

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

**EFEITO DE ADJUVANTES NA DINÂMICA DE AMETRYN
EM PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

EDUARDO ANTONIO DROLHE DA COSTA
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **EDIVALDO DOMINGUES VELINI**

Tese apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da UNESP
- Câmpus de Botucatu, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia - Área de
Concentração em Proteção de
Plantas.

BOTUCATU - SP
Maio – 2001

À MEUS PAIS,

RUTH MACHADO (*In memorian*) e

EDUARDO AUGUSTO,

OFEREÇO

À LUCILA MARIA,

MIKAELLE KIRSTEN,

EDUARDO KIRSTEN, pelo apoio, amor, carinho e
compreensão;

À ANDRÉ GONÇALVES,

BIANCA GONÇALVES,

JOSÉ AUGUSTO e

MÁRCIA VITÓRIA, pelo amor, compreensão apoio e
incentivo,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Uma tese não representa o trabalho de uma única pessoa. Muitos foram àqueles que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, de forma a alcançar os objetivos propostos. O autor é sinceramente grato, às pessoas e entidades abaixo relacionadas:

Ao professor Dr. Edivaldo Domingues Velini, pela amizade, orientação, contribuição e incentivo transmitidos durante todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Marcus Barifouse Matallo pela amizade, aprendizado, confiança depositada, contribuição, colaboração, incentivo e sabedoria, com que orientou muitas etapas decisivas da minha vida.

Ao Dr. José Claudionir Carvalho, pela amizade, colaboração, confiança depositada, incentivo e empenho pessoal na busca de informações técnicas necessárias a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Dagoberto Martins pela amizade, incentivo, colaboração e constante apoio durante todas as etapas do curso.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos Luchini pela amizade, incentivo e constante colaboração em todas as fases deste trabalho.

Ao Engenheiro Agrônomo Marcelo Bosquiero pela amizade, incentivo, colaboração e na condição de representante da empresa Union Agro Ltda., pelos umectantes cedidos para o desenvolvimento dessa Tese.

Aos Professores Dr. Nilton Luiz de Souza e Dr. Edson Luís Furtado pela amizade, colaboração, confiança depositada, incentivo e empenho pessoal durante todas as etapas do curso.

Ao Dr. Cláudio A. Spadotto, pela amizade, colaboração, incentivo e empenho pessoal na busca de informações técnicas necessárias e indispensáveis a realização deste trabalho.

Ao Diretor do Centro Experimental do Instituto Biológico Dr. Antonio Batista Filho, pela amizade, colaboração, confiança depositada e empenho pessoal para a realização deste trabalho.

A Diretora do Instituto Biológico Dra. Vera Cecília Annes Ferreira, pela colaboração, confiança depositada e empenho pessoal para a elaboração desta Tese.

Aos pós-graduandos e amigos Anderson L. Cavenaghi, Cleber D. de Goes Maciel, Eduardo Negrisoli, Gustavo R. Toffoli, Marcelo Andreotti, Reginaldo T. de Souza e aos estagiários Caio A. Carbonari, Cristiano A. de Paula, Érica R. Moreira, Fernanda S. Ikeda, Laerte R. da Silva e Tiago M Corrêa pelas valiosas e indispensáveis colaborações nas várias etapas de desenvolvimento do trabalho, amizade e companherismo.

Aos amigos de curso Bárbara F. Dantas, Carlos A. Aragão, Elza Soares, José Salvador S. Foloni, Luiz A. Palladini, Otoniel M. Moraes, Marco A. S. Silva, Marcelo R. Corrêa, Mario S. Tomazella e Sandro R. Brancalião, pela amizade, incentivo e companherismo.

Aos demais Docentes do Depto de Produção Vegetal pela amizade e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários da Seção de Pós-graduação pela dedicação na organização dos documentos.

SUMÁRIO

	Página
1. RESUMO.....	1
2. SUMMARY.....	3
3. INTRODUÇÃO.....	5
4. REVISÃO DE LITERATURA.....	9
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
5.1. Equipamentos e materiais utilizados nos experimentos.....	21
5.2. Desenvolvimento do método analítico para determinação de ametryn em água por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	23
5.2.1. Calibração cromatográfica.....	23
5.2.2. Método de extração.....	25
5.3. Deposição da calda de aplicação em palhada de cana-de-açúcar.....	27
5.4. Estudo de ametryn adicionado de diferentes mectantes.....	30
5.4.1. Estudo de retenção e de transposição do herbicida ametryn, quando adicionado de diferentes umectantes e aplicado sobre palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536.....	30
5.4.2. Descrição dos umectantes UM-06 e UM-25	31
5.4.3. Avaliação do comportamento do herbicida ametryn, aplicado isoladamente sobre a palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536 e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25. em palhada de cana-de-açúcar.....	32
5.4.3.1. Representação das unidades experimentais.....	32
5.4.3.2. Aplicação de ametryn isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM- 06 e UM-25 na palha de cana-de-açúcar.....	33
5.4.3.3. Simulação da chuva.....	35
5.5. Avaliação da dinâmica de molhamento da palhada.....	36
5.6. Procedimento de análise dos dados.....	37
5.6.1. Modelo de Mitscherlich Completo.....	39
5.6.2. Modelo de Mitscherlich Simplificado.....	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
6.1. Desenvolvimento do método analítico para determinação de ametryn por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	41

6.1.1. Resolução cromatográfica.....	41
6.1.2. Regressão linear por mínimos quadrados.....	43
6.1.3 Validação do método e parâmetros analíticos.....	49
6.2. Desenvolvimento do método de extração de ametryn da palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536.....	52
6.2.1. Prova de extração com diferentes solventes.....	52
6.2.2. Prova de extração com diferentes formulações comerciais de ametryn empregando acetona como agente extrator.....	53
6.3. Utilização do corante FDC-1 como traçador para avaliar a deposição e lixiviação da calda de aplicação.....	55
6.4. Estudo da lixiviação de ametryn na palha de cana-de-açúcar quando aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25.....	61
6.4.1. Utilização dos modelos de Mitscherlich para ajuste dos dados de lixiviação.....	64
7. CONCLUSÕES.....	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
APÊNDICE.....	80

LISTA DE QUADROS

QUADRO		Página
1	Características físico-químicas do herbicida ametryn.....	13
2	Características do método cromatográfico empregado na determinação por CLAE do herbicida ametryn.....	24
3	Modelo de regressão linear aplicado, considerando-se como variável independente as concentrações dos padrões injetados e como variável dependente as áreas obtidas pelo sinal analítico.....	43
4	Análise de variância do modelo de regressão linear utilizado.....	32
5	Parâmetros da reta de regressão obtidos a partir da aplicação do modelo linear.....	47
6	Análise de variância do modelo de regressão linear utilizado (resumo).....	48
7	Parâmetros de qualidade do método analítico desenvolvido para a determinação do herbicida ametryn por CLAE.....	51
8	Porcentagem de recuperação de ametryn em função das formulações e mistura utilizadas.....	54
9	Variância do modelo de regressão linear dos dados obtidos na aplicação do traçador sobre 52 segmentos de palha com microseringas em diferentes doses (resumo).....	56
10	Descrição dos modelos completo e simplificados de Mitscherlich utilizados com estimativa dos seus parâmetros e dos parâmetros das equações de regressão.....	58
11	Quantidade de ametryn recuperado nos tratamentos em que o herbicida foi aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25.....	61
12	Descrição da estimativa dos parâmetros das equações de regressão obtidas pela aplicação dos modelos completo e simplificado de Mitscherlich e da quantidade de ametryn lixiviado na simulação de chuva.....	64
13	Condições ambientais encontradas durante a pulverização para o estudo de corante.....	80
14	Condições ambientais encontradas durante a pulverização e simulação de chuva para o estudo de ametryn, aplicado isoladamente e em mistura em tanque aos umectantes UM-06 e UM-25 nas concentrações de 0,5;1,0 e 2,0%.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Sistemas de simulação de chuva (precipitação) e de pulverização do NUPAM.....	28
2	Sistema de lavagem de palha com as unidades experimentais.....	33
3	Cromatograma mostrando a resolução de ametryn por CLAE na concentração de 5,0 mg.l ⁻¹	42
4	Cromatograma mostrando a resolução de ametryn por CLAE na concentração de 25,0 mg.l ⁻¹	42
5	Reta de calibração para ametryn com os dados originais e ajustados pelo modelo de regressão linear.....	49
6	Curva de absorvância do corante FDC-1, em função da quantidade aplicada sobre cada segmento de palha.....	57
7	Representação das equações de regressão de retenção do corante utilizando-se os dados originais e ajustados pelo modelo de Mitscherlich modificado.....	60
8	Dados ajustados pelo modelo para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque do umectante UM-06, nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0% (p.v ⁻¹)...	66
9	Dados ajustados para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque, do umectante UM-25 nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0% (p.v ⁻¹).....	66

