazine em respectivamente 12 e 18%, quando comparado aos depósitos em solo sem a cobertura morta. Resultados semelhantes foram observados por Shipitalo et. al. (1990) e Edwards et. al. (1989), que constataram redução na lixiviação de atrazine em solos cobertos com quantidades elevadas de resíduos culturais.

Fornarolli et. al. (1998), em experimento de cobertura morta com aveia preta, verificaram que 24 horas após a aplicação de atrazine, uma irrigação por aspersão equivalente a 20 mm de precipitação foi suficiente para promover a lixiviação do herbicida da palha até a superfície do solo, não havendo diferenças significativas na quantidade de produto lixiviado entre zero, 4,5 e  $9,0 \text{ t.ha}^{-1}$ . Também Ghadiri et. al. (1984) e Sigua et. al. (1993), estudaram a lixiviação da atrazine sobre cobertura morta e encontraram resultados semelhantes.

Tofoli et. al. (2002a) avaliaram a deposição e lixiviação de atrazine ( $5,0 \text{ L.ha}^{-1}$ ) em palhada de aveia e cana-de-açúcar e observaram que apesar de ocorrer elevada 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 precipitação equivalente a 65 mm de chuva um dia após a aplicação do produto, atingindo valores acima de 90%.

Apesar do herbicida atrazine ser de fácil lixiviação, 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, de mistura em tanque de herbicidas dessecantes e residuais. Já os herbicidas metolachlor e alachlor apresentaram resultados contrários. Os mesmos 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%. Além disso, verificara, que os herbicidas mais lixiviáveis apresentaram maior retenção na palha quando em mistura com os menos lixiviáveis.

Marin et. al. (1978) em estudo de laboratório, reportaram que os herbicidas propachlor, atrazine, alachlor e cyanazine, quando aplicados em palhadas de milho não foram fortemente adsorvidos, sendo que mais de 50% da quantidade inicial aplicada foi lixiviada após irrigação correspondente a 20mm de precipitação.

Rossi et. al. (2004a), estudando a deposição e lixiviação do herbicida metribuzin (1960 g i.a.ha<sup>-1</sup>) sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar (5, 10, 15 e 20 t.ha<sup>-1</sup>), verificaram que na quantidade equivalente a 20 t.ha<sup>-1</sup>, 99% do herbicida foi lixiviado, quando simulada uma chuva correspondente a 30 mm de precipitação. Para as quantidades de palha de 5, 10, 15 t.ha<sup>-1</sup>, a mesma porcentagem de lixiviação foi alcançada com 22,0; 21,5 e 24,0 mm de chuva, respectivamente. Rossi et. al. (2004b), avaliando a eficácia do metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar no controle de quatro espécies de plantas daninhas (*Brachiaria plantaginea*, *Ipomoea grandifolia*, *Euphorbia heterophylla* e *Sida rhombifolia*), verificaram que mesmo sem a ocorrência de chuva após a aplicação o metribuzin apresentou um excelente nível de controle das plantas daninhas testadas.

Lamoreaux et. al. (1993), avaliaram a eficiência de dimethenamid, metolachlor e alachlor tendo como cobertura restos culturais de soja, milho e aveia em quantidades situadas em 1,12 a 8,96 t.ha<sup>-1</sup>, e relataram que esses herbicidas foram lixiviados das coberturas após irrigação de 1,6 a 12,8 mm. Esses pesquisadores verificaram ainda altos níveis de controle das infestantes para dimethenamid, quando comparado com os herbicidas metolachlor e alachlor e concluíram que a eficiência dos herbicidas foi maior na presença de resíduos de soja e menor com resíduos de aveia. Desta forma, essas observações sugerem que as características morfológicas e capacidade de adsorção da palhada influenciam na retenção e eficácia 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 6,0 t.ha<sup>-1</sup> de palha de aveia e 10,0 t.ha<sup>-1</sup> de palha de cana-de-açúcar, 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 simulada (65 mm), em ambos os experimentos. De acordo com

Negrisola et. al. (2004), a aplicação de sulfentrazone sobre a palha de cana proporcionou um controle total das espécies, *Cyperus rotundus* e *Ipomoea grandifolia*, quando simularam a ocorrência de 20mm de precipitação um dia após a aplicação. Os pesquisadores também verificaram a ocorrência de uma chuva de 20 mm aos 55 dias também promoveu um bom nível de controle a partir dos 63 dias após a aplicação, o que mostrou a permanência do produto na palha.

Rodrigues et. al. (2000b), estudando a influência da cobertura morta na retenção do imazaquin, em plantio direto, aplicaram doses de 75, 150 e 300 g.ha<sup>-1</sup> sobre 7,0 e 1,4 t.ha<sup>-1</sup> de resíduos de aveia-preta (*Avena strigosa* Schreb) e em solo sem cobertura. Amostras de palha e solo foram coletadas imediatamente após e vinte e quatro horas depois da aplicação de imazaquin, posteriormente o experimento foi irrigado e novas amostras foram coletadas para bioensaios e análises cromatográficas e verificaram que apesar da grande interceptação do produto pela cobertura morta em ambas as quantidades de palha, 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 em tanque de imazaquin com pendimethalin e sulfentrazone com 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.

Medeiros et. al. (2004) estudando a eficácia do herbicida imazapic (210 g.p.c.ha<sup>-1</sup>) no controle de tiririca, quando aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar e com ocorrência de períodos sem chuva após a aplicação do herbicida, concluíram que o imazapic aplicado sobre a palha promoveu um excelente controle da tiririca, mesmo com as chuvas equivalentes a 10 e 20 mm de precipitação ocorrendo somente após 60 dias da aplicação do produto.

Buzetti & Santos (1999) estudando o comportamento dos herbicidas diclosulan (25, 35 e 45 g.ha<sup>-1</sup>) e flumetsulam (120 kg.ha<sup>-1</sup>), aplicados sobre as quantidades de 0,3 e 0,6 t.ha<sup>-1</sup> de palha de aveia preta, obtiveram controle superior a 90% para as espécies *Amaranthus* sp, *Sida* sp e *Bidens pilosa* L., na ausência e presença da palha.

Anderson (1988) reportou que a interceptação e retenção do diclofop pela palha de trigo não afetaram adversamente sua bioatividade em sistema de plantio direto.

No entanto, o movimento do diclofop pode ser reduzido caso a precipitação ultrapasse quatro dias após a aplicação, deixando evidente a necessidade de ocorrência de chuvas em um curto período após a aplicação. Além disso, a interceptação e retenção do herbicida na palha sobre o solo reduziram a atividade do diclofop de 20 a 30%, embora, esta retenção tenha sido reduzida por irrigações simulando chuva.

Rodrigues et. al. (1997), utilizando 6,0 e 12,0 t.ha<sup>-1</sup> de palha de aveia preta como cobertura morta, verificaram que o herbicida trifluralin não atingiu o solo, mesmo quando submetido a uma irrigação de 20 mm de precipitação simulada 24 horas após a aplicação. Também Banks & Robinson (1982), relataram que o aumento dos resíduos culturais de trigo na superfície do solo proporcionou grande redução na lixiviação de metribuzin da palhada, quando submetido à água de irrigação. Menos de 45% do metribuzin aplicado atingiu o solo coberto com 2,25 t.ha<sup>-1</sup> de palha de trigo e submetido à lâmina de 3,0 mm de irrigação.

Almeida (1992) verificou que a eficácia das misturas em tanque de oryzalin com metribuzin e de cyanazine com metolachlor aplicados em pré-emergência no sistema de plantio direto, não foi prejudicada pela presença de 2,7 e 3,2 t.ha<sup>-1</sup> de cobertura morta, sendo os resultados semelhantes aos obtidos no sistema de plantio convencional.

Gravena et. al. (2002), com o objetivo de avaliar os efeitos da palha de cana-de-açúcar (0; 10 e 15 t.ha<sup>-1</sup>) e da mistura formulada de trifloxysulfuron sodium + ametrin (0; 1,75 e 2,00 kg p.c.ha<sup>-1</sup>), na emergência e acúmulo inicial de biomassa seca e no controle de plantas daninhas, observaram uma elevada ação supressiva da palha sobre as populações de *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Panicum maximum*, *Sida glaziovii* e *Amaranthus hybridus*. Nas populações de *Senna obtusifolia*, *Ipomoea hederifolia*, *Ipomoea grandifolia* e *Ipomoea nil* estes efeitos foram notados, porém sem nível de controle satisfatório. Já a mistura de herbicidas apresentou elevada ação de controle sobre todas as espécies. Na presença da palha, a mistura de herbicidas apresentou eficácia sobre as plantas de *Senna obtusifolia*, *Ipomoea nil*, *Ipomoea hederifolia* e *Ipomoea grandifolia* foi satisfatório. O controle de *Panicum maximum* somente foi satisfatório com a integração dos dois métodos de controle.

Costa et. al. (2004) estudou a absorção dos herbicidas, imazapic, metribuzin e trifloxysulfuron sodium + ametrin diretamente da palha de cana-de-açúcar, sem a ocorrência de chuvas após a aplicação, no controle de quatro espécies de plantas daninhas

(*Brachiaria plantaginea*, *Brachiaria decumbens*, *Ipomoea grandifolia* e *Euphorbia heterophylla*). Estes autores verificaram que os herbicidas metribuzin e trifloxysulfuron + ametrin apresentaram excelente nível de controle para todas as plantas daninhas, mostrando que 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.

Medeiros & Christoffoleti (2002), com o objetivo de avaliar a eficiência da mistura formulada dos herbicidas diuron + hexazinone (0,936 + 0,264 e 1,404 + 0,396 kg.ha<sup>-1</sup>) no controle de *Ipomoea grandifolia*, *Ipomoea hederifolia*, *Euphorbia heterophylla* e *Digitaria horizontalis* e do herbicida sulfentrazone (0,6; 0,7 e 0,8 kg.ha<sup>-1</sup>) no controle de *Cyperus rotundus* em vasos com cobertura de palha de cana-de-açúcar, nas quantidades de 0; 5; 10 e 15 t.ha<sup>-1</sup>, com chuvas 24 h após a aplicação e retirada a palha da superfície do solo 24h após as chuvas, relataram que a lixiviação dos herbicidas estudados, através da palha de cana-de-açúcar, é aumentada com a ocorrência de chuvas a partir de 10 mm, ocorrido 24 h após a aplicação dos herbicidas.

Velini et. al. (2004a), estudando a deposição e lixiviação da mistura formulada dos herbicidas hexazinone + diuron aplicado em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar, verificou que uma chuva equivalente a 20 mm são os mais importantes em termos de lixiviação dos herbicidas a partir da palhada, porém precipitações totais de 100 mm, realizadas aos 0, 7, 14 e 28 dias após aplicação, apresentou uma lixiviação de 81 a 41 % da hexazinona e 78 a 49% do diuron. Velini et al. (2004b) com o objetivo de avaliar os efeitos da palha da de cana sobre a eficácia dessa formulação aplicada em diferentes condições no controle de *Brachiaria plantaginea*, *Brachiaria decumbens*, *Ipomoea grandifolia*, *Euphorbia heterophylla* e *Sida rhombifolia*, verificaram que o produto não foi absorvido diretamente da palha pela passagem das plantas daninhas. Contudo, a ocorrência de chuva aos 14 dias após a aplicação, proporcionou níveis de controle superior a 90% para todas as plantas daninhas.

Negrisoni et. al. (2002a) avaliando a deposição e lixiviação do herbicida diuron em palha de cana-de-açúcar verificaram que, com a ocorrência de uma chuva após a aplicação, houve aumento significativo na lixiviação do herbicida na palha, alcançando 65% de transposição para uma chuva de 50 mm.

Pelo exposto, verifica-se que a deposição e lixiviação de herbicidas residuais aplicados sobre cobertura morta é de grande importância em função das mudanças que vem sendo observadas nos sistemas de produção, onde a presença de cobertura morta sobre o solo tem predominado em muitas culturas e regiões. Isto implica na necessidade de novos estudos, com objetivo de gerar informações que possam elucidar as interações entre as coberturas, as plantas daninhas e o comportamento dos principais herbicidas empregadas em sistemas de plantio com algum tipo palha.

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. Local**

O 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 2002.

### **5.2. Sistema de pulverização, simulações de chuva e unidades experimentais**

#### **5.2.1. Pulverização e simulação de chuva nos ensaios**

A pulverização do herbicida e a simulação de chuva foi realizada através de um equipamento instalado em uma sala fechada no NuPAM (Figura 1), sendo constituído de uma estrutura metálica, com 3 m de altura por 2 m de largura, que permite o acoplamento de um carrinho suspenso a 2,5 m de altura. A esse carrinho encontram-se acopladas duas barras de pulverização, uma responsável pelo sistema de simulação de chuva e

a outra pelo sistema de pulverização de defensivos agrícolas, as quais deslocam-se por uma área útil de 6 m<sup>2</sup> no sentido do comprimento do equipamento.

O tracionamento de ambas as barras é feito com o auxílio de um motor elétrico, através de correntes e engrenagens, proporcionando controle de velocidades constantes e previamente determinadas, conforme ajuste proporcionado por um modulador de frequência. O sistema de pulverização tem funcionamento independente do sistema de simulação de chuva, apesar de ambos compartilharem o mesmo equipamento e funções de controle.

A simulação de chuva foi realizada utilizando-se uma bomba hidráulica de pressão constante com acionamento automático, a qual bombeia água armazenada de um reservatório, com capacidade para 1.000 L, até a barra e bicos responsáveis pela formação de gotas de chuva. A barra de simulação de chuva é constituída por três bicos de pulverização TK-SS-20 de alta vazão, espaçado de 0,5 m entre eles e posicionados para proporcionar uma melhor uniformidade da precipitação simulada na área aplicada e encontra-se a 1,45 m de altura em relação à superfície das unidades experimentais. Este sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 0,2 Km.h<sup>-1</sup> (o que corresponde a 2,5 Hertz de frequência no modulador) e pressão de trabalho de 0,81 kgf.s<sup>-2</sup>. Estas especificações proporcionaram a produção de gotas artificiais de chuva com diâmetro mediano volumétrico (DMV) de aproximadamente 1140 micras, conforme informações fornecidas pelo fabricante da ponta de pulverização (*Spraying Systems Co.*) que em cada lâmina aplicada corresponde a uma chuva de aproximadamente 2,5 mm de precipitação.

A barra de pulverização é constituída por quatro bicos munidos de pontas de pulverização XR 110.02 VS, espaçadas de 0,5 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície das unidades experimentais. Para as pulverizações do herbicida, o sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km.h<sup>-1</sup>, o que correspondeu a 45,0 Hertz no modulador de frequência, com gasto de calda correspondente a 200 L.ha<sup>-1</sup>. O equipamento foi operado sobre pressão constante de 1,5 bar pressurizado por ar comprimido.

O produto comercial contendo tebuthiuron como i.a. utilizado foi o Combine 500 SC em suspensão concentrada (500 g i.a. L<sup>-1</sup>), aplicado na dose de 2,4 L.ha<sup>-1</sup>. Para tanto, foi preparada uma solução de 24mL do Combine 500 SC em 2,0L de água, em garrafa plástica com volume de 2,0L.



**Figura 1.** Sistemas de simulação de chuva (precipitação) e de pulverização do NuPAM.

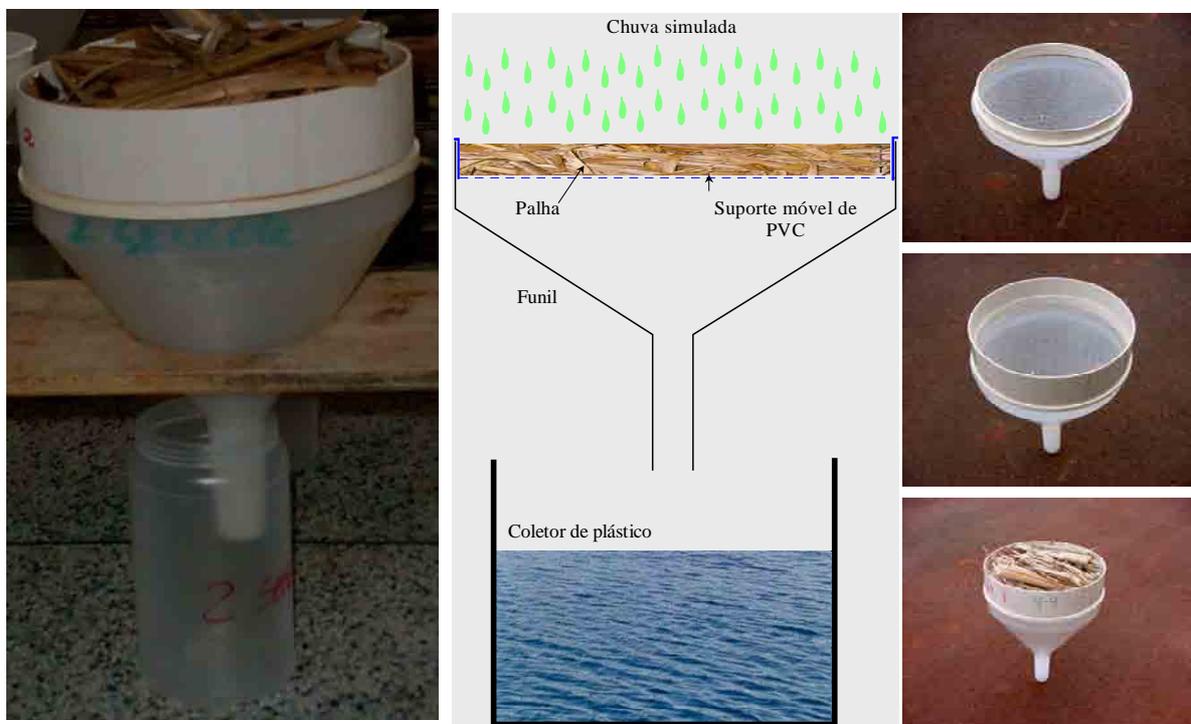
### 5.2.2. Unidades Experimentais

Para o estudo da transposição do herbicida pela palha no momento da aplicação foram constituídas unidades experimentais com potes plásticos de base retangular com área de  $0,01601\text{m}^2$  e um alvo plástico com a mesma área posicionado neste recipiente (Figura 2).



**Figura 2.** Suportes de plástico com as palhas usadas para transposição no momento da aplicação.

Para os estudos de dinâmica de deposição e lixiviação molhamento, as unidades experimentais foram constituídas por um conjunto de suporte móvel de PVC circular com área de  $0,4909\text{m}^2$ , usado para acomodar a palha de cana-de-açúcar, tela, funil e coletor de plástico, conforme Figura 3. Este conjunto foi nomeado de “sistema de lavagem de palha”. A organização das unidades experimentais, ao longo do percurso das barras do simulador, foi previamente determinada com o objetivo de padronizar a metodologia e minimizar o erro de distribuição das lâminas de chuva, nas condições estudadas (Figura 3).



**Figura 3.** Sistema de lavagem de palha com a unidade experimental (Botucatu, 2002).

### 5.3. Desenvolvimento do método analítico

No desenvolvimento do método analítico para determinação do tebuthiuron em água por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizado o padrão analítico de tebuthiuron fornecido pela Dow Agrosiences, com grau de pureza certificada de 99,6%.

#### 5.3.1. Calibração cromatográfica

Para o estudo dos parâmetros analíticos do método cromatográfico tendo em vista sua validação, foi realizada uma calibração da resposta do detector para o herbicida tebuthiuron. Foram preparadas soluções padrão com solvente metanol e água (60:40 v/v) nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 6,0  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  a partir de uma solução estoque de 100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  do padrão analítico preparado com o solvente metanol, devido sua

solubilidade. Triplicatas de cada uma das soluções nas diversas concentrações foram analisadas e quantificadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As características cromatográficas do método são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características do método cromatográfico empregado na determinação por CLAE do herbicida tebuthiuron (Botucatu, 2002)

<b>Características cromatográficas do método de quantificação do tebuthiuron</b>	
Fase estacionária	sílica-octadecil (C <sub>18</sub> )
Ø partícula (µm)	5,00
Comprimento da coluna (mm)	150,00
Ø interno da coluna (mm)	4,60
Fase móvel (v.v <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> OH: H <sub>2</sub> O (60:40)
Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	1,00
Volume de injeção (µL)	100,00
Tempo de retenção do herbicida tebuthiuron (min.)	4,00
λ (nm)	254

A partir das áreas dos picos (resposta do detector) e concentrações das soluções padrão 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 & Zünd (1993). Estes parâmetros estimam a confiabilidade do método analítico.

### 5.3.2. Curva de calibração para o tebuthiuron por CLAE

Na Tabela 2, são apresentadas as respostas cromatográficas expressas em áreas dos picos dos sinais analíticos dos padrões de tebuthiuron. Para obtenção da curva de calibração, foi aplicado o modelo de regressão linear aplicado por Meier & Zünd (1993).

**Tabela 2.** Áreas dos picos com as respectivas concentrações utilizadas, para obtenção da curva de calibração.

<b>Concentração (µg.mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área</b>
0,1	17.273,5
0,5	82.010,5
1,0	163.427,0
1,5	235.043,0
2,0	323.606,0
2,5	383.291,5
6,0	959.737,5

O coeficiente de determinação obtido ( $r^2$ ) foi de 0,999975 o que indica que o modelo linear explica a variabilidade dos dados de concentração em 99,99% demonstrando a existência de forte correlação entre as variáveis.

Os parâmetros de confiabilidade do método analítico desenvolvido foram estimados de acordo com o modelo proposto por Meier & 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.

Contudo, os valores estimados para esses parâmetros não são constantes sendo dependentes dos números de níveis de concentração utilizados, da distribuição e extensão na faixa de concentração trabalhada, do nível de confiança estatístico e do intervalo de confiança em função da reta de calibração, devendo por essas razões, serem utilizados criteriosamente, tendo, entretanto, atendido aos objetivos propostos neste trabalho para desenvolver metodologia para quantificação do herbicida tebuthiuron por CLAE.

### **5.3.3. Determinação e validação do método de extração**

Foi escolhido o solvente metanol como o mais apropriado para extração do herbicida tebuthiuron em água, devido a sua elevada solubilidade neste solvente. Para o teste de recuperação e determinação de possíveis interferentes na quantificação do tebuthiuron, foram preparadas soluções do herbicida em água da lavagem de palha de cana-de-açúcar coletada, a partir do padrão analítico de tebuthiuron ( $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$  em metanol), obtendo-se desta forma as seguintes concentrações: 6,0; 2,5; 2,0; 1,0; 0,5 e  $0,1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ . Para cada solução foram preparadas quatro repetições. Posteriormente, 5 mL de cada uma das soluções obtidas nas suas respectivas concentrações foram elevados a um volume de 10 mL, com metanol resultando em soluções nas seguintes concentrações: 6,0; 2,5; 2,0; 1,0; 0,5 e  $0,1 \mu\text{g.mL}^{-1}$  de tebuthiuron em metanol e água de lavagem de palha (60:40 v.v<sup>-1</sup>).

As soluções de diferentes concentrações preparadas em metanol: água em 60: 40 (v.v<sup>-1</sup>) foram filtradas 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 metanol/água foram lacrados e armazenados em geladeira a  $(8 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C})$ , para posterior análise por CLAE conforme descrição apresentada anteriormente. A quantificação do analito (herbicida) recuperado foi obtida através da curva de calibração (padronização externa) por CLAE. Este método de extração foi então utilizado para as quantificações do herbicida tebuthiuron nos estudos de deposição e lixivação do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar.

### **5.3.3.1. Teste de recuperação e método de extração do tebuthiuron em água**

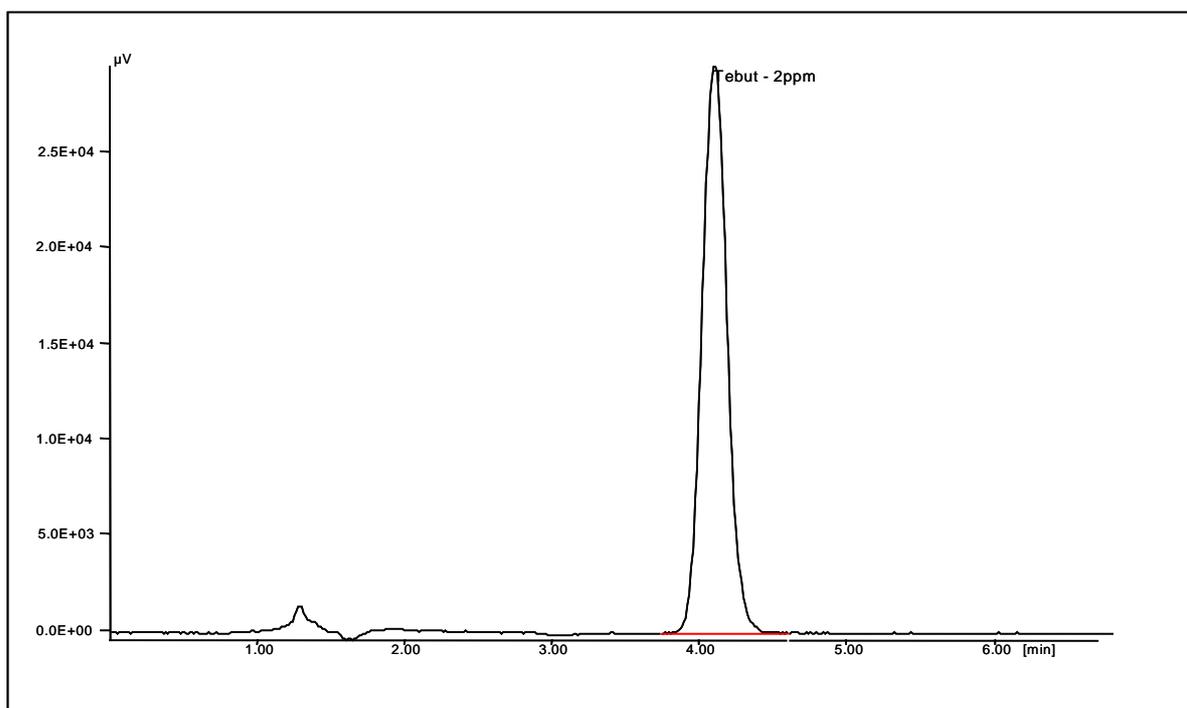
Para avaliar a extração do tebuthiuron em água de lavagem de palha de cana-de-açúcar foram empregadas 5 concentrações conhecidas do padrão analítico tebuthiuron, com a finalidade de se obter as seguintes concentrações em água de lavagem de palha, 6,0; 2,0; 1,0; 0,5 e 0,1  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

O sinal analítico dos picos de tebuthiuron foram transformados em área, comparando-se com a área dos padrões analíticos de 6,0; 2,5; 2,0; 1,0; 0,5 e 0,1  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  obtido a partir de uma solução estoque de 100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  do padrão analítico tebuthiuron.