1. RESUMO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver metodologia para avaliar qualitativa e quantitativamente os efeitos da interação de umectantes, com distintos balanços hidrofílico-lipofílico (BHL) na lixiviação de ametryn aplicado sobre palha de cana-de-açúcar, em diferentes simulações de chuva. A validação de um método simples para a quantificação de ametryn por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com recuperação média de 67,4% e onde todos os parâmetros de confiabilidade do método analítico foram estimados, possibilitou avaliar a biodisponibilidade do herbicida nesta situação bem como as suas perdas quando submetido a diferentes simulações de molhamento da palha. Os estudos de dinâmica de molhamento e recuperação foram desenvolvidos através de simulação de chuva artificial em 10.000 kg.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536, e sobre a qual foram anteriormente aplicados o produto comercial Gesapax contendo 500 g.l⁻¹ de ametryn na dose de 6,0 l.ha⁻¹ tanto isoladamente, quanto em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25 contendo

respectivamente 6 e 250 g.kg⁻¹ de álcoois etoxilados de ingrediente ativo (i.a.), ambos nas concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0% (p.v⁻¹). Para avaliação da quantidade de calda que atingiu a palha (alvo), foi utilizado como traçador o corante azul brilhante FDC-1 a 3.000 mg.l⁻¹, determinando-se através da sua retenção e lixiviação as possíveis perdas do herbicida pelos processos de volatilização e/ou deriva. Em todos os tratamentos destacou-se o ajuste adequado dos dados originais aos modelos de Mitscherlich aplicados, com coeficientes de determinação (r²), sempre superiores a 0,99. O método cromatográfico desenvolvido mostrou-se apropriado para avaliar qualitativa e quantitativamente o herbicida ametryn, verificando-se que adição do umectante UM-06 na concentração de 1,0% (p.v⁻¹) proporcionou um aumento de 18,6% na quantidade de ametryn que atingiu a palha, 13,5 % na quantidade lixiviada pela simulação de chuva artificial e de 34,2% na disponibilidade do herbicida, em relação ao tratamento em que o ametryn foi aplicado isoladamente, justificando-se o uso do mesmo.

2. SUMMARY

ADJUVANTS EFFECTS ON AMETRYN DYNAMIC THROUGH SUGARCANE STRAW. Botucatu, 2001, 91p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Produção Vegetal) - Faculdade de Ciência Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: EDUARDO ANTONIO DROLHE DA COSTA

Adviser: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

The aim of this research is to develop a methodology to evaluate the effects of two humectants with distinct hydrophilic-lipophilic balance (HLB) in ametryn leaching applied on sugar cane straw, under different conditions of wetting using rainfall simulation. The validation of a simple method for determination of the ametryn herbicide residues in water by high-performance liquid chromatography (HPLC) which recovery average of 67,4% and where all the parameters of reliability of analytical method were evaluated, it was made possible study the environment behavior of herbicide in this situation and also to evaluate their losses by drift,

volatilization and leaching, when submitted at different wetting simulations on the straw. The studies of dynamic wetting and the recovery were developed through the rainfall simulations in 10,000 kg.ha⁻¹ of sugarcane straw cv. RB 85-5536 and on which were previously applied with Gesapax 500 (500 g.l⁻¹ a.i. of ametryn) at the dose of 6.0 l.ha⁻¹ alone and tank mixtures with the humectants UM-06 or UM-25, both in concentrations of 0.5; 1.0 and 2.0% (w.v⁻¹). For the evaluation of spraying amount that reached the straw target, was used as blue dye food FDC-1 at 3,000 mg.l⁻¹, being determined through its retention and leaching, the possible losses of herbicide by the processes of volatilization and/or drift. In all the treatments, high R-Squared (r^2) values (higher than 0,99) showed that the original data were well fitted to the Mitscherlich models applied. HPLC method developed, showed itself appropriate to evaluate qualitative and quantitative the ametryn, verifying that addition of UM-06 humectant at 1.0% (w.v⁻¹) concentration, provided an increase of 18.6% in the amount of herbicide that reached the straw, 13.5% in the amount that leaching the straw by rainfall simulations and, 34.2% in the disponibility of herbicide in regarding to the treatment in which the ametryn was applied alone, justifying the use of the humectant.

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 t.ha⁻¹ (Velini & Negrisoni, 2000). A palhada associada às modificações técnicas necessárias para implementar a colheita mecânica da cultura, criam um novo sistema na produção de cana-de-açúcar denominado de cana crua (Velini & Negrisoni, 2000).

Nas áreas de cana crua são observadas drásticas reduções na incidência de plantas daninhas gramíneas (Velini & Negrisoni, 2000). Em contraste, altas infestações com *Ipomoea* spp. e *Euphorbia heterophylla* têm sido verificadas (Lorenzi, 1993; Velini & Martins, 1998; Martins *et al.*, 1999). Merecem destaque, infestações tardias de *Ipomoea* spp., que podem prejudicar ou impossibilitar a colheita mecanizada da cultura (Velini & Negrisoni, 2000).

O controle de plantas daninhas nessas áreas torna-se mais complexo: a redução na contrapartida da cultura em termos de controle das plantas daninhas associada 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, geralmente utilizados em aplicações localizadas (Velini & Negrisoni, 2000).

São vários os herbicidas utilizados isoladamente ou em mistura em tanque neste tipo de aplicação, destacando-se os ingredientes ativos ametryn, diuron, 2,4-D, MSMA e hexazinone (Rodrigues, 1998; Velini & Negrisoni, 2000).

O ametryn é um herbicida residual amplamente utilizado em cana-de-açúcar cultivada no sistema tradicional, tanto em aplicações de pré-emergência quanto em pós-emergência inicial, para controle das principais espécies de plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas infestantes da cultura. As doses utilizadas variam de 1,2 a 4,0 kg.ha⁻¹ de ingrediente ativo (i.a.), dependendo do tipo de solo (Rodrigues, 1998). Entretanto, nas aplicações em pós-emergência inicial, atua como herbicida de contato perdendo muito de seu poder residual uma vez que parte do produto se deposita sobre as plantas daninhas ou sobre a palha de cana-de-açúcar, não atingindo o solo.

Dentre as marcas comerciais registradas no Brasil encontram-se Ametrina Agripec, Gesapax GRDA, Gesapax 500, Herbiapak 500 BR, Metrimex e Metrimex 500 SC, formulados como suspensão concentrada (contendo 500 g.l⁻¹ de i.a.), grânulos autodispersíveis em água (com 785 g.kg⁻¹ de i. a.) e pó molhável (com 800 g.kg⁻¹ de i.a.), conforme o fabricante (Rodrigues, 1998).

Embora sejam reportados na literatura vários trabalhos com relação a determinação de triazinas em matrizes ambientais por métodos cromatográficos, na maioria dos casos os métodos para ametryn foram desenvolvidos para cromatografia gasosa (Dean *et al.*, 1996). Aqueles em que foram utilizados cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), houve a

exigência de uma série de etapas na preparação e extração do analito o que dificultou a análise e a tornou trabalhosa (Dean *et al.*, 1996).

A eficácia de um herbicida é função da deposição, retenção, absorção, translocação e toxicidade do seu i.a. (Zabrowicz, 2000). Os adjuvantes influenciam as interações físico-químicas envolvidas em cada um dos processos mencionados (Zabrowicz, 2000). Dentre os processos diretamente relacionados com esse trabalho, a eficiência da deposição sobre o alvo é dependente do volume de calda, da formulação do herbicida e do espectro das gotas produzido durante a pulverização, enquanto a retenção encontra-se relacionada com as características da superfície das folhas da planta alvo, arquitetura e orientação do dossel, bem como do volume e tensão superficial dinâmica e estática da calda de aplicação. Segundo Camargo *et al.* (1971), van Valkenburg (1982) e Chow *et al.* (1989), os umectantes ou agentes molhantes representam uma classe de adjuvantes que diminuem a tensão superficial das gotas pulverizadas (surfatantes), provocando maior espalhamento (espalhantes), retardam a secagem da calda de aplicação na superfície das folhas (umectantes) e modificam a natureza do depósito formado. O depósito do i.a. apresenta forma líquida, sólida ou de gel e a absorção foliar do herbicida ocorre nessas três fases (Green & Hazen, 1998). Contudo, a secagem completa do depósito acarreta a cristalização do i. a. e impede sua absorção (Green & Hazen, 1998). Dessa forma, a adição de umectantes à calda de aplicação mantém o depósito na forma líquida ou de gel o que retarda ou impede a cristalização do i.a. aumentando assim, a retenção do herbicida no alvo e possibilitando sua contínua absorção (Green & Hazen, 1998). Face ao exposto, verifica-se não existir na literatura disponível informações sobre a dinâmica de molhamento da palha de cana-de-açúcar, do comportamento de ametryn aplicado sobre a palha e, ainda, da interação de umectantes associados com esse herbicida.

A hipótese levantada nesse trabalho foi a de verificar se a ação dos umectantes poderiam ou não aumentar a lixiviação de ametryn através da palha de cana-de-açúcar.