O método utilizado apresentou uma recuperação média de 100,01% para as concentrações utilizadas. Esse percentual de recuperação é considerado aceitável pelo Laboratório Vegetal do Ministério de Agricultura, Brasil (1997), cujos valores devem se encontrar entre 70 e 110% e ainda foi preparado com padrão analítico puro como recomenda Lima & Galvão (2000). Por outro lado, Dean *et al.* (1996) reportam que a qualidade dos dados analíticos é dependente principalmente da variabilidade introduzida pelo método de preparação para extração da amostra do que qualquer outra variável envolvida. Em contraste com a alta tecnologia e precisão dos instrumentos analíticos, geralmente as técnicas de preparação e extração de amostras empregam, freqüentemente, tecnologias que são extensivamente laboriosas e demoradas. Dessa forma, quando se considera que o fator de recuperação do tebuthiuron foi obtido sem a necessidade de pré-concentração das amostras e também, sem a necessidade de derivatização, simplificando e agilizando o processo, justificando-se o emprego deste método.

Observa-se, na Figura 4, que o cromatograma da amostra de lavagem de palha de cana, preparada com a mesma técnica das análises, não apresentaram nenhum

interferente no tempo de retenção de 4,0 minutos, pelo detector utilizado para a análise do tebuthiuron.



**Figura 4.** Cromatograma de lavagem da palha de cana-de-açúcar por CLAE.

#### **5.4. Deposição e lixiviação do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar**

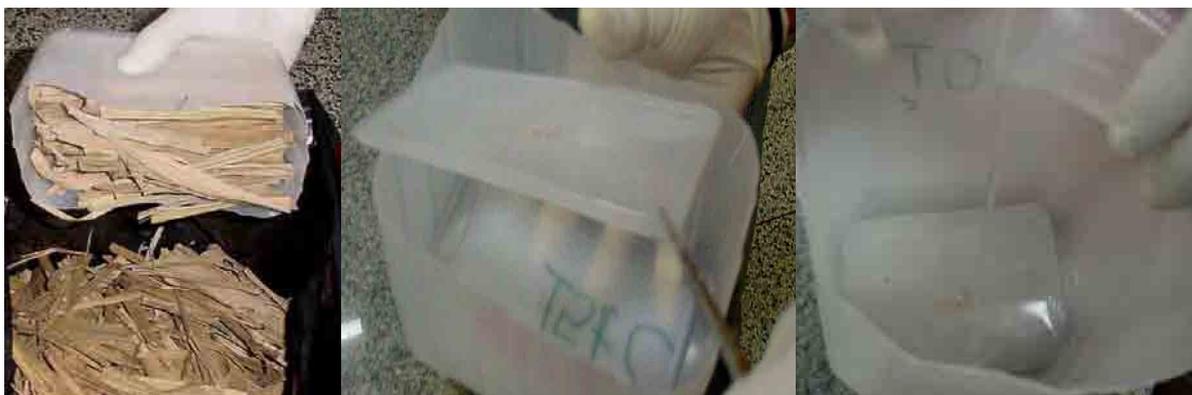
O estudo da dinâmica de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar foi constituído dos seguintes experimentos: transposição no momento da aplicação, deposição e lixiviação de tebuthiuron em diferentes quantidades de palha de cana de açúcar, deposição e lixiviação do tebuthiuron com diferentes períodos sem chuva após a aplicação (envelhecimento) e lixiviação do tebuthiuron submetido à lavagem com vinhaça.

##### **5.4.1. Estudo de transposição do tebuthiuron pela palha no momento da aplicação**

Neste ensaio foram determinadas as porcentagens de transposição da palha, pelo ativo tebuthiuron, no momento da aplicação. Foram estudadas as seguintes quantidades de palha de cana-de-açúcar: 0, 1, 2, 4; 6; 8; 10; 15 e 20t.ha<sup>-1</sup> de palha.

As respectivas quantidades de palha foram acondicionadas dentro das unidades plásticas descritas no item 5.2.2. para serem submetidas à aplicação (Figura 2). A pulverização do herbicida foi realizada na dose de  $2,4\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$  de produto comercial (Combine 500 SC), contendo 1200g de ingrediente ativo (i.a.) e com volume de calda de  $200\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$ , sendo este valor confirmado pela análise da solução da calda por CLAE.

Para coletar o tebuthiuron lixiviado, alvos plásticos, do formato das unidades experimentais utilizadas, foram posicionados abaixo da palha. Após a aplicação, as palhas foram descartadas e os alvos lavados com 50mL de água destilada (Figura 5). As soluções foram armazenadas em geladeira ( $8 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para posterior análise. O delineamento experimental deste ensaio foi inteiramente casualizado com quatro repetições.



**Figura 5.** Lavagem dos alvos plásticos para coleta do tebuthiuron transposto na aplicação.

#### **5.4.2. Deposição e lixiviação de tebuthiuron em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar submetidos a diferentes quantidades de chuva simulada**

No suporte móvel de PVC das unidades experimentais, foram colocadas as quantidades correspondentes a 5, 10 e  $15\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar. Em seguida foi realizada a aplicação de Combine 500 SC ( $500\text{g i.a. L}^{-1}$ ) na dose de  $2,4\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$  com vazão  $200\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$ . As concentrações das soluções utilizadas foram confirmadas pelas análises por CLAE.

Um dia após a aplicação (24 horas), as unidades experimentais com palha, foram submetidas à chuva artificial de 2,5; 5; 10; 20; 35; 50 e 65mm, sendo estas precipitações consideradas acumulativas. Cada lâmina aplicada correspondeu a 2,5mm de

chuva. A coleta das amostras foi realizada cinco minutos após a simulação de chuva sobre as unidades experimentais, com o objetivo de padronizar a possibilidade de ocorrência de erro, devido o excesso de água da chuva não embebida pela palhada.

Em cada simulação, a água que transpôs as parcelas foi coletada, medida. Uma alíquota de 30 ml foi retirada e armazenada em geladeira ( $8 \pm 3$  °C) para posterior análise e quantificação do tebuthiuron. As quantidades do produto foram acumuladas para determinação das curvas de saída do tebuthiuron em função das lâminas acumuladas de água.

As palhas foram pesadas no início ao final de todas as simulações das chuvas, para se determinar a quantidade de água que a palha reteve ao final das chuvas.

O delineamento experimental deste ensaio foi inteiramente casualizado com quatro repetições.

#### **5.4.3. Deposição e lixiviação do tebuthiuron com diferentes períodos sem chuva após a aplicação (envelhecimento)**

No suporte móvel de PVC das unidades experimentais, foi colocada a quantidade correspondente a  $10t.ha^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar, quantidade suficiente para minimizar ou impedir a passagem do herbicida pela palha apenas com o advento da pulverização.

As parcelas com as palhas foram submetidas a chuvas artificiais aos: 0, 1, 7, 14 e 28 dias após a aplicação (DAA), considerados períodos de permanência do herbicida. Durante estes períodos as parcelas foram mantidas em casa-de-vegetação.

A pulverização de tebuthiuron (Combine 500 SC) foi realizada na dose de  $2,4L ha^{-1}$  com gasto de calda de  $200L.ha^{-1}$ .

As amostras de palha foram submetidas à chuva artificial de 65mm iniciais, segundo o procedimento descrito no item 5.4.2. e a água que transpôs cada parcela dos diferentes períodos de permanência do tebuthiuron na palha, para cada lâmina estudada, foi coletada, medida e armazenada em geladeira ( $8 \pm 3$  °C) para posterior análise e quantificação das concentrações do tebuthiuron. As quantidades do herbicida foram

acumuladas para determinação das curvas de saída do tebuthiuron em função das lâminas acumuladas de água e tempo de permanência na palha.

Após a lavagem, as palhas foram mantidas em casa-de-vegetação e submetidas a novas precipitações de 20 mm após 7 e 14 dias após as primeiras chuvas, para todos os tempos de envelhecimento. Estas precipitações tiveram o objetivo de verificar se existe ainda liberação de tebuthiuron após uma segunda e terceira precipitação. As palhas foram pesadas antes e após o final de todas as simulações das chuvas, para se determinar a quantidade de água que a palha reteve ao final das chuvas.

O delineamento experimental deste ensaio foi inteiramente casualizado com quatro repetições.

#### **5.4.4. Estudo do efeito de vinhaça na lixiviação de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar.**

Este estudo foi realizado com objetivo de avaliar o efeito da vinhaça na dinâmica de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. A palha de cana foi colocada nos suportes de PVC, na quantidade de  $10t\ ha^{-1}$ .

Foi aplicado tebuthiuron a  $2,4L\ ha^{-1}$  e 24 horas após a aplicação foi realizada a lavagem com 20mm de vinhaça.

Aos 7 e 14 dias após a aplicação foram realizadas novas chuvas de 20mm para todas as parcelas, utilizando-se vinhaça ao invés de água.

Após a simulação de todas as chuvas com vinhaça a quantidade que transpôs cada parcela foi coletada, medida e armazenada em geladeira ( $8 \pm 3\ ^\circ C$ ) para posterior análise e quantificação das concentrações do tebuthiuron.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com quatro repetições.

#### **5.5. Procedimento de análise das amostras e dos dados**

Alíquotas de 5 mL da água de lavagem dos alvos, palhas e funil e os volumes de chuva coletados de cada lamina de chuva simulada foram armazenados em

geladeira ( $8 \pm 3$  °C), foram elevados a um volume de 10mL de metanol:água em 60: 40 (v.v<sup>-1</sup>). Estas soluções foram filtradas e analisadas conforme descrito no item 5.3.

Os sinais analíticos dos picos de tebuthiuron transformados em área foram comparados com a curva de calibração (padronização externa) das soluções padrão de tebuthiuron, conforme item 5.3.2.

A concentração do herbicida retido nos alvos plásticos, no funil, na palha e na água de lavagem, foi transformada para g.ha<sup>-1</sup> de ingrediente ativo do tebuthiuron em função da quantidade de água de lavagem e da lâmina de chuva simulada. Posteriormente, os dados obtidos foram ajustados segundo o modelo de Mitscherlich e submetidos à análise de regressão com auxílio do programa estatístico SAS.

### 5.5.1. Modelo de Mitscherlich

Modelo utilizado para representar a quantidade de tebuthiuron que transpôs a palha em porcentagem do produto aplicado (1200 g.ha<sup>-1</sup>) e para estimar a recuperação de herbicida na água de chuva (g.ha<sup>-1</sup>) em todos os experimentos.

$$Y = a*(1-10^{(-c*(x+b))})$$

Onde:

a, b e c = parâmetros da equação;

a = corresponde a assíntota máxima da curva;

Para os dados simulados representa a quantidade máxima de tebuthiuron em g.ha<sup>-1</sup> que se pode extrair da palha apenas com o advento da simulação de chuva;

b = deslocamento lateral da curva, ausência de transposição quando na ausência de simulação de chuva;

c = parâmetro indicativo da concavidade da curva;

x = lâmina de chuva aplicada na simulação da precipitação (mm);

Y = quantidade de herbicida recuperado na água de chuva (g.ha<sup>-1</sup>);

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar**

O estudo da deposição e lixiviação de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar foi constituído dos seguintes experimentos: transposição no momento da aplicação, deposição e lixiviação de tebuthiuron em diferentes quantidades de palha de cana de açúcar, dinâmica de tebuthiuron com diferentes períodos sem chuva após a aplicação (envelhecimento) e lixiviação do tebuthiuron submetido à lavagem com vinhaça.

#### **6.1.1. Estudo de transposição do tebuthiuron pela palha no momento da aplicação**

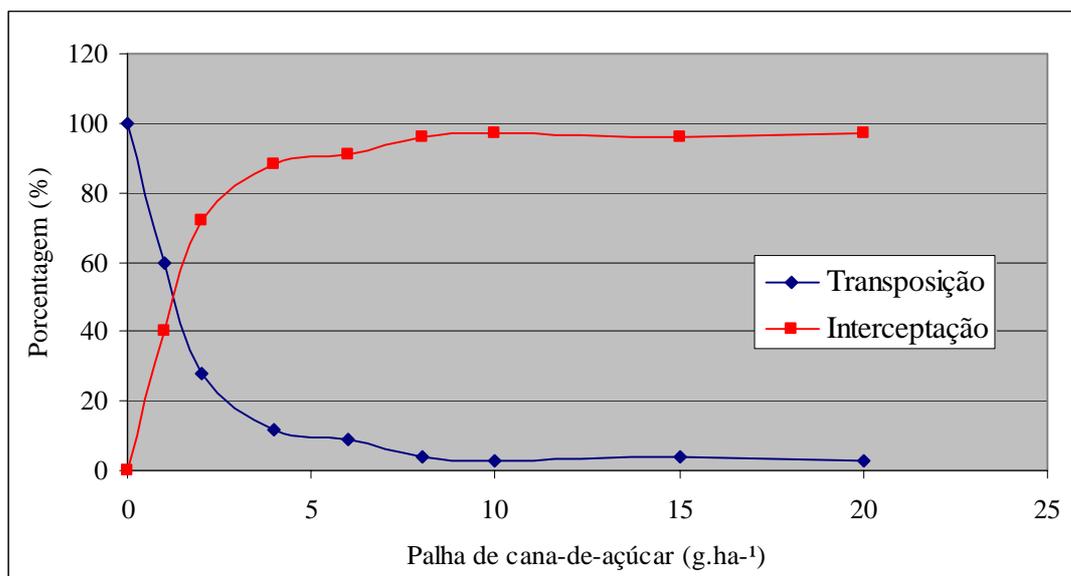
Neste experimento foram determinadas as porcentagens de transposição da palha, pelo ingrediente ativo do tebuthiuron, no momento da aplicação. As quantidades de palha de cana-de-açúcar utilizadas foram: 0, 1, 2, 4; 6; 8; 10; 15 e 20t.ha<sup>-1</sup> de palha, com a aplicação de 2,4L.ha<sup>-1</sup> de Combine 500 SC.

Na Tabela 3 e na Figura 6 são apresentados os resultados de interceptação x transposição do tebuthiuron no momento da aplicação obtidos para as unidades experimentais de 0,01601m<sup>2</sup>, considerando-se a aplicação de 1.200g.ha<sup>-1</sup> de ingrediente ativo de tebuthiuron (2,4 L/ha de produto comercial).

**Tabela 3.** Intercepção x transposição do tebuthiuron obtidos com as unidades experimentais de 0,01601m<sup>2</sup>

Tratamentos (t.ha <sup>-1</sup> )	Quantidade transposta (g.i.a.ha <sup>-1</sup> )	Quantidade Interceptada (g.i.a.ha <sup>-1</sup> )	% Transposta	% Depositada
0	1200,00	0,00	100,00	0,00
1	714,72	485,28	59,56	40,44
2	341,76	858,24	28,48	71,52
4	148,92	1051,08	12,41	87,59
6	102,60	1097,40	8,55	91,45
8	43,32	1156,68	3,61	96,39
10	37,92	1162,08	3,16	96,84
15	51,84	1148,16	4,32	95,68
20	36,72	1163,28	3,06	96,94

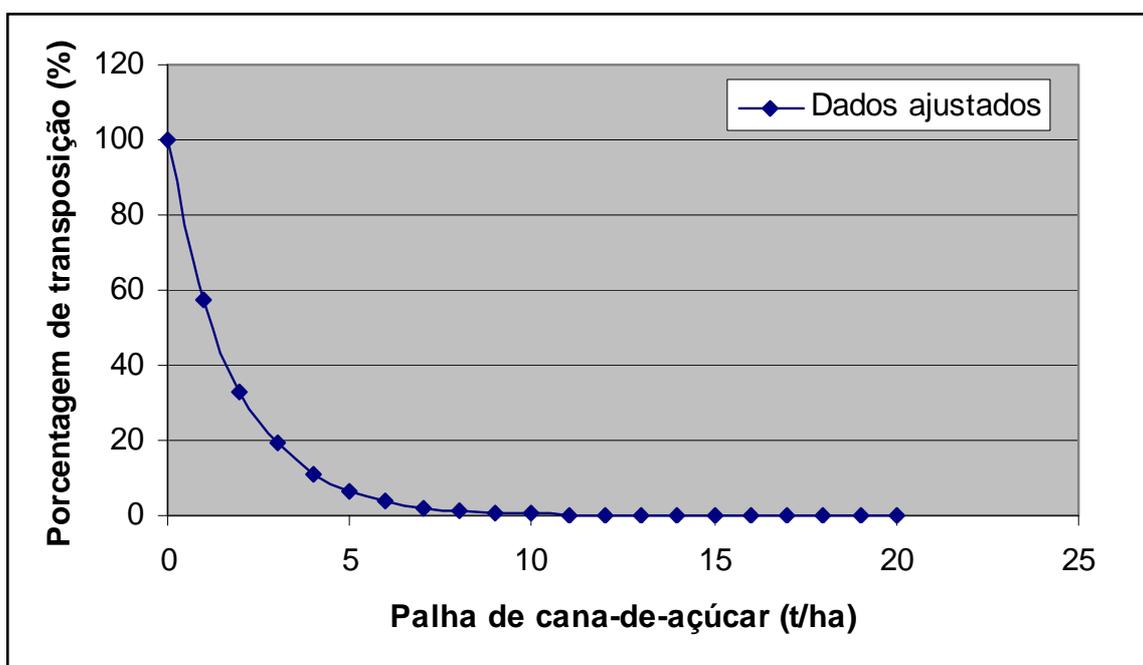
A porcentagem de transposição para 0, 1, 2, 4; 6; 8; 10; 15 e 20t.ha<sup>-1</sup> de palha foi de 100,00; 59,56; 28,48; 12,41; 8,55; 3,61; 3,16; 4,32 e 3,06%, respectivamente. A intercepção foi obtida pela diferença do herbicida que transpôs a palha pela quantidade de herbicida aplicado, obtendo-se para 0, 1, 2, 4; 6; 8; 10; 15 e 20t.ha<sup>-1</sup> de palha, as porcentagens de intercepção de 0; 40,44; 71,52; 87,59; 91,45; 96,39; 96,84; 95,68 e 96,94%, respectivamente.



**Figura 6.** Transposição x Intercepção do tebuthiuron aplicado em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar.

Neste experimento foi utilizado o Modelo de Mitscherlich como descrito no item 5.5.1 do Material e Métodos, onde o parâmetro “a” foi considerado 100 e o “b” foi considerado zero. A análise da equação de regressão para transposição de tebuthiuron aplicado na palha de cana-de-açúcar apresentou um coeficiente de determinação de 0,98889 demonstrando um ajuste preciso dos dados aos modelos utilizados.

Na Figura 7 pode-se observar os dados ajustados pelo modelo utilizado neste experimento, onde não houve mudança no comportamento da curva, permitindo demonstrar o ajuste dos dados e sua precisão no comportamento da interceptação do tebuthiuron na palha de cana de açúcar.



**Figura 7.** Dados ajustados para a transposição do tebuthiuron no momento da aplicação em diferentes quantidades de palha.

Pelos resultados obtidos pode-se observar que as quantidades de palha superiores a  $5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  utilizadas neste trabalho apresentaram uma interceptação quase que total do herbicida aplicado, com transposições de tebuthiuron, no momento da aplicação, inferiores a 10% da quantidade de produto aplicada. Este fato torna ainda maior a dependência de chuva após a aplicação, pois existe a necessidade de herbicidas pré-emergentes atingirem o solo para que possam atuar de

forma eficiente e a quantidade de palha encontrada sobre o solo em áreas de cana-crua normalmente são superiores a  $4\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha.

Resultados obtidos por Velini & Negrisoni (2000), com aplicação de corante FDC-1 (simulando herbicida) em camadas de palha de 0 a  $15\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , mostram que com apenas  $1\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , somente 35,5% transpôs a palha no momento da aplicação. Com 10 e  $15\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  as porcentagens interceptadas pela palha foram de 99,4 e 99,5%, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Negrisoni et al. (2002), avaliando a passagem do diuron no momento da aplicação em quantidades situadas entre 0 e  $20\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar, observaram que na presença de somente  $2\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  a lixiviação do herbicida foi de 28% e com  $5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , foi reduzida para 5%. Não houve lixiviação do produto a 0% a passagem nas maiores quantidades de palha utilizada.

Tofoli et al. (2002b), avaliando a interceptação dos herbicidas atrazine e sulfentrazone em palha de aveia e cana-de-açúcar; metolachlor em palha de aveia e milho e tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar, além do corante FDC-1 (azul brilhante), utilizado como traçante, simulando a aplicação de herbicidas, em palha de cana e pinus (serrapilheira), mostraram como resultados as médias de interceptação das diferentes tipos de palhada e herbicidas que foram: 100; 56; 40; 28; 17; 19; 10; 10; 6; 4; 3; 2 e 1% para as quantidades dos diferentes tipos de palha utilizados 0; 1; 2; 2,5; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 12; 15 e  $20\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , respectivamente.

O herbicida metribuzin foi retido próximo a 50% quando aplicado nas condições descritas em material e métodos, na presença de  $1\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar cv. SP 80-1816. Com  $2,5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha houve um incremento de quase 25% de retenção do herbicida, totalizando em média 73,4%. Quando uma quantidade de  $5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  de palha foi utilizada, verificou-se que a porcentagem de retenção foi de 93,1%, porém utilizando  $7,5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$  a deposição, aumentou para 97,5%, e a partir dessa quantidade houve aumento gradativo da deposição em quantidades crescentes de palha até  $20\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , quando a deposição foi próxima a 100%. Assim, verificou-se que grande porcentagem da deposição ocorreu em quantidade de palha próxima a  $5,0\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ . A partir desta quantidade, o incremento de deposição foi mínimo (Rossi, 2004c).

Mesmo havendo pequenas diferenças entre os resultados obtidos com tebuthiuron e os outros herbicidas estudados por Velini & Negrisoni (2000), Negrisoni et al. (2002), Tofoli et al. (2002b) e Rossi (2004c) o comportamento para maiores quantidades dos diferentes tipos de palhada foi semelhante aos verificados neste estudo.

### 6.1.2. Deposição e lixiviação de tebuthiuron em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar

Neste experimento o herbicida tebuthiuron foi aplicado na dose de  $2,4\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$  e com volume  $200\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$ , sobre quantidades de palha de 5, 10 e  $15\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ , simulando posteriormente chuva de 2,5; 5; 10; 20; 35; 50 e 65mm de precipitação, um dia após a aplicação.

Na Tabela 4 são apresentadas as quantidades médias de tebuthiuron em  $\text{g}\cdot\text{i}\cdot\text{a}\cdot\text{ha}^{-1}$  que lixiviaram nas diferentes quantidades de palha após a chuva acumulada de 65mm.

**Tabela 4.** Quantidade média de tebuthiuron, recuperada, que lixiviou da palha nos tratamentos aplicados com simulação acumulada de 65mm de chuva.

Tratamentos	Quantidade total ( $\text{g}\cdot\text{i}\cdot\text{a}\cdot\text{ha}^{-1}$ )	% tebuthiuron em relação aplicado
<b>5 t.ha<sup>-1</sup></b>	626,14	52,18
<b>10 t.ha<sup>-1</sup></b>	613,03	51,09
<b>15 t.ha<sup>-1</sup></b>	605,25	50,44

Desta forma, verificou-se que a lixiviação do tebuthiuron alcançou cerca de 50% da dose aplicada, considerando-se uma precipitação acumulada de 65 mm. Assim, somente metade da dose aplicada chegando ao solo, o que poderia resultar em níveis de controle insatisfatórios das plantas infestantes e perda de residualidade do herbicida.

Na Figura 8 são apresentados os dados ajustados pela equação de Mitscherlich. Nesta figura é possível observar o comportamento da lixiviação do tebuthiuron em cada lâmina de chuva aplicada, para cada quantidade de palha de cana-de-açúcar empregada (5; 10 e  $15\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ ). Os parâmetros “a”, “b” e “c” foram estimados através da análise da equação de regressão para lixiviação de tebuthiuron em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar. Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros ajustados pelo Modelo de Mitscherlich .