Para isso, procurou-se na primeira etapa do trabalho avaliar a deposição da calda de aplicação em palhada de cana-de-açúcar por meio do corante azul brilhante FDC-1 utilizado como traçador, e onde a leitura de densidade óptica de suas concentrações por espectrofotometria, possibilitou determinar a retenção deste quando aplicado sobre 10 tha^{-1} de matéria seca.

Na segunda etapa procurou-se desenvolver um método simples para determinar, em solução aquosa, as concentrações de ametryn por CLAE com o objetivo de garantir a confiabilidade dos dados necessários para o estudo de dinâmica de molhamento da palha de cana-de-açúcar, através de simulação de chuva artificial em condições de laboratório e para determinação da retenção e lixiviação do herbicida pulverizado sobre a palha, após a lavagem por diferentes lâminas de chuva previamente definidas.

Na terceira etapa, foram avaliados os processos de retenção e lixiviação do herbicida ametryn aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25, sobre 10 tha^{-1} de palha de cana, quando submetida à lavagem por diferentes lâminas de chuva artificial, pela aplicação de modelos para ajuste e tratamento dos dados com o objetivo de avaliar a influência dos umectantes nos processos descritos.

4. REVISÃO DE LITERATURA

Nos últimos anos, tem-se observado no Brasil, uma rápida expansão de áreas com culturas implantadas sobre algum tipo de palhada utilizada como cobertura morta. 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 & Negrisoli, 2000).

O Estado de São Paulo com uma área de cana plantada de 2.744.551 de ha, é responsável por 57,0% da cana-de-açúcar, 60,5% do álcool hidratado, 67,7% do álcool anidro e 59,0% do açúcar produzido no Brasil, como mostra Ramos (1999), Gonçalves & Souza (1998) e Veiga Filho (1999), rendendo ao Estado cerca de 5 bilhões de reais em divisas na safra 98/99, o que faz da cultura seu principal agronegócio.

No Estado, o Decreto lei nº 42.056, de 06.07.97 estabelece que em áreas com possibilidade de mecanização da colheita (com menos de 12% de declividade), a despalha na

pré-colheita da cana através da sua queima estará proibida a partir de 2.005 (Velini & Negrisoni, 2000). Nas demais áreas as queimadas serão completamente eliminadas até 2.012, a exceção de áreas terceirizadas ou de pequenos produtores com menos de 100 ha, onde a queimada poderá ser efetuada com autorização da Secretaria do Meio Ambiente, órgão responsável pela fiscalização e cumprimento dos decretos citados.

De acordo com Magalhães & Braunbeck (2000), já na safra de 96/97, 30% das plantações foram colhidas mecanicamente. Este percentual tende a aumentar rapidamente em virtude de 55% da área plantada ser mecanizável, associado ao alto custo da colheita, a escassez de mão-de-obra e, principalmente às exigências da lei estadual (Ripoli *et al.*, 1996; Magalhães & Braunbeck, 2000).

Este novo sistema de produção 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; aumento da quantidade de matéria orgânica, redução na população de nematóides nocivos, o controle das plantas daninhas e a modificação da comunidade infestante pela palha (Magalhães & Braunbeck, 2000). Além disso, a colheita de cana crua tem sido viabilizada com a valorização do bagaço da 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 (Magalhães & Braunbeck, 2000). Considerando-se que 50,0% do palhiço (folha verde, ponteiro e palha), produzido na área mecanizável, fosse utilizado para produção de energia, isto resultaria um total de aproximadamente 25% do que o país importou em petróleo em 1994, em termos de barril equivalente de petróleo (BEP) (Ripoli *et al.*, 1996).

Segundo Pitelli (1995), o efeito físico da cobertura morta também reduz as chances de sobrevivência das plântulas das espécies daninhas com pequena quantidade de reservas nos diásporos, sendo que muitas vezes estas reservas não são suficientes para garantir a sobrevivência da plântula no espaço percorrido dentro da cobertura morta até que tenha acesso a luz e inicie o processo fotossintético.

Egley & Duke (1985) e Velini & Negrissoli (2000) reportam que 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 modo mais eficiente de controlar a profundidade de germinação dessas sementes.

Em função da grande redução inicial na emergência das principais espécies das plantas daninhas à cultura, após a colheita, quando é máxima a quantidade de palha sobre o solo, pode levar a uma falsa impressão que em áreas de cana crua, o controle de plantas daninhas poderá ser suprimido (Velini & Negrissoli, 2000). Nessa situação, a ocorrência irregular das plantas daninhas cria vantagens econômicas para a aplicação de herbicidas em pós-emergência sem efeito residual, geralmente utilizados em aplicações localizadas (catações). Contudo, o maior espaçamento entre as linhas da cultura é a principal limitação ao uso desses programas de controle de plantas daninhas (Velini & Negrissoli, 2000).

Dentre os herbicidas utilizados isoladamente ou em mistura em tanque em utilizados em aplicações de pós-emergência, destacam-se os ingredientes ativos ametryn, diuron, 2,4-D, MSMA e hexazinone (Velini & Negrissoli, 2000). As principais limitações à técnica são: a necessidade de trabalho durante o dia quando a presença das plantas daninhas é facilmente detectada; a baixa capacidade operacional exigindo um grande número de equipamentos e de mão-de-obra o que provoca elevação de custos (Velini & Negrissoli, 2000).

O ametryn é um herbicida seletivo pertencente ao grupo das triazinas simétricas (s-triazinas) registrado no país para o controle de plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas em aplicações de pré-emergência ou pós-emergência inicial na cultura de abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citros, milho e uva, em doses que variam de 1,2 a 4,0 kg.ha⁻¹ de i.a. (Rodrigues, 1998).

Segundo Sicbaldi *et al.* (1997) e Rodrigues (1998), o produto é absorvido pelas folhas e raízes. Quando absorvido pelas raízes é facilmente translocado pelo xilema pelo fato de apresentar moderada lipofilicidade (K_{ow} 2,61), com movimento acrópeto, acumulando-se nos meristemas; ao contrário no floema, onde a sua movimentação é reduzida. Nas aplicações de pós-emergência a translocação é mínima devido a destruição dos tecidos de transporte (Montgomery, 1997; Rodrigues, 1998).

De acordo com Hornsby *et al.* (1996) e Montgomery (1997), o ametryn é um pó cristalino de cor branca, não inflamável, de fórmula molecular C₉H₁₇N₅S e com as características físico-químicas apresentadas no Quadro 1.

Na cultura de cana-de-açúcar o herbicida ametryn é geralmente aplicado em plantio convencional, em pré-emergência ou em pós-emergência inicial das plantas daninhas e da cultura, em área total.

Voll *et al.* (1980) relatam que os resíduos culturais e a vegetação dessecada, que permanecem sobre o solo, podem interceptar em grande parte os herbicidas residuais, reduzindo-lhes a eficiência.

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

Quadro 1. Características físico-químicas do herbicida ametryn.

Propriedades físico-químicas	Ametryn	
	Montgomery (1997)	Hornsby <i>et al.</i> (1996)
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	227,35	227,33
Ponto de fusão (°C)	84-86	—
Densidade específica (a 20/4 °C)	1,19	—
Constante de dissociação (pK _b)	4,1	—
Pressão de vapor (mm Hg a 20 °C)	8,4.10 ⁻⁷	2,738.10 ⁻⁶
Constante da Lei de Henry – K _H (atm.m ³ .mol ⁻¹ a 20 °C)	1,36.10 ⁻⁹	—
Solubilidade em água (mg.l ⁻¹ a 20 °C)	185	185
Coefficiente de partição octanol – água K _{ow} (log ₁₀)	2,61	2,31
Coefficiente de sorção K _{oc} (log ₁₀)	2,23-2,44	2,47

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

Apesar do recente avanço das pesquisas relativas ao sistemas de plantio direto, não existem na literatura pesquisas sobre a dinâmica de molhamento de palha de cana-de-açúcar pela água das chuvas. Tais 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, aplicados em sistemas de produção que utilizam palha como cobertura morta.

Marin *et al.* (1978) relataram que a interação dos herbicidas aplicados em pré-emergência com os 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-desorção, escorrimento, volatilização e controle de plantas daninhas.

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 aplicação como o período sem chuva (“rainfastness”) também influenciam o comportamento desses herbicidas no solo (Rodrigues, 1993).

Os resíduos culturais formam uma densa camada que recobre grande parte da superfície do solo, retendo os herbicidas aplicados (Banks & Robinson, 1986; Baumam & Ross, 1983; Banks & Robinson, 1984; Ghadiri *et al.*, 1984). Estes resíduos muitas vezes apresentam maior capacidade de adsorção que o solo. Contudo, geralmente a adsorção no material residual decresce com o aumento da polaridade do herbicida (Dao, 1991; Reddy *et al.*, 1995, Locke *et al.*, 1994 citado 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, verificou-se que o aumento da adsorção

desses herbicidas, encontrava-se diretamente relacionado com a crescente decomposição da cobertura.