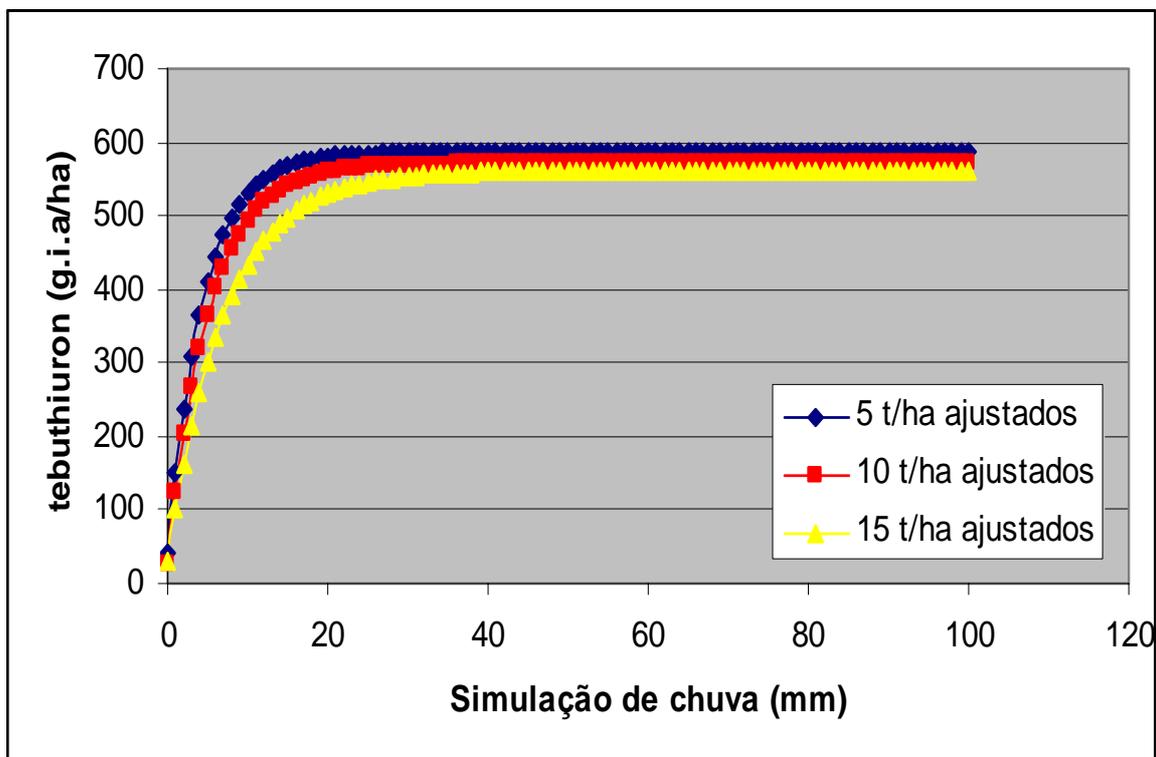


Figura 8. Lixiviação do tebuthiuron em diferentes quantidades de palha (Dados ajustados).

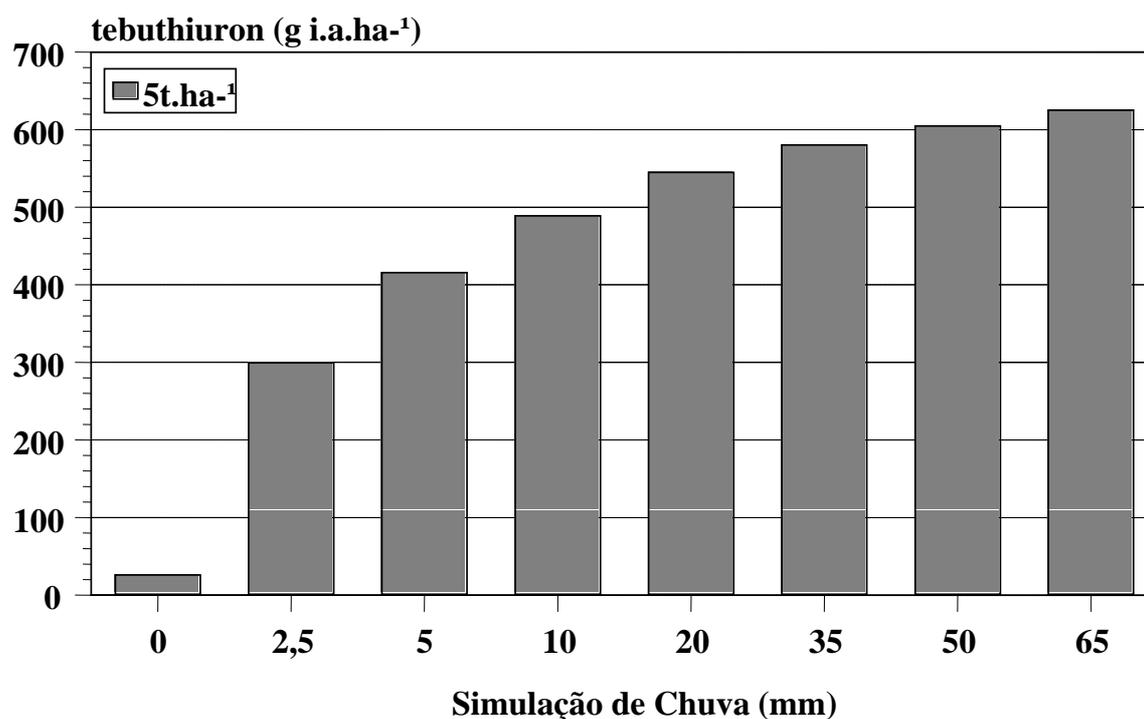
Tabela 5. Parâmetros das equações de regressão obtidas pela aplicação do modelo de Mitscherlich para lixiviação do tebuthiuron em diferentes quantidades de palha.

Tratamentos	Parâmetros dos Modelos de Mitscherlich			Coeficiente de determinação (r <sup>2</sup> )	Valor F
	a	b	c		
5 t.ha <sup>-1</sup>	586,76	0,3112981	0,0975684	0,99709	570,71**
10 t.ha <sup>-1</sup>	570,73	0,2435262	0,0842999	0,99671	482,00**
15 t.ha <sup>-1</sup>	561,09	0,3942604	0,06190016	0,97801	401,29**

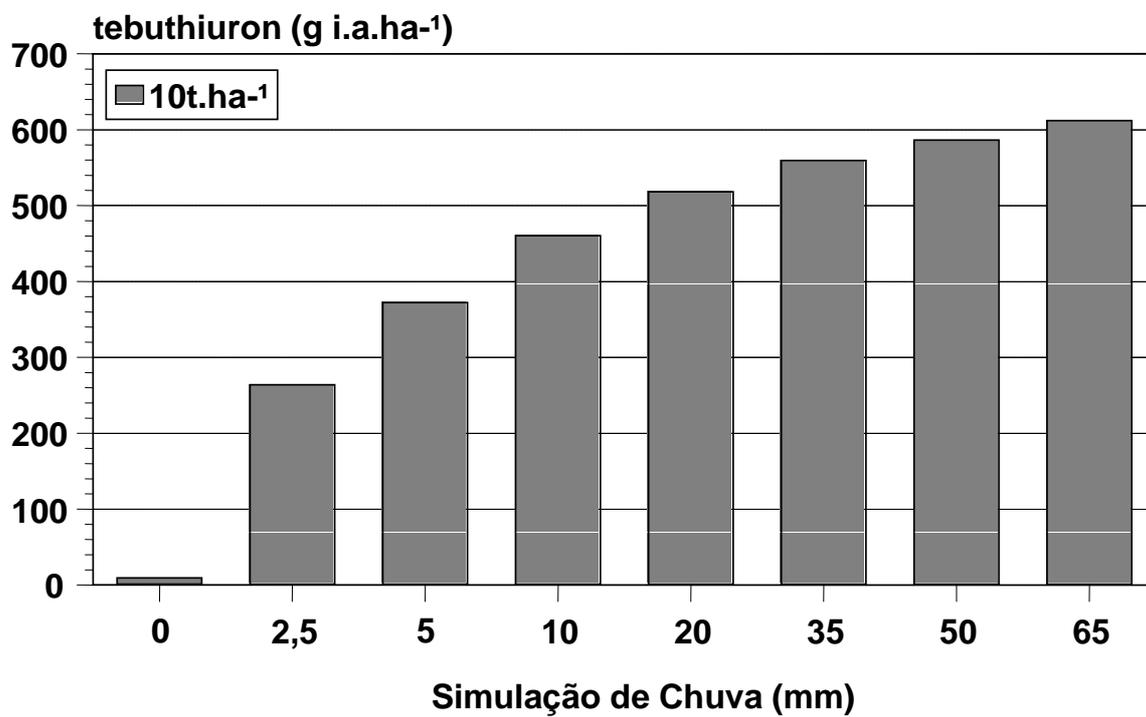
\*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Assim, verifica-se que 20 mm de chuva simulada os valores de saída de tebuthiuron foram diferentes, e seguiram um padrão, quanto menor a quantidade de palha maior a saída de produto. A partir de 20 mm de precipitação houve uma tendência dos dados a serem similares, independentemente da quantidade de palha analisada. Isto mostra que para futuros experimentos de lixiviação de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar, a simulação de 20 mm de chuva, seria suficiente para comparar as principais diferenças de lixiviação do herbicida em diferentes quantidades de palha.

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados separadamente os dados de deposição e lixiviação de tebuthiuron obtidos em cada chuva simulada em cada quantidade de palha estudada. O valor correspondente a zero mm representa a quantidade de tebuthiuron que transpôs a palha no momento da aplicação, ou seja, antes da aplicação das lâminas de chuva.

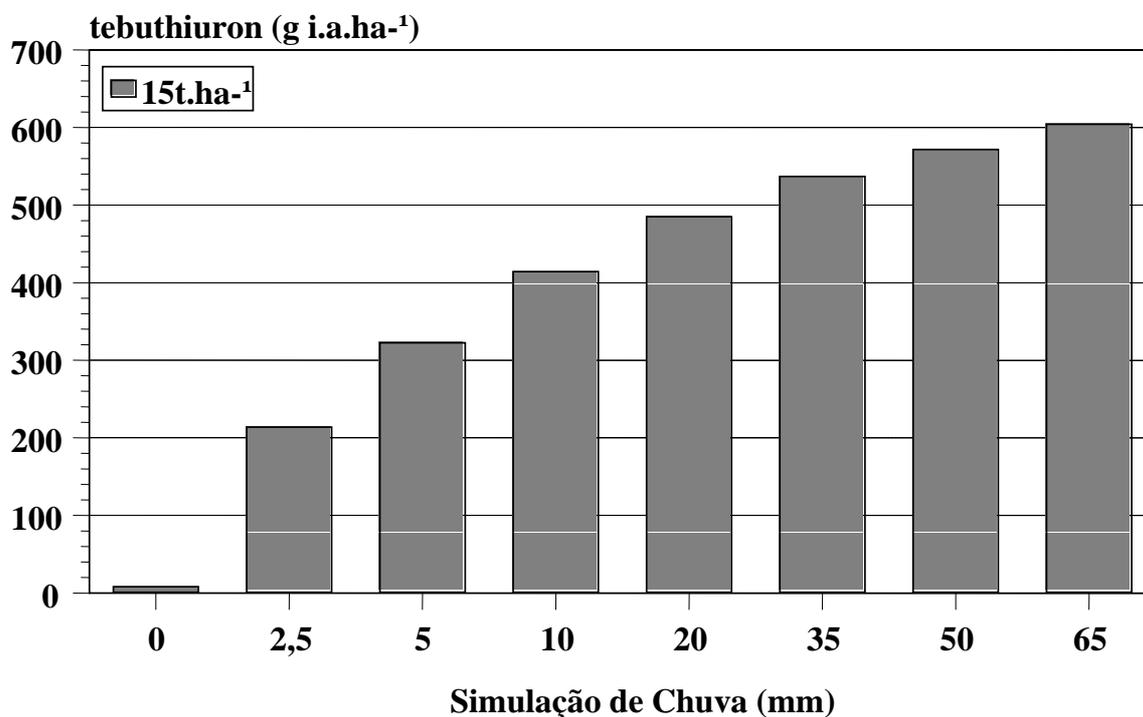


**Figura 9.** Porcentagem de lixiviação do tebuthiuron sobre 5t.ha<sup>-1</sup> de palha de cana.



Fig

ura 10. Porcentagem de lixiviação do tebuthiuron sobre 10t.ha<sup>-1</sup>de palha de cana.



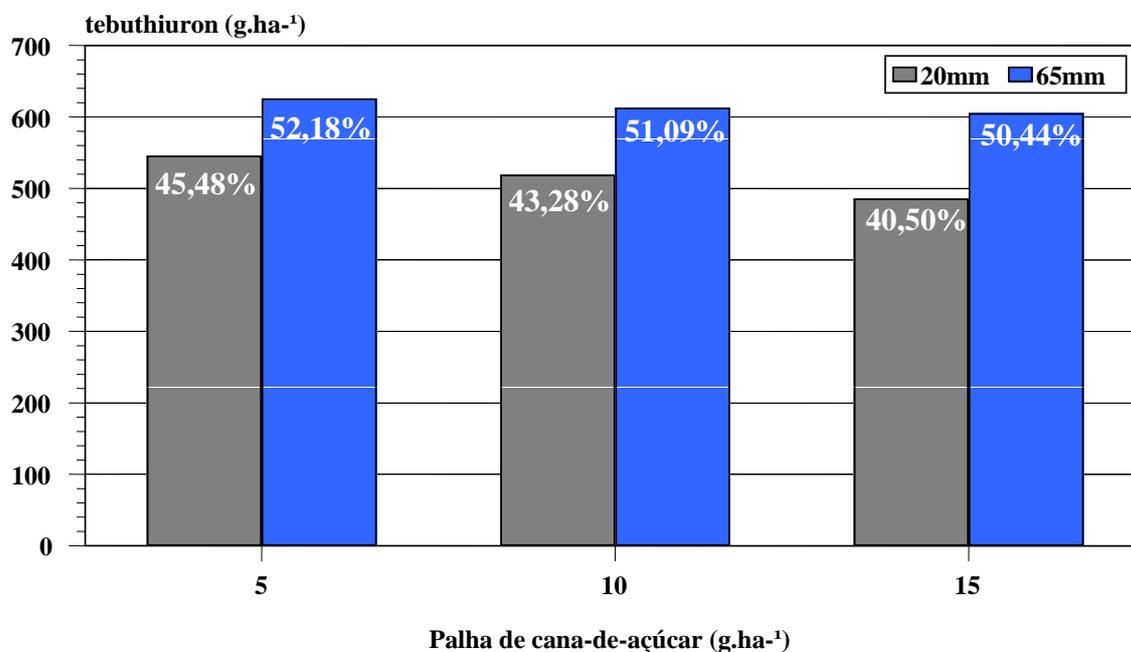
Fig

**ura 11.** Porcentagem de lixiviação do tebuthiuron sobre 15t.ha<sup>-1</sup> de palha de cana.

Pelos resultados apresentados nas figuras de 9; 10 e 11 pode-se observar que a quantidade de tebuthiuron lixiviado pelas lâminas aplicadas, pouco variou em relação à quantidade de palha utilizada. Para 5t.ha<sup>-1</sup> de palha de cana, a lâmina de 2,5mm lixiviou 25,03% do produto aplicado, enquanto que para 10 e 15t.ha<sup>-1</sup> de palha de cana a mesma lâmina lixiviou 22,09 e 17,91% do produto aplicado, respectivamente. Isto mostra que o efeito das primeiras lâminas de chuva simulada no processo de lixiviação, para cada quantidade de palha de cana, foi mais intenso retirando quantidades maiores do herbicida retido na palha, quando comparado às lâminas finais, onde este processo foi amenizado. Fato este, provavelmente explicado pela maior quantidade de produto disponível para lixiviação no momento da ocorrência das primeiras lâminas. A lâmina de 20mm mostrou-se extremamente importante e suficiente para lixiviar quase a totalidade do produto em relação a quantidade do herbicida aplicado. Ao final dos 65mm de chuva acumuladas as porcentagens de saída para 5, 10 e 15t.ha<sup>-1</sup> de palha foram 52,18; 51,09 e 50,44% do total aplicado.

Na Figura 12 são apresentadas as quantidades de tebuthiuron recuperadas (g.ha<sup>-1</sup> de ingrediente ativo e porcentagem do total aplicado) nas simulações de chuva até 20 mm acumulados e até 65mm acumulados, para as diferentes quantidades estudadas de palha de cana-de-açúcar. Considerando-se a quantidade retirada pela lâmina de 65mm como a quantidade total

recuperada, observa-se que as lâminas acumuladas até 20mm carrearam 87,16; 84,71 e 80,29% do total retirado para 5, 10 e 15 t.ha<sup>-1</sup> de palha, respectivamente.



Fig

**ura 12.** Quantidade de tebuthiuron acumulado na lâmina de 20 e 65mm.

Tofoli et al. (2002a) estudando a dinâmica de atrazine em 10 t.ha<sup>-1</sup> palha de cana-de-açúcar simulando lâminas de chuva de 2,5; 5,0; 10; 20; 35; 50 e 65 mm, obtiveram respectivamente 17; 32; 50; 63; 76; 86 e 92% de lixiviação do herbicida da palha. Considerando-se a quantidade retirada pela lâmina de 65mm como a quantidade total recuperada, para o herbicida atrazine, as lâminas acumuladas até 20mm retiraram 68,47% do total retirado para 10 t.ha<sup>-1</sup> de palha. Esta quantidade de saída de atrazine quando comparada a quantidade de saída de tebuthiuron em 10 t.ha<sup>-1</sup> de palha, mostra que o tebuthiuron é mais lixiviado nas primeiras lâminas e tem maior dificuldade de lixiviação pela cana-crua, quando quantidades superiores de chuva são simuladas, o que mostra que o tebuthiuron foi mais retido na palha que o atrazine.

Para o herbicida metribuzin, Rossi (2004b), alcançou para os tratamentos de 5; 10 e 15 t.ha<sup>-1</sup>, o valor de 99% de extração de metribuzin da palha de cana-de-açúcar pela simulação de chuva de 22 mm.

Cavenaghi et al. (2002), avaliando a dinâmica de sulfentrazone em 10 t.ha<sup>-1</sup> palha de cana alcançou 67% de lixiviação em 65mm de chuva simulada. Considerando-se a quantidade carregada pela lâmina de 65mm como a quantidade total recuperada, para o herbicida sulfentrazone, as

lâminas acumuladas até 20mm lixiviaram 86,6% do total, considerando-se 10 t.ha<sup>-1</sup> de palha. Essa porcentagem é similar a lixiviação do tebuthiuron em 10 t.ha<sup>-1</sup> de palha (84,71%).

### 6.1.3. Deposição e lixiviação do tebuthiuron com diferentes períodos de permanência na palha (envelhecimento)

A quantidade de palha utilizada neste experimento foi de 10t.ha<sup>-1</sup>, escolhida em função dos resultados obtidos no ensaio de lixiviação do tebuthiuron pela palha no momento da aplicação, onde mostrou que com de 10t.ha<sup>-1</sup> de palha a interceptação do produto foi de aproximadamente 97% do aplicado. Os intervalos entre a aplicação e a simulação de chuva foram previamente definidos, para representar o envelhecimento de tebuthiuron na palha de cana-de-açúcar, ou seja, o tempo de contato entre produto e palha. Os intervalos definidos foram de 0; 1 ; 7; 14 e 28 dias.

Novamente foram aplicados 2,4L.ha<sup>-1</sup> de Combine 500SC com volume de calda equivalente a 200 L.ha<sup>-1</sup>. Após cada intervalo de tempo as amostras de palha foram submetidas à simulação de chuva acumuladas até 65mm.

Na tabela 6, são apresentados os dados referentes as quantidades de tebuthiuron lixiviados nos diferentes intervalos estudados neste trabalho, quando submetidos a 65 mm de chuva acumulada. A quantidade total de tebuthiuron extraída com simulação acumulada de 65mm de chuva nos diferentes períodos de permanência do tebuthiuron na palha de cana-de-açúcar foram: 77,55; 62,15; 48,08; 31,82 e 26,78% para os períodos de 0, 1, 7, 14 e 28 DAA, respectivamente.

**Tabela 6.** Quantidade de tebuthiuron recuperada nos tratamentos aplicados.

<b>Tratamentos</b>	<b>Quantidade total (g.ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>% tebuthiuron em relação aplicado</b>
<b>0 DAA</b>	930,55	77,55
<b>1 DAA</b>	745,80	62,15
<b>7 DAA</b>	577,00	48,08
<b>14 DAA</b>	381,78	31,82
<b>28 DAA</b>	321,40	26,78

Neste experimento foi utilizado o Modelo de Mitscherlich como descrito no item 5.5.1 do Material e Métodos, onde o parâmetro “a”, “b” e “c” foram estimados através da análise

da equação de regressão para a quantidade de tebuthiuron lixiviado, nos diferentes períodos de permanência do tebuthiuron na palha de cana-de-açúcar.

Na Tabela 7 podem ser observados os parâmetros obtidos através do ajuste do Modelo de Mitscherlich .

**Tabela 7.** Descrição da estimativa dos parâmetros das equações de regressão, obtidas pela aplicação dos modelos de Mitscherlich para a lixiviação de tebuthiuron na simulação de chuva nos diferentes períodos de permanência.

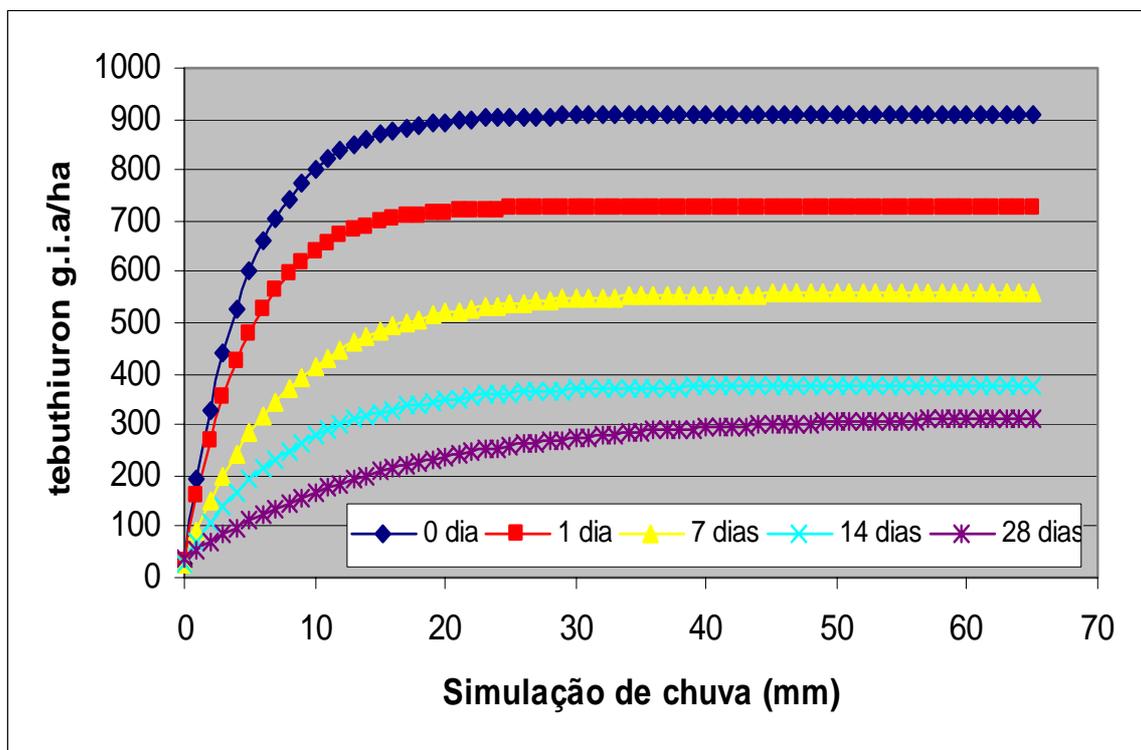
Tratamentos	Parâmetros dos Modelos de Mitscherlich			Coeficiente de determinação (r <sup>2</sup> )	Valor F
	a	b	c		
<b>0 DAA</b>	908,31	0,1513047	0,0912349	0,99336	1505,38**
<b>1 DAA</b>	727,60	0,20001179	0,0901765	0,99204	1276,57**
<b>7 DAA</b>	558,00	0,4016396	0,0567122	0,98857	741,34**
<b>14 DAA</b>	376,41	0,5916937	0,0551484	0,98849	766,46**
<b>28 DAA</b>	317,84	2,0405072	0,026892	0,99000	758,18**

\*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Na Figura 13 são apresentados os dados ajustados pelo modelo de Mitscherlich para a lixiviação de tebuthiuron, nos diferentes períodos de permanência do herbicida na palha de cana-de-açúcar.

A análise da Figura 13 mostra que houve uma maior lixiviação do tebuthiuron, quando a simulação de chuva foi realizada imediatamente após a aplicação do produto na palha, em relação aos demais tratamentos. Observou-se ainda uma menor transposição no tratamento de 1, 7, 14 e 28 DAA na quantidade de 10 t.ha<sup>-1</sup> palha de cana-de-açúcar, na simulação de precipitação de 65mm.