Dao (1991) estudando a interação dos herbicidas metribuzin e S-ethyl metribuzin (com 99% de pureza) com resíduos frescos e envelhecidos (palha) de trigo em experimentos de campo e laboratório, 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, observou que ambos apresentavam maior adsorção na palha que em quatro tipos de solos estudados, atribuindo essa capacidade diferencial de adsorção do herbicida à mudança da composição química da palhada durante seu envelhecimento. Nesse estudo o pesquisador coletou amostras de palha após a colheita do trigo em diferentes períodos entre os anos de 1983/86 para determinação do conteúdo de celulose, lignina e cinzas, tendo concluindo 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 contraste, Sigua *et al.* (1993) observaram que com resíduos frescos, a lixiviação de atrazine foi reduzida em 39% quando comparada com resíduos secos de plantas submetidas a irrigação de 9 mm.h^{-1} . Apesar de desconhecerem o mecanismo responsável pela redução da lixiviação do herbicida nos resíduos frescos, os pesquisadores sugerem que o aumento da adsorção deve-se a maior hidrofobicidade dos resíduos frescos em relação aos resíduos envelhecidos.

Petersen *et al.* (1988) trabalhando com concentrados emulsionáveis (CE) e microencapsulados (ME) de metolachlor, acetochlor e alachlor, relataram que maiores quantidades dos herbicidas foram extraídas de 6000 Kg.ha^{-1} de palha de trigo seca do que fresca, quando sobre elas foram aplicados 10 mm de chuva simulada. Entretanto, as quantidades dos

herbicidas retidas em ambas coberturas, foram semelhantes após a aplicação de 40 mm. De modo geral, as formulações microencapsuladas (ME) de acetochlor e alachlor não influenciaram na lavagem dos herbicidas.

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 20 mm.

Lamoreaux *et al.* (1993), utilizando como cobertura os resíduos das culturas soja, milho e aveia a níveis entre 1,12 a 8,96 t.ha⁻¹ avaliaram a eficácia de dimethenamid, metolachlor e alachlor, reportando que os mesmos foram lixiviados das coberturas após irrigação de 1,6 a 12,8 mm. Altos níveis de controle das infestantes foram observados para o dimethenamid, quando comparado com os herbicidas metolachlor e alachlor. A eficácia dos herbicidas foi menos afetada na presença de resíduos de soja e mais afetada com resíduos de aveia. Estas observações sugerem que as características morfológicas e capacidade de adsorção da palhada influenciam na retenção dos herbicidas.

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 foi suficiente para promover a lixiviação do herbicida até a superfície do solo, não havendo diferenças significativas na quantidade de produto lixiviado entre zero, 4,5 e 9,0 t.ha⁻¹. Este resultados foram similares aos encontrados por Ghadiri *et al.* (1984) e Sigua *et al.* (1993), que utilizaram o mesmo herbicida.

Erbach & Lovely (1975) em experimentos de campo e de casa de vegetação com os herbicidas alachlor e atrazine, aplicados nas doses recomendadas sobre 2.000 e

4.000 Kg.ha⁻¹ de resíduos da cultura do milho, relataram que as coberturas não afetaram o controle de plantas daninhas.

Pastana (1972) observou retenção parcial do herbicida atrazine na cobertura de 2.500 Kg.ha⁻¹ de resíduos culturais de milho, quando foi promovida lavagem insuficiente da palhada. Sigua *et al.* (1993), constataram que a cobertura do solo com 2.000 e 8.000 kg.ha⁻¹ de resíduos da cultura do milho reduziram a lixiviação de atrazine em 12% e 18%, respectivamente, quando comparado aos depósitos em solo sem cobertura. Resultados semelhantes foram relatados por Shipitalo *et al.* (1990) e Edwards *et al.* (1989), onde os pesquisadores constataram diminuição na lixiviação de atrazine em solos cobertos com elevadas quantidades de resíduos culturais.

Buzetti & Santos (1999) avaliando o comportamento dos herbicidas diclosulam (25, 35 e 45 g.ha⁻¹) e flumetsulam (120 g.ha⁻¹), quando aplicados sobre 0,3 e 6,0 ton.ha⁻¹, de palha de aveia preta, observaram controle superior a 90 % para as espécies *Amaranthus sp*, *Sida sp* e *Bidens pilosa* L., na ausência e presença da palha na superfície do solo.

Anderson (1988) relata que a interceptação e retenção do diclofop pela palha de trigo não afetou adversamente sua bioatividade em sistema de plantio direto. No entanto, o movimento do diclofop pode ser reduzido caso a precipitação ultrapasse 4 dias após aplicação, indicando a necessidade de que ocorra chuva poucos dias após aplicação. A interceptação e retenção da palha na superfície do solo reduziu a atividade do diclofop de 20 a 30 %, porém irrigações simulando chuva reduziram esta retenção.

Mills *et al.* (1989) reportaram que mais de 40 % do herbicida clomazone aplicado sobre cobertura de trigo não atingiu a superfície do solo, sendo o restante interceptado

pela palhada e/ou volatilizado. A dissipação de clomazone foi mais rápida em sistema de plantio direto do que em plantio convencional.

Rodrigues *et al.* (1997), utilizando 6,0 e 12,0 t.ha⁻¹ 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, simulada 24 horas após aplicação. Da mesma forma, Banks & Robinson (1982), relataram que o aumento dos resíduos culturais de trigo na superfície do solo proporcionaram grande redução da deposição de metribuzin, assim como de sua lixiviação da palhada quando submetido à água de irrigação. Menos de 45 % do metribuzin aplicado atingiu o solo, quando coberto com 2.250 Kg.ha⁻¹ de palha de trigo e submetido à lâmina de 3,0 mm de irrigação.

Sorenson *et al.* (1991) estudaram em sistema de plantio direto, a dissipação da mistura metolachlor e metribuzin aplicado sobre 8.300 Kg.ha⁻¹ de palha de milho e 8.800 Kg.ha⁻¹ de trigo, as quais cobriam 55 e 95 % da superfície do solo, respectivamente. Os pesquisadores verificaram que os resíduos culturais de milho e trigo, reduziram a quantidade de metribuzin que atingiu o solo em 54 e 89 %, respectivamente. Em contraste, Almeida (1992) constatou que a eficácia das misturas de oryzalin com metribuzin e cyanazine com metolachlor aplicados em pré-emergência no sistema de plantio direto, não foi prejudicada pela presença de 2.700 e 3.200 Kg.ha⁻¹ de cobertura morta, sendo os resultados semelhantes aos obtido no sistema de plantio convencional.

Rodrigues *et al.* (2000) avaliaram em plantio direto, o comportamento das misturas de imazaquin com pendimethalin e sulfentrazone com metribuzin, quando submetidas à uma lâmina de irrigação de 48,3 mm, 24 horas após aplicação. Os resultados mostraram que

praticamente todo o imazaquin e sulfentrazone foram lixiviados da palha para o solo. De modo contrário, o pendimethalin ficou praticamente todo retido na palhada.

Como mencionado anteriormente, os adjuvantes influenciam as interações físico-químicas da calda de aplicação. Entre os adjuvantes, os umectantes são capazes de diminuir a tensão superficial das gotas pulverizadas (surfactantes), provocando maior espalhamento (espalhantes) e, particularmente, de retardar a secagem do ingrediente ativo presente na calda de aplicação na superfície das folhas (Camargo *et al.*, 1971; van Valkenburg, 1982; Chow *et al.*, 1989).

Dentre os umectantes encontram-se os alcoóis etoxilados, considerados por suas características surfactantes não iônicos e utilizados também como agentes emulsificantes quando adicionado à calda de aplicação dos herbicidas (van Valkenburg, 1982; Rosen, 1989). As correlações entre a estrutura química dos surfatantes e o poder de emulsificação que apresentam são complexas pelo fato de ambas as fases, óleo e água, apresentarem composição variável (Rosen, 1989). Por outro lado, nos fenômenos de formação de espuma e molhamento, onde uma das fases é o ar e portanto constante, podem ser feitas correlações específicas entre estrutura e atividade em relação ao poder de emulsificação (Rosen, 1989). Além disso, a concentração na qual os agentes emulsificantes são utilizados determina não só o seu poder emulsificante, como também o tipo de emulsão formada (óleo em água ou vice-versa) (Rosen, 1989). Existem muitos métodos de seleção de emulsificantes em uma formulação (Rosen, 1989). Um método freqüentemente utilizado é conhecido como Método BHL (Balanço hidrofílico-lipofílico). Este método foi desenvolvido por Griffin em 1954 e emprega fórmulas empíricas utilizando uma escala arbitrária na faixa de um a 20 (Hess, 1997; Green & Hazen, 1998). O valor de BHL é independente da dose do surfactante e particularmente aplicado aos surfactantes não iônicos

polietoxilados (Green & Hazen, 1998). Neste caso, o valor aproximado de BHL é dado pela porcentagem de peso da porção hidrofílica em relação ao peso total da molécula e posteriormente dividido por cinco para efeito de comparação de valores (Green, 2000). Nos surfatantes iônicos os grupamentos funcionais catiônicos ou aniônicos são utilizados para possibilitar o cálculo de BHL (Green & Hazen, 1998). Embora seja um conceito simples existem muitos métodos para cálculo de BHL, cada qual com sua imprecisão (Green & Hazen, 1998). Um surfactante é considerado lipofílico (solúvel em óleo) quando apresenta um valor de BHL abaixo de oito; surfactantes com BHL entre nove e 11 são considerados intermediários e aqueles com BHL acima de 11 são considerados hidrofílicos (solúveis em água) (Hess, 1997). Os surfactantes utilizados como emulsificantes em emulsões de óleo em água, apresentam BHL entre quatro e seis enquanto aqueles utilizados para emulsões de água em óleo, apresentam BHL entre oito e 18 (Hess, 1997). Quando empregados como agentes molhantes (umectantes) apresentam BHL entre sete e nove (Hess, 1997). A adequação do valor de BHL de um surfactante para um herbicida específico pode ser avaliada pela sua solubilidade em água: surfactantes com baixo valor de BHL são utilizados para herbicidas insolúveis e aqueles com alto valor de BHL para herbicidas solúveis (Hess, 1997).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Equipamentos e materiais utilizados nos experimentos