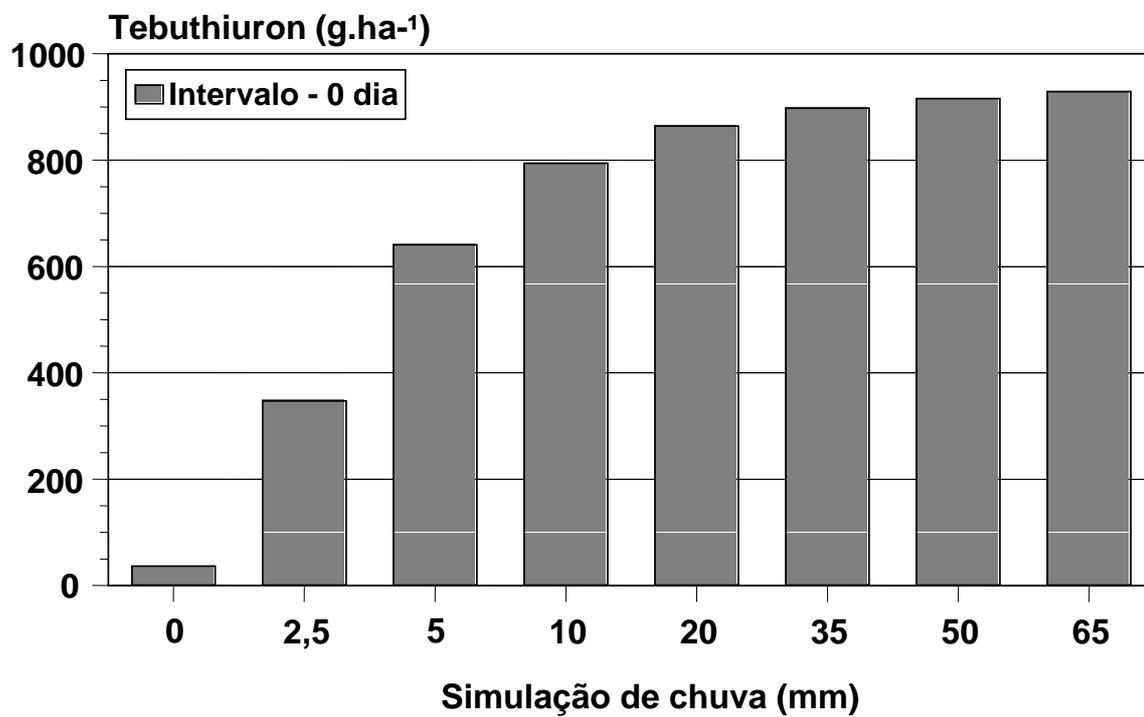
O comportamento das curvas de lixiviação do tebuthiuron nos diferentes períodos de envelhecimento foram diferenciados. Observou-se uma relação inversamente proporcional entre a quantidade do herbicida lixiviada e o tempo de envelhecimento. Assim, quanto maior o período de permanência do tebuthiuron na palha, menor será sua lixiviação independente da quantidade de chuva simulada.



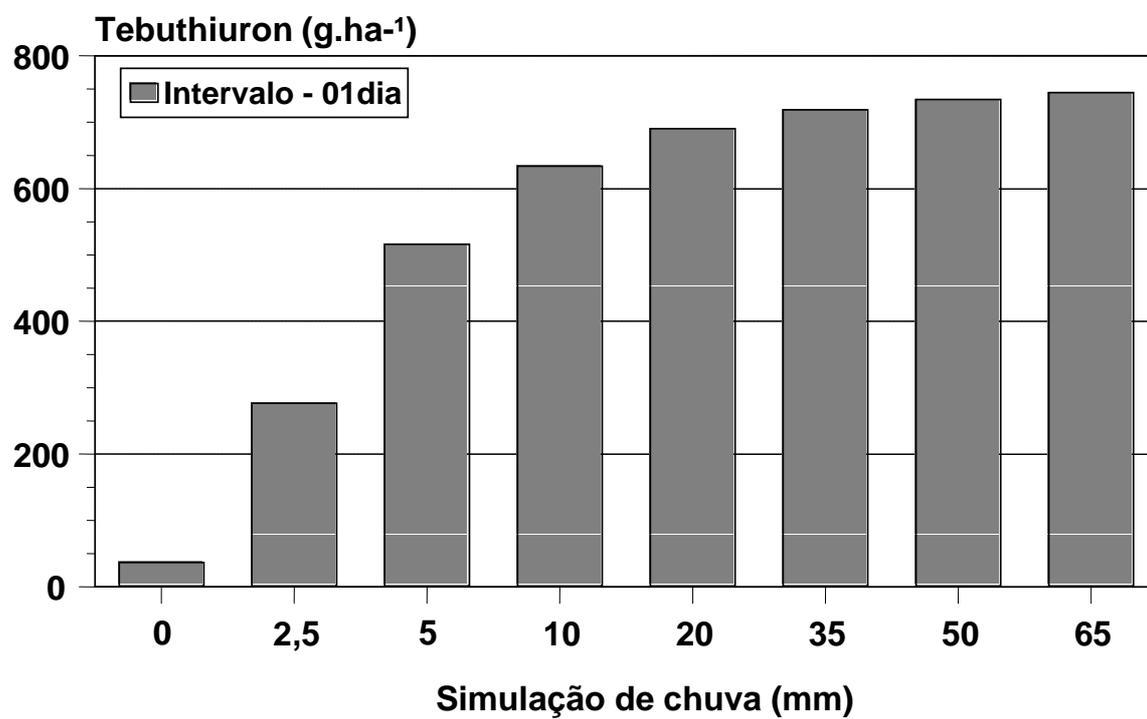
**Figura 13.** Dados ajustados pelo modelo de Mitscherlich para tebuthiuron em cada intervalo sem chuva após a aplicação.

Rossi (2004c), também verificou uma maior lixiviação do metribuzin, quando simulou chuva imediatamente após a aplicação do herbicida na palha, em relação com os demais tratamentos utilizados. Além disso, observou ocorrer menor transposição no tratamento de 1 DAA e uma queda acentuada nos tratamentos de 7, 14 e 28 DAA com a mesma quantidade de  $10 \text{ t.ha}^{-1}$  palha de cana-de-açúcar e com simulação de chuvas de até 100 mm. O comportamento das curvas dos diferentes períodos de permanência do metribuzin também foram semelhantes, corroborando com os dados do comportamento das curvas de lixiviação do tebuthiuron nos diferentes períodos de envelhecimento, citados acima. Desta forma, a relação inversamente proporcional entre a quantidade do herbicida lixiviada e o tempo de envelhecimento, possivelmente será mantida para diferentes herbicidas quando aplicados sobre palha de cana-de-açúcar.

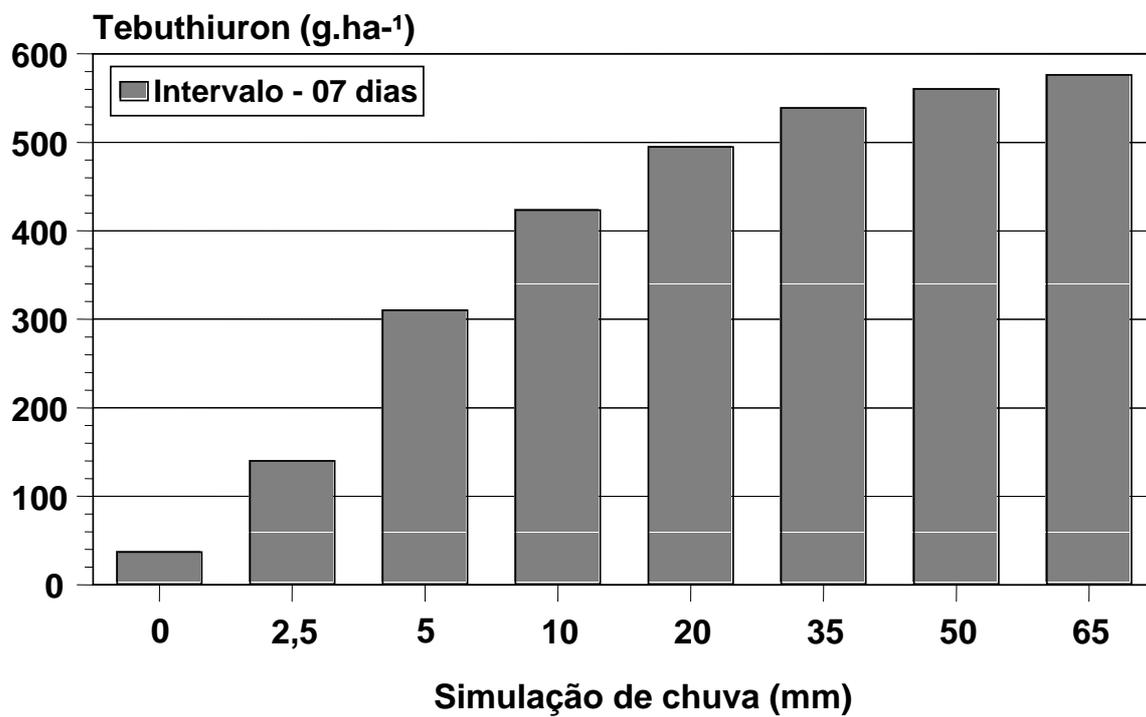
Nas Figuras 14 a 18 são apresentados os dados de lixiviação de tebuthiuron para cada lâmina de chuva simulada e em cada intervalo de tempo entre a aplicação e o início das simulações de chuvas.



**Figura 14.** Lixiviação de tebuthiuron (g.i.a.ha<sup>-1</sup>) com simulação de chuva imediatamente após a aplicação.

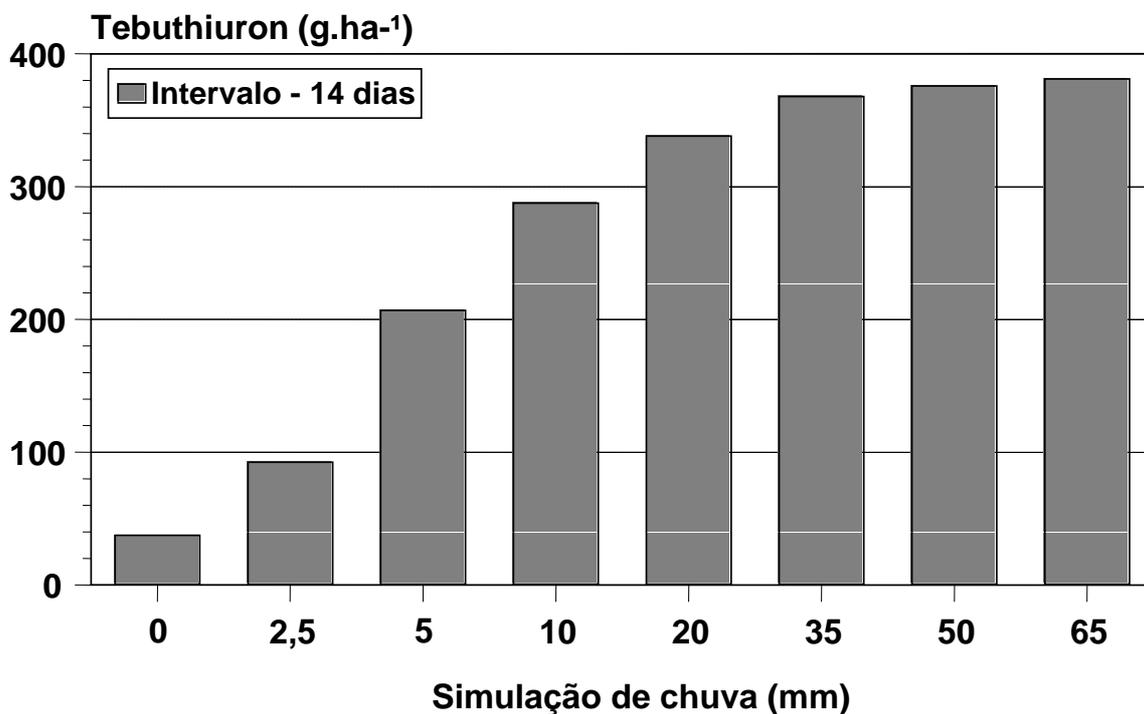


**Figura 15.** Lixiviação de tebuthiuron (g.i.a.ha<sup>-1</sup>) ao 01 dia após a aplicação.



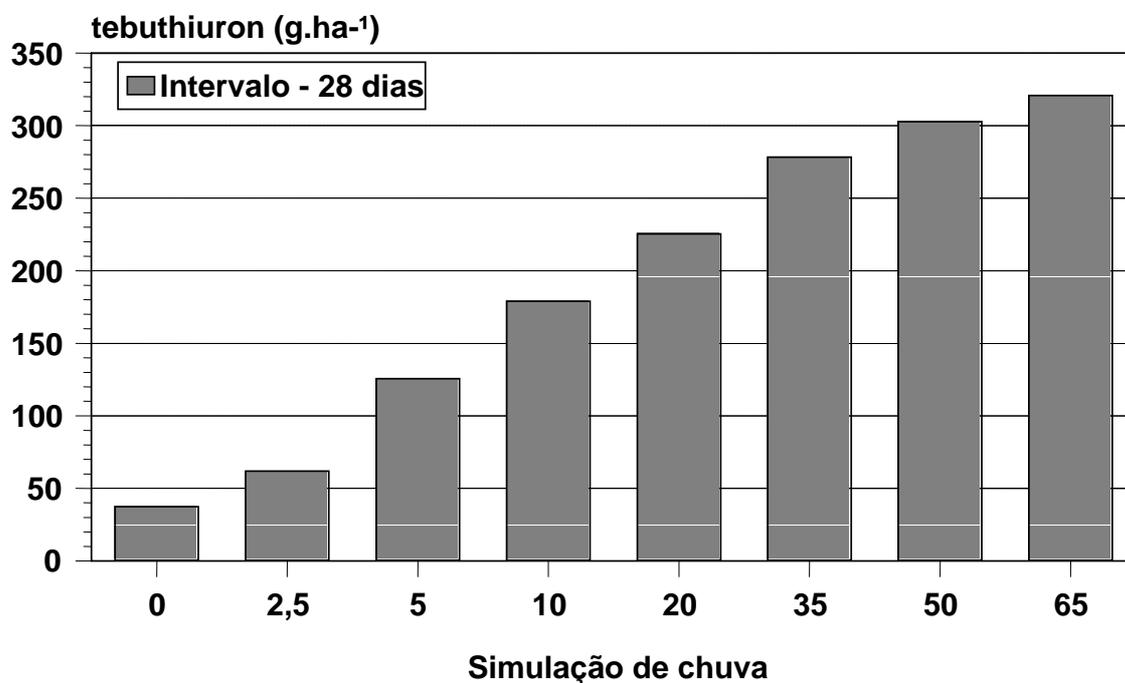
Fig

ura 16. Lixiviação de tebuthiuron (g.i.a.ha<sup>-1</sup>) aos 07 dias após a aplicação.