- Balanças analítica marca Mettler e semi-analítica marca Geraka;
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência marca Shimadzu modelo LC-10 AC, acoplado com detector espectrofotométrico UV-visível, marca Shimadzu, modelo LC-10 AD, equipado com pré-coluna de sílica-octadecil-polímero (C₁₈) e coluna de sílica (partículas esféricas de 5,0 μm diâmetro e poros de 100.10⁻⁸ cm) octadecil-polímero (C₁₈), marca Shimadzu modelo Shim-pack CLC-ODS (M) de 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, com volume de injeção de 100 μl, acoplado em microcomputador com programa Borwin (versão Windows), para aquisição e tratamento dos dados;
- Espectrofotômetro de UV visível GBC, de feixe duplo, modelo Cintra 20;
- medidor automático de área foliar marca Hayashi modelo AAM-7;

- Microseringas de 50, 100 e 250 μl ;
- Unidade filtrante marca Millipore, modelo HV Millex em polietileno com membrana durapore de 0,45 micrômetros (μm) de 13,0 mm de diâmetro, fêmea;
- Padrão analítico ametryn, com grau de pureza certificada de 99,4 %;
- Ametryn em suspensão concentrada contendo 500 g.l^{-1}
- Seringas de polietileno marca BK, de 3 ml de capacidade;
- Acetona, acetonitrila e metanol com grau cromatográfico marca Mallinkrodt;
- Água purificada com purificador marca Elga;
- Tubos de vidro com tampa rosqueada (“vials”) de cor âmbar com 8 ml de capacidade;
- Funil plástico (24 cm de diâmetro de bocal de coleta);
- Anteparo da palha, confeccionado com PVC de 24,0 cm de diâmetro e 10,0 cm de altura ;
- Suporte móvel de PVC, na forma de tela, com linha de nylon de 0,2 mm;
- Suporte de madeira para 4 funis em linha;
- Frascos de vidro âmbar com capacidade de 500 ml.
- ponta de pulverização de uso ampliado XR 100-02 VS
- Umectantes UM-06 e UM-25.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Matologia e no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NuPAM), pertencentes ao Departamento de Produção Vegetal da Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Câmpus de Botucatu (SP).

5.2 Desenvolvimento do método analítico para determinação de ametryn em água por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

O padrão analítico ametryn foi uma doação da Novartis Agro, com grau de pureza certificada de 99,4% e cujo nome químico adotado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é N-etil-N'-(1-metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

5.2.1. 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 ametryn. Para isso, foram preparadas soluções padrão nas concentrações de 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 22,5 e 25,0 mg.l⁻¹ a partir de uma solução estoque de 100 mg.l⁻¹ do padrão analítico preparada com o solvente selecionado pelo método de extração (acetona), sendo injetada em triplicata. As características cromatográficas do método utilizado são apresentadas no Quadro 2.

A partir das áreas dos picos de ametryn foi estabelecida a equação linear de regressão do método, segundo os procedimentos descritos por Rodríguez et al. (1993) para a determinação de resíduos de distintos agrotóxicos em água, e com os quais foram estimados as seguintes características de desempenho: linearidade, precisão, sensibilidade analítica, limite de detecção e o limite de determinação, estabelecidos segundo as expressões:

❖ Linearidade (%) = $(1 - s_b \cdot b^{-1})$, onde S_b é o desvio padrão da inclinação da reta e b a inclinação calculada a partir dos parâmetros estatísticos da regressão.

❖ Precisão (%) = $(s_c \cdot C) \cdot 100$, onde C é a concentração e s_c o desvio padrão associado a

concentração, calculada a partir dos parâmetros estatísticos da regressão.

Quadro 2. Características do método cromatográfico empregado na determinação por CLAE do herbicida ametryn.

Características cromatográficas do método de quantificação de ametryn	
Faixa de concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	5,0 – 25,0
Fase estacionária	sílica-octadecil (C_{18})
\varnothing partícula (μm)	5,0
Comprimento da coluna (mm)	150,0
\varnothing interno da coluna (mm)	4,6
Fase móvel ($\text{v}\cdot\text{v}^{-1}$)	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (50:50)
Vazão ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,5
Volume de injeção (μl)	100,0
Tempo de retenção do herbicida ametryn (min)	4,45
λ (nm)	240

❖ Sensibilidade analítica = $s_{R,c}\cdot b^{-1}$, onde $S_{R,c}$ é desvio padrão da reta de regressão.

❖ Limite de detecção: $LD = \frac{3S_{R,c}}{b} \sqrt{n-2/n-1}$ onde n é o número de injeções.

❖ Limite de determinação: $LC = \frac{10S_{R,c}}{b} \sqrt{n-2/n-1}$

Estes parâmetros estimam a confiabilidade do método analítico.

5.2.2. Método de extração

Inicialmente testou-se acetona, acetonitrila e metanol para escolha apropriada do solvente a ser empregado na extração do herbicida. Este ensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições e consistiu na aplicação do ametryn com microseringas, em concentração e doses determinadas, sobre segmentos de palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536, de acordo com o procedimento abaixo descrito:

Utilizando-se o herbicida Sinerge (concentrado emulsionável contendo 300 g.l^{-1} de ametryn + 200 g.l^{-1} de clomazone de ingrediente ativo - i.a.) foi preparada uma solução a 37 g.l^{-1} em água.

Para cada repetição, dois segmentos de palha com $1,5 \text{ cm}^2$ de área foram contaminados com 5,0 ul da emulsão de Sinerge e colocados em “vials” com 8,0 ml de capacidade, previamente pesados em balança analítica.

Posteriormente foram colocados nesses “vials” 5,0 ml de cada solvente para extração do ametryn e novamente pesados para determinação do volume final remanescente.

O analito presente na solução obtida, foi ressuspenso em fase 50:50 (v.v^{-1}), utilizando-se pipetas volumétricas de 3,0 ml, beakers de 50 ml e água purificada obtida com um equipamento marca Elga. Colocou-se, em cada becker, 3,0 ml de água purificada e 3,0 ml do solvente de cada “vial”, as quais foram filtradas em seringas plásticas equipadas com o filtro marca Millipore, modelo HV Millex em polietileno com membrana durapore de 0,45 micrômetros (μm) de 13,0 mm de diâmetro, sendo armazenadas em “vials” e guardados em geladeira a 4°C , até o momento da análise.

A seguir, foi realizada a quantificação do analito por CLAE conforme descrição apresentada anteriormente.

O sinal analítico dos picos de ametryn foram transformados em área, comparando-se com a área de um padrão de $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ obtido a partir de uma solução estoque de $100,0 \text{ mg.l}^{-1}$, verificando-se que a maior porcentagem de recuperação foi proporcionada pela acetona.

Após a escolha do solvente acetona para extração, foi realizado outro experimento inteiramente casualizado com quatro repetições, no qual se verificou a porcentagem de recuperação do herbicida ametryn em três diferentes produtos comerciais e uma mistura em tanque, uma vez que a taxa de recuperação foi considerada baixa (38,8%). Foram utilizados os produtos comerciais Sinerge (concentrado emulsionável contendo 300 g.l^{-1} de ametryn + 200 g.l^{-1} de clomazone de i.a.), Gesapax 500 (suspensão concentrada com 500 g.l^{-1} de ametryn de i.a.) e Gamit (concentrado emulsionável contendo 500 g.l^{-1} de clomazone de i.a.), quando aplicado em concentração e dose conhecidas de acordo com o procedimento descrito:

Em cada repetição, dois segmentos de palha com $1,5 \text{ cm}^2$ de área foram contaminados com auxílio de microseringa de 10 ul, com $4,68 \text{ mg.l}^{-1}$ de ametryn utilizando-se para tanto, as formulações de ametryn mencionadas. Em seguida, os segmentos foram colocados em “vials” com 8,0 ml de capacidade, previamente pesados em balança analítica.

Após 24 horas de secagem à temperatura ambiente, foram colocados nos “vials” 5,0 ml de acetona para extração do ametryn (em diferentes formulações) da palha de cana e novamente pesados para determinação do volume remanescente.