Fig

ura 17. Lixiviação de tebutiuron (g.i.a.ha<sup>-1</sup>) aos 14 dias após a aplicação.



Figu

ra 18. Lixiviação de tebutiuron (g.i.a.ha<sup>-1</sup>) aos 28 dias após a aplicação.

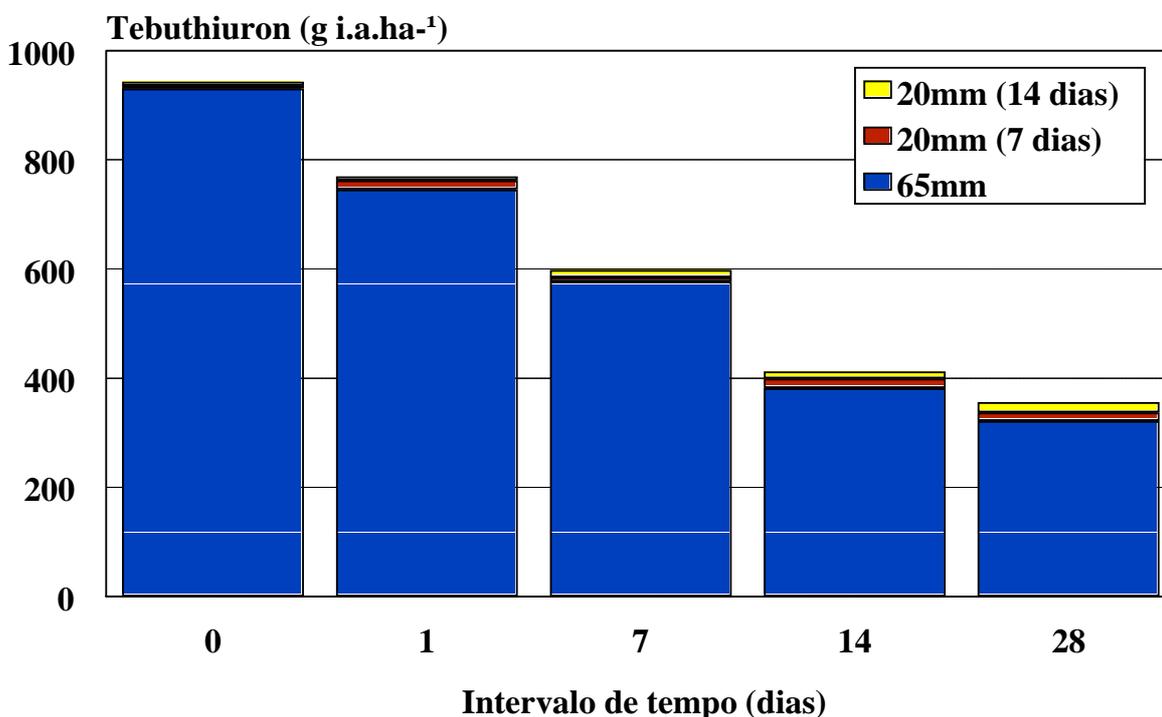
A quantidade lixiviada de tebuthiuron pelas lâminas de chuva diminuiu com o aumento do intervalo de tempo entre a aplicação e a primeira chuva. Independente do intervalo de tempo, a lixiviação observada para as lâminas aplicadas de 2,5; 5, 10; 20; 35; 50 e 65mm seguiram o mesmo padrão de comportamento do estudo anterior, com diferenças maiores entre as quantidades lixiviadas nas primeiras lâminas (2,5; 5, 10 e 20) e diferenças menores entre as lâminas finais (35, 50 e 65mm). Novamente a lâmina de 20mm correspondeu a quase totalidade da lixiviação do produto depositado na palha, independente do intervalo de tempo entre a aplicação e a primeira chuva.

Após a lavagem com 65mm de chuva, as palhas foram mantidas em casa-de-vegetação e submetidas a novas precipitações de 20mm após 7 e 14 dias após as primeiras chuvas, para todos os tempos de envelhecimento. Na Tabela 8 podem ser observadas as quantidades de tebuthiuron lixiviadas com as chuvas de 20mm aos 7 e 14 dias após as primeiras chuvas (65mm).

**Tabela 8.** Quantidades de tebuthiuron lixiviada com as chuvas de 65mm e as precipitações de 20mm aos 7 e 14 dias após a primeira simulação.

Tratamentos	Precipitações simuladas					
	65 mm		20 mm (7 dias)		20 mm (14 dias)	
	g.ha <sup>-1</sup>	%	g.ha <sup>-1</sup>	%	g.ha <sup>-1</sup>	%
<b>0</b>	930,55	77,55	5,08	0,42	7,49	0,62
<b>1</b>	745,80	62,15	16,44	1,37	7,07	0,59
<b>7</b>	577,00	48,08	7,39	0,62	13,87	1,16
<b>14</b>	381,78	31,82	17,50	1,46	12,83	1,07
<b>28</b>	321,40	26,78	15,77	1,31	19,02	1,59

Na Figura 19 são apresentados os resultados das lixiviações obtidas após a lâmina acumulada de 65mm e com as chuvas de 20mm aplicadas 7 e 14 dias após estas primeiras.



**Figura 19.** Quantidades de tebuthiuron lixiviada com as chuvas de 65mm e as precipitações de 20mm aos 7 e 14 dias após a primeira simulação de chuva.

Os 20mm de chuva aplicados aos 7 e 14 dias após a primeira simulação de chuva (65mm) apresentaram valores distintos para cada intervalo de tempo. Os resultados obtidos variaram de 0,42 a 1,59% do total aplicado. Os valores observados foram sempre muito baixos, não apresentando nenhuma correlação aparente com a quantidade de tebuthiuron já lixiviada ou com o intervalo de tempo estudado.

Do mesmo modo, as precipitações de 20 mm aos 7 e 14 dias após as chuvas realizadas 24 horas após a aplicação do metribuzin, estudada por Rossi (2004c) proporcionaram uma extração igual ou menor a 0,27% do que foi depositado, no momento da aplicação, mostrando que a quantidade de produto não lixiviada pelas chuvas simuladas ficou retido na palha.

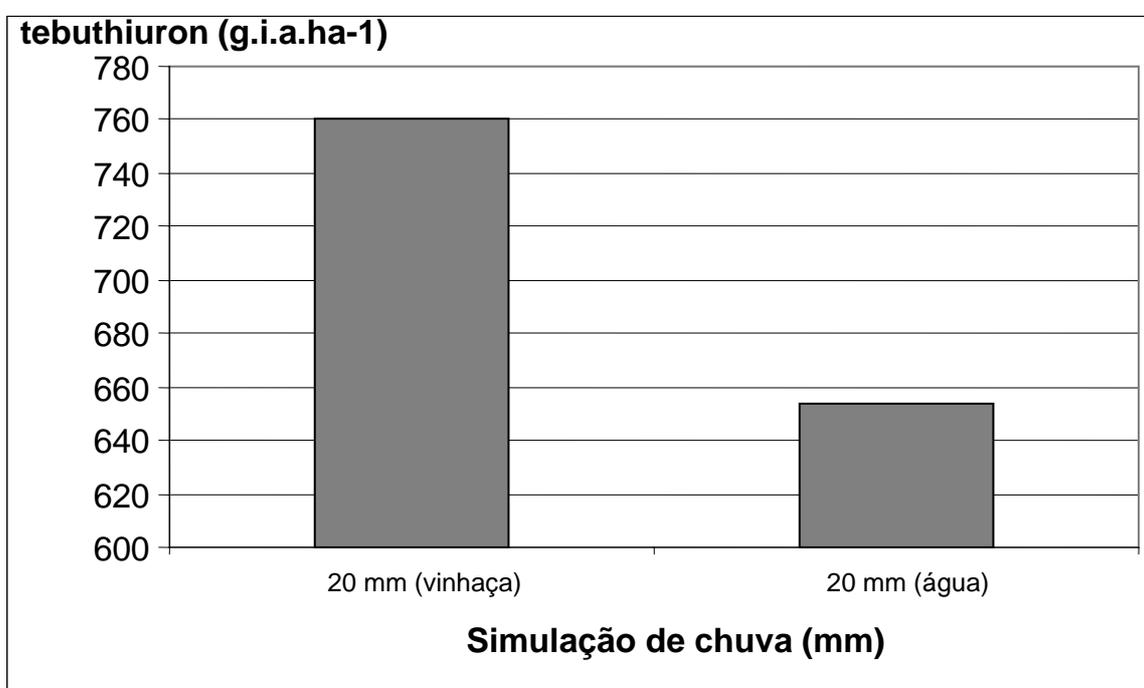
#### **6.1.4. Estudo do efeito de vinhaça na dinâmica de tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar.**

O propósito deste estudo surgiu no decorrer do trabalho, onde ficou claro a dependência de chuva para o tebuthiuron atravessar a camada espessa de palha, mas como não se tem

controle sobre o clima, uma prática bastante utilizada na cultura da cana é a irrigação com vinhaça. Assim, realizou-se este estudo com o objetivo de entender o desempenho da vinhaça sobre a lixiviação de tebuthiuron aplicado sobre palha de cana-de-açúcar.

Neste estudo foi utilizado  $10 \text{ t.ha}^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar onde o herbicida tebuthiuron (Combine 500 SC) foi aplicado na dose de  $2,4\text{L.ha}^{-1}$  com vazão  $200\text{L.ha}^{-1}$ , recebendo, posteriormente, uma lâmina de chuva de água de 20 mm e no outro tratamento uma lâmina de chuva de vinhaça de 20 mm, um dia após a aplicação.

Na figura 20 são apresentados os resultados das lixiviações obtidas após a lâmina acumulada de 20mm de vinhaça e 20 mm de água.



**Figura 20** – Quantidades de tebuthiuron lixiviados após as lâmina acumuladas de 20mm de vinhaça e 20 mm de água

A utilização de vinhaça como chuva simulada proporcionou uma lixiviação de  $760,34 \text{ g.i.a.ha}^{-1}$  a quantidade total de tebuthiuron aplicado, para a utilização de água para simulação de chuva, a quantidade total de tebuthiuron lixiviado foi de  $653,45 \text{ g.i.a.ha}^{-1}$ .

A utilização de vinhaça na simulação de chuva, proporcionou um aumento de 16.35% do tebuthiuron lixiviado quando comparado com a mesma quantidade de chuva simulada com

água. Há portanto, uma forte evidência de que a irrigação com vinhaça poderá ser recomendada imediatamente após a aplicação de tebuthiuron sobre a palhada, permitindo assim maior lixiviação de produto e conseqüentemente um melhor desempenho do herbicida, quando aplicado, em áreas de cana-crua, devendo este experimento ser repetido para comparação dos resultados.

## 7. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos, nas condições em que foram realizados os experimentos pôde-se concluir que:

- Quantidades próximas a  $5t.ha^{-1}$  de palha de cana-de-açúcar são capazes de reter praticamente toda a calda de aplicação;
- Na simulação de chuva a primeira precipitação e os primeiros 20mm de chuva são fundamentais em termos de lixiviação do tebuthiuron para o solo, independentemente da quantidade de palha;
- O carreamento do tebuthiuron para o solo é reduzido com o aumento do intervalo entre a aplicação e a primeira chuva;
- A utilização de vinhaça para lixiviação do tebuthiuron incrementou a quantidade lixiviada em 16,35%;

- O Modelo de Mitscherlich utilizado se ajustou adequadamente aos dados obtidos nestes experimentos, mostrando-se como uma ferramenta importante para estudos de Deposição e lixiviação de herbicidas;
- O método analítico utilizado mostrou-se adequado para a quantificação do tebuthiuron nos experimentos realizados.