O ametryn extraído pela acetona foi ressuspenso em fase (v.v⁻¹), como no experimento anterior e guardados em geladeira a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, até o momento da análise.

A seguir, foi realizada a quantificação do analito adotando-se os mesmos procedimentos já descritos.

Nesse experimento verificou-se que o ametryn apresentou uma recuperação média de 35,0 e 37,7% para a mistura de Gamit + Gesapax e Sinerge, respectivamente e de 67,4% para o Gesapax 500, razão pela qual decidiu-se utilizar somente este último produto comercial.

5.3. Deposição da calda de aplicação em palhada de cana-de-açúcar.

Com o objetivo de avaliar a deposição da calda de aplicação em palhada de cana-de-açúcar, foi realizado um estudo em que 124 segmentos de palha com $36,6 \text{ cm}^2$ de área média (medida com o medidor automático de área foliar marca Hayashi modelo AAM-7) foram dispostos em um suporte circular com 24 cm de diâmetro. O conjunto total de segmentos corresponde a 10 t.ha^{-1} de palha. O estudo foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições.

Sobre as parcelas foi aplicado o corante FDC-1 na concentração de $0,3 \text{ g.l}^{-1}$ e com consumo de calda de 168 l.ha^{-1} . A aplicação foi realizada com o pulverizador apresentado na Figura 1, com barra de pulverização dotada de quatro pontas de pulverização de uso ampliado XR 110-02 VS e posicionada a 0,50 m de altura em relação a superfície das unidades experimentais. O sistema foi operado a pressão de $1,35 \text{ kg.cm}^{-2}$ e com uma velocidade de deslocamento de $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ ($3,6 \text{ km. h}^{-1}$), o que correspondeu a 45,0 Hertz no modulador de frequência, sendo a calda aplicada com ar comprimido sobre os segmentos de palha de cana. Após a secagem da calda de pulverização por 24 horas, cada segmento foi lavado com $0,5 \text{ ml.cm}^2$ de água destilada. Determinou-se as densidades ópticas das soluções obtidas a 630 nm com

espectrofotômetro de UV visível: GBC, de feixe duplo modelo Cintra 20, operando com 5 mm de caminho óptico.



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

Para calcular o volume de calda depositado em cada segmento, foi confeccionada uma curva de calibração da solução do corante aplicados sobre 52 segmentos de

palha similares aos utilizados e de área conhecida nas seguintes quantidades: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $\mu\text{l.cm}^{-2}$ da solução do corante, com o auxílio de microseringas de 50, 100 e 250 μl . Tais segmentos foram também submetidos a secagem, lavagem e análise segundo os procedimentos descritos para os demais. Estabeleceu-se, então, uma equação de regressão linear segundo o modelo:

$$\text{Depósito de traçante por segmento} = a \cdot \text{Absorbância}_{630}$$

Tal equação apresentou r^2 de 0,9968 e coeficiente angular de 48,1947. Através desta equação foi possível estimar o volume de calda depositado em cada segmento de palha das parcelas que receberam pulverização do corante FDC-1.

Admitiu-se, após observação inicial, que os maiores depósitos ocorreram nos segmentos com posicionamento superficial. Desse modo, os dados de densidade óptica dos depósitos foram ordenados de forma crescente, atribuindo-se a cada um deles um valor de frequência acumulada correspondente ao seu posicionamento na população.

Os valores dos depósitos foram acumulados a partir dos segmentos superficiais e, por sua vez, transformados em porcentagens da quantidade total de corante FDC-1 aplicado em cada parcela.

Foram realizadas análises de regressão entre os depósitos (% do total) com auxílio do programa SAS versão 6.11 para Windows e as frequências acumuladas segundo o modelo de Mitscherlich simplificado representado abaixo:

$$\text{Frequência acumulada} = 100 \cdot (1 - 10^{-c \cdot \text{depósito}})$$

Tal configuração do modelo tem como característica: tender assintoticamente a 100 (máxima frequência acumulada) e cruzar a origem.

As frequências acumuladas foram transformadas em $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de palha. Para tanto, 100% de frequência acumulada equívaleu a $10 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$, ou seja, cada 1% de frequência acumulada correspondeu $100 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de palha.

Finalmente, calculou-se a porcentagem de corante que transpôs as diferentes camadas de palha através da expressão:

$$\% \text{transposição} = 100 - \% \text{retenção}$$

Verificou-se nesse experimento que todo o corante ficou retido na palha de cana-de-açúcar, em quantidades superiores a de $4,0 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ demonstrando assim que a quantidade de $10,0 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ encontrava-se adequada para os estudos de lixiviação.

5.4. Estudo de ametryn adicionado de diferentes umectantes

5.4.1. Estudo de retenção e de transposição do herbicida ametryn, quando adicionado de diferentes umectantes e aplicado sobre palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536.

Esta etapa do trabalho teve como objetivos:

- a.) quantificação do herbicida ametryn pelo método cromatográfico desenvolvido (CLAE) e anteriormente validado;
- b.) avaliar a retenção e lixiviação do herbicida ametryn aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25 nas concentrações de 0,5;1,0 e 2,0% (p/v), após lavagem por lâminas de chuva de 2,5; 5,0; 10,0 e 50,0 mm de precipitação;
- c.) avaliar a influência dos umectantes na lixiviação de ametryn e na dinâmica de molhamento da palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536;

Foram analisados pelo método cromatográfico descrito, os processos de retenção e lixiviação do herbicida ametryn

5.4.2. Descrição dos umectantes UM-06 e UM-25.

Na mistura em tanque com o herbicida ametryn, foram utilizados dois umectantes experimentalmente desenvolvidos pela empresa UnionAgro e a seguir descritos:

O umectante UM-06 é formulado como emulsão tendo uma densidade específica de $0,9214 \text{ g.l}^{-1}$, e apresenta como ingrediente ativo uma mistura de alcoóis etoxilados na proporção de 6 g.l^{-1} . Contudo, dentre os compostos inertes encontram-se substâncias químicas tensoativas e acidificantes, capazes de reduzir o pH da calda de aplicação em adição a um efeito tamponante. De acordo com informações do fabricante o umectante apresenta um valor de BHL próximo de 10, que confere ao produto final formulado característica hidrofóbica ou lipofílica

O umectante UM-25 é um concentrado emulsionável tendo densidade específica de $0,8717 \text{ g.l}^{-1}$, e apresenta como ingrediente ativo uma mistura de alcoóis etoxilados na proporção de 250 g.l^{-1} . Dentre os inertes encontram-se substâncias tensoativas que diminuem a tensão superficial da água. De acordo com informações do fabricante o umectante apresenta um valor de BHL próximo de 18, que confere ao produto final formulado característica hidrofílica.

Na realização do experimento, ambos os umectantes foram adicionados ao ametryn em mistura em tanque, nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 % (p.v⁻¹).

Inicialmente, realizou-se com auxílio do espectofotômetro de UV visível, operando com 5 mm de caminho óptico, a leitura da densidade óptica (absorbância) das soluções dos umectantes em água destilada na ausência de ametryn e nas concentrações acima definidas. Essa determinação possibilitou verificar, não haver qualquer leitura de densidade

óptica das soluções dos umectantes entre no comprimento de onda de 240 nm, não interferindo no procedimento de análise posterior do ametryn por CLAE. Esta ausência de interferência foi comprovada injetando-se concentrações conhecidas de ametryn adicionadas dos umectantes, observando-se que o tempo de retenção e áreas dos picos de ametryn não foram alterados.

5.4.3. Avaliação do comportamento do herbicida ametryn, aplicado isoladamente sobre a palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536 e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25.

5.4.3.1. Representação das unidades experimentais

As unidades experimentais foram constituídas por um conjunto de palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536, funil, suporte móvel de PVC e becker, encontrando-se representadas na Figura 2. Este conjunto foi denominado de “sistema de lavagem da palha”. A colocação das unidades experimentais, ao longo do percurso das barras do pulverizador e simulador de chuva, foi previamente determinada com o objetivo de padronizar a metodologia e minimizar o erro de distribuição das lâminas de chuva, nas condições estudadas.

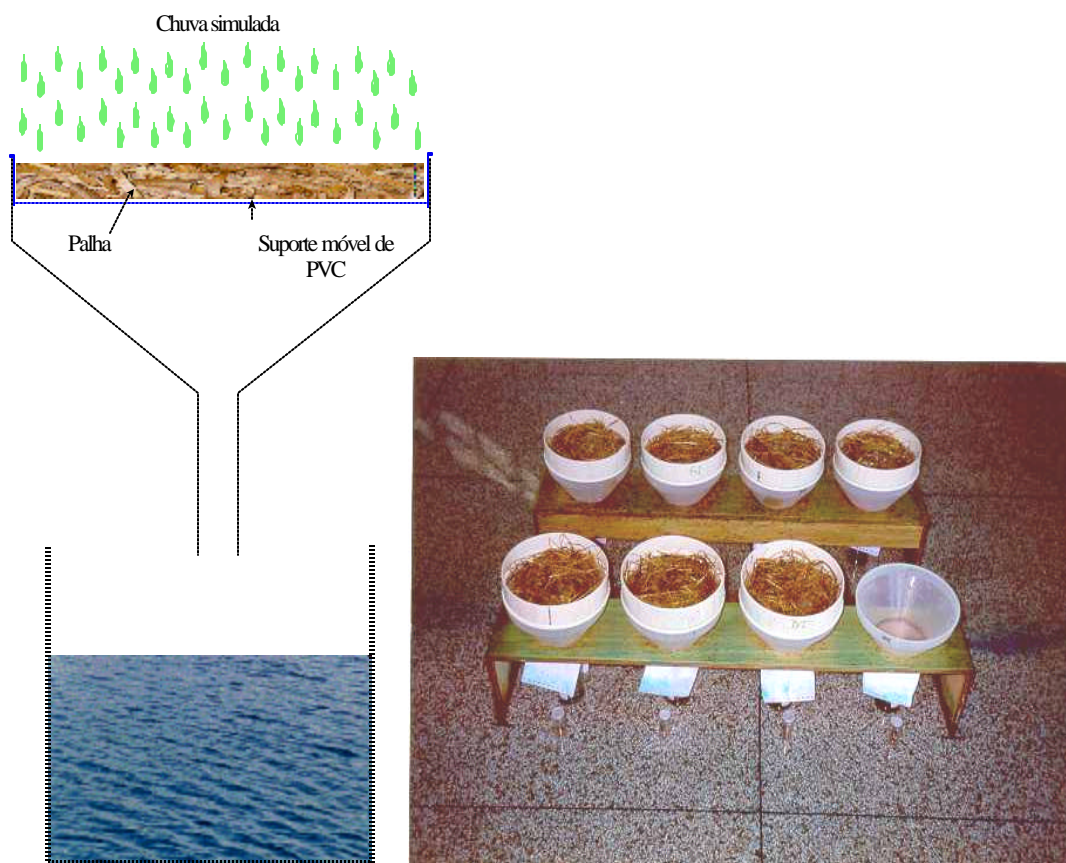


Figura 2. Sistema de lavagem de palha com as unidades experimentais

5.4.3.2. Aplicação de ametryn isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25 na palha de cana-de-açúcar.

A solução de ametryn contendo $18,0 \text{ g.l}^{-1}$ (18.000 mg.l^{-1}) foi preparada com auxílio de proveta pela dissolução de $36,0 \text{ ml}$ do produto comercial Gesapax 500 (suspensão concentrada, contendo $500,0 \text{ g.l}^{-1}$ de i.a.), em balão volumétrico de 1.000 ml .

O produto foi pulverizado isoladamente, adotando-se o mesmo procedimento descrito no estudo do traçador e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25 nas doses de $0,5$; $1,0$ e $2,0 \%$ (p.v^{-1}). Dessa forma, o experimento sob o delineamento inteiramente casualizado, foi constituído por sete tratamentos com quatro repetições.

O procedimento de rotina na simulação de chuva do experimento foi inicialmente constituído pela organização e pesagem de 45,23 g de palha cana-de-açúcar em balança semi-analítica aleatoriamente distribuída nos suportes móveis de PVC do sistema de lavagem e apresentados na Figura 2, correspondente por área a quantidade pré-definida de 10 t.ha⁻¹ de palha, quantidade suficiente para minimizar a transposição da palhada pela calda de aplicação.

A barra de pulverização dotada de quatro pontas de pulverização XR 110-02 VS de uso ampliado, encontrava-se posicionada a 0,50 m de altura em relação à superfície das unidades experimentais. O sistema foi operado a pressão de 1,35 kg.cm⁻² e com uma velocidade de deslocamento de 1,0 m.s⁻¹ (3,6 km.h⁻¹), o que correspondeu a 45,0 Hertz no modulador de frequência e com vazão correspondente a 168 l.ha⁻¹ de calda, sendo o herbicida aplicado com ar comprimido sobre as unidades experimentais do “sistema de lavagem”, alinhado ao centro das pontas de pulverização. De acordo com a Sprayng Systems Co.¹, o diâmetro volumétrico das gotas produzidas com essa ponta de pulverização por água destilada a 25 °C no equipamento Phase Doppler Particle Analyser (PDPA) à pressão de 1,0 kg.cm⁻², tem o seguinte padrão de distribuição: 112 µm nos 10% inferiores; 253 µm a 50% e 540 µm nos 10 % superiores.

A quantidade de ametryn aplicado isoladamente ou adicionado dos umectantes UM-06 e UM-25 que conseguiu atingir a superfície do funil, atravessando as camadas da palha de cana-de-açúcar apenas com o advento da pulverização, foi estimada através da lavagem do funil com volume de 200,0 ml de água destilada, e posterior quantificação do analito por CLAE, na solução recuperada. Para tanto, utilizou-se o cromatógrafo anteriormente

¹ Data sheet nº 12.135-69 M de 10/07/92

especificado no item 5.1. De forma similar a curva de calibração, paralelamente ao estudo da dinâmica de molhamento, desenvolveu-se o estudo do comportamento de lixiviação do ametryn isoladamente, quando adicionado dos umectantes e, também, do ametryn retido na palha após a simulação da chuva. Para isso, primeiramente foram quantificados os volumes de água lixiviada pela palha após a simulação de cada lâmina efetiva de chuva e coletada amostras das soluções formadas determinando-se posteriormente por CLAE, as concentrações do herbicida (analito) presente na água de lavagem em cada tratamento, através do método cromatográfico desenvolvido.

Após 24 h de secagem, as unidades experimentais do “sistema de lavagem da palha, foram submetidas às laminas de simulação chuva correspondentes a 2,5, 5,0, 10,0, e 50,0 mm.

5.4.3.3. Simulação da chuva

O equipamento de simulação de chuva e pulverização encontra-se instalado em uma sala fechada do NuPAM/UNESP-FCA (Campus de Botucatu-SP) e constituiu-se de uma estrutura metálica, com 3,0 m de altura por 2,0 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; a primeira responsável pelo sistema de simulação de chuva e a segunda pela pulverização dos defensivos agrícolas, ambas com uma área útil de deslocamento horizontal de 6,0 m² conforme apresentado na Figura 1 do estudo de corante.

A barra de simulação de chuva encontra-se fixada a 1,75 m da superfície do solo sendo dotada de três pontas de pulverização de alta vazão, modelo TK-SS-20, posicionados no espaçamento de 0,50 m como mostra a Figura 3. O tracionamento de ambos

sistemas é realizado através de correntes e engrenagens acionadas por um motor elétrico, que por sua vez é controlado por um modulador de frequência, permitindo seu deslocamento a uma velocidade constante e previamente determinada. O sistema de pulverização tem funcionamento independente do sistema de simulação de chuva, embora ambos compartilhem o mesmo equipamento e painel de controle.

A simulação da chuva foi desenvolvida utilizando-se uma bomba hidráulica de pressão constante e acionamento automático, a qual bombeia água de um reservatório com 1000 litros de capacidade, para a barra e pontas de pulverização responsáveis pela formação das gotas de chuva. As gotas de chuva artificial desenvolvidas no experimento, foram geradas utilizando-se pressão de trabalho de $0,81 \text{ kgf.cm}^{-2}$, altura da barra de 1,45 m em relação a superfície das unidades experimentais e velocidade de deslocamento de $0,0526 \text{ m.s}^{-1}$, o que correspondeu a 2,5 Hertz no modulador de frequência. Conforme a Spraying Systems Co., fabricante das pontas de pulverização, estas especificações proporcionaram a produção de gotas artificiais de chuva com DMV de aproximadamente $1.140 \mu\text{m}$.

5.5. Avaliação da dinâmica de molhamento da palhada

Após o término da organização das unidades experimentais, foi realizada uma aferição da uniformidade de distribuição da chuva produzida pelo equipamento. Este procedimento de aferição (branco), constituiu-se na aplicação de uma lâmina de chuva simulada sobre os funis na ausência dos suportes móveis com palha, sendo avaliado o volume de água coletado na área da cada unidade quando convertido em milímetros de chuva (mm).

Na aplicação das lâminas de chuva correspondentes a 2,5, 5,0, 10,0 e 50,0 mm, onde cada lâmina efetiva foi constituída pelo deslocamento completo da barra de aplicação

sobre todas as unidades experimentais, a precipitação foi considerada acumulativamente. Cada lâmina aplicada correspondeu a aproximadamente 2,5 mm de chuva. Assim, após 1^a, 2^a, 4^a e 20^a simulações sobre as unidades experimentais do sistema de lavagem, determinou-se um intervalo de cinco minutos antes do início da amostragem. Este procedimento, tem por objetivo padronizar a possibilidade de ocorrência de erro, evitando-se o excesso de escoamento da água da chuva não embebida pela palhada. Em seguida, o ametryn lixiviado nas lâminas acima descritas, foi recolhido nos respectivos beakers e transferidos para frascos de vidro âmbar. Para lâminas superiores a 10,0 mm, realizou-se uma amostragem composta do volume de chuva lixiviada através da palha e da qual, foi retirada uma amostra de 500 ml.

Durante o desenvolvimento da aplicação dos tratamentos e da simulação de chuva foram monitoradas as condições de umidade relativa do ar e temperatura da sala de pulverização, sendo a média de seus valores representadas em anexo no apêndice (Quadro 12 e 13).

Após a simulação de chuva foi realizada a secagem da palha a temperatura ambiente e posteriormente picada com tesoura. Retirou-se uma amostra de 3,0 g para extração com 300,0 ml de acetona com objetivo de quantificar o ametryn não extraído pela simulação de chuva artificial.

5.6. Procedimento de análise dos dados

O analito presente nas lâminas de chuva simuladas descritas e transferido para os frascos de vidro âmbar, foram ressuspensos em fase ($v.v^{-1}$) para posterior injeção no cromatógrafo. Utilizando-se pipetas volumétricas de 3,0 ml, beakers de 50 ml e água purificada com purificador Elga, de cada frasco foi tomada uma alíquota de 3,0 ml adicionando-se no becker

mais 3,0 ml de água purificada. A fase assim constituída, foi posteriormente filtrada e transferidas para os “vials”, os quais foram armazenados em geladeira a 4 °C, até o momento da análise. A seguir, foi realizada a quantificação do analito por CLAE.

O detetor espectrofotométrico de diodos UV-visível, foi operado no comprimento de onda de 240 nm e a fase móvel volumetricamente preparada, como no experimento anterior.

O sinal analítico dos picos de ametryn transformado em área, foram comparadas com a área de padrões de 1,0; 5,0; 10 e 15,0 mg.l⁻¹ obtidos a partir de uma solução estoque de 100,0 mg.l⁻¹ para quantificação do analito (herbicida) recuperado.

Os dados originais obtidos referentes a retenção do ametryn na palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536 e da concentração do herbicida na água de lavagem, foram transformados para g.ha⁻¹ de ametryn em função da lâmina de chuva simulada sobre 10.000 kg.ha⁻¹ de palha e posteriormente ajustados segundo o modelo de Mitscherlich. Os dados foram submetidos a análise de regressão com o auxílio do programa estatístico SAS. Utilizou-se o modelo de Mitscherlich simplificado pela fixação dos parâmetros “**a**” e “**b**” do modelo completo, uma vez que “**a**” representa a quantidade máxima de transposição do herbicida na palha (100%) e “**b**” necessariamente passa pela origem, ou seja, ausência de lixiviação do herbicida quando na ausência de simulação de chuva, atribuindo-se ao mesmo, o valor zero. Isto equívale dizer que na ausência da palha, foi máxima a transposição do herbicida. O valor “**c**” do modelo de Mitscherlich, foi estimado pela equação de regressão e representa a taxa em g.ha⁻¹ do herbicida que transpôs a palha a cada incremento de chuva simulada em mm.

5.6.1. Modelo de Mitscherlich Completo

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

Onde:

a, b e c = parâmetros da equação;

a = corresponde a assíntota máxima da curva.

Para os dados simulados representa a quantidade máxima de ametryn em $g.ha^{-1}$ que poderia se extrair da palha apenas com o advento da simulação de chuva estabelece-se o valor 100 no modelo, por representar a máxima quantidade possível de ser extraída em porcentagem (100%);

b = ausência de transposição quando na ausência de simulação de chuva;

c = parâmetro indicativo da taxa de extração do herbicida pelo incremento de chuva simulada em mm;

parâmetro indicativo da concavidade da curva;

x = quantidade de chuva simulada em mm;

Y = quantidade de ametryn que transpôs a palha na respectiva lâmina de chuva simulada;

quantidade de herbicida recuperado na água de lavagem ($g.ha^{-1}$);

5.6.2. Modelo de Mitscherlich Simplificado - utilizado para representar a quantidade de ametryn que transpôs a palha em $g.ha^{-1}$.

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

Onde:

a = corresponde a assíntota máxima da curva, ou seja, a quantidade máxima de ametryn em g.ha^{-1} que poderia transpor a palha com a simulação de chuva (precipitação);

c = parâmetro indicativo da taxa de extração do herbicida pelo incremento de chuva simulada em mm;

parâmetro indicativo da concavidade da curva;

x = quantidade de chuva simulada em mm;

Y = quantidade de ametryn que transpôs a palha nas respectivas lâminas de chuva simulada;

quantidade de herbicida recuperado na água de lavagem em g.ha^{-1} .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Desenvolvimento do método analítico para determinação de ametryn por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

6.1.1. Resolução cromatográfica

Os cromatogramas obtidos para uma injeção de 100 μ l do padrão analítico ametryn contendo 5,0 e 25,0 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, na faixa de concentração de validação do método e sob condições cromatográficas detalhadas em material e métodos, são apresentados nas Figuras 3 e 4; neles podem ser verificadas a resolução cromatográfica dos picos de ametryn.

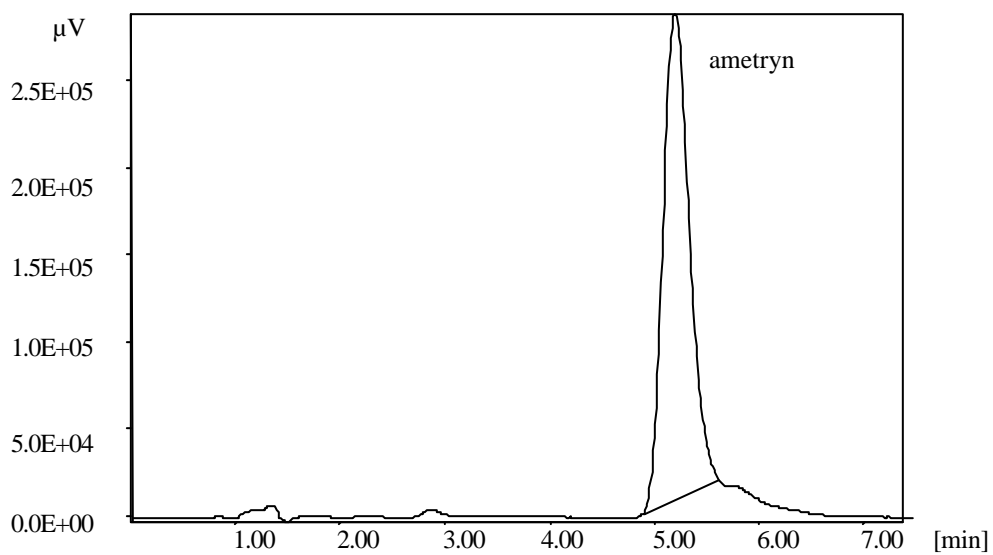


Figura 3. Cromatograma mostrando a resolução de ametryn por CLAE na concentração de $5,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

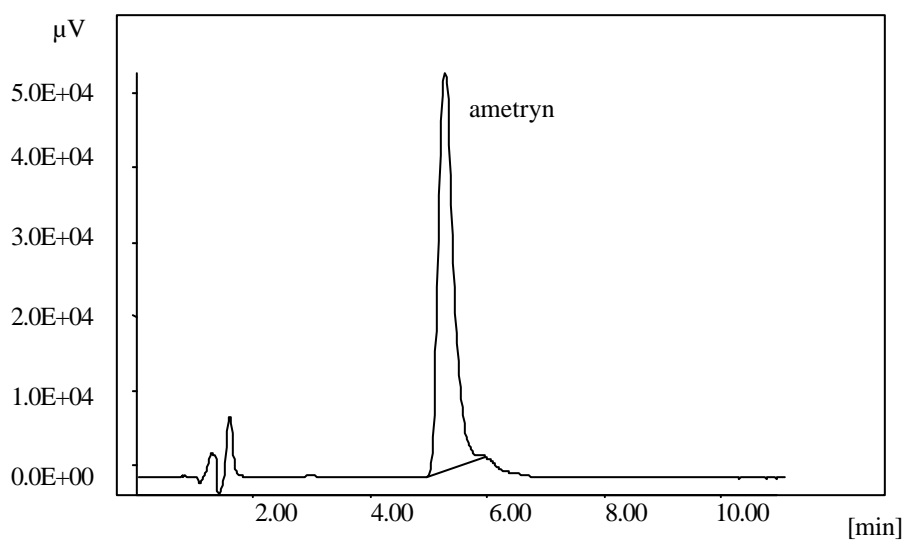


Figura 4. Cromatograma mostrando a resolução de ametryn por CLAE na concentração de $25,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

Observa-se nas Figuras 3 e 4 que os cromatogramas apresentaram uma boa resolução para os picos de ametryn com integração de base a base, um tempo de retenção de 5.18

min e áreas médias de 920.515 e 4.618.976 para as concentrações de 5 mg.L⁻¹ e de 25 mg.L⁻¹, respectivamente. O tempo de retenção é reduzido quando comparado com o método validado por Pinto & Jardim (2000) para determinação de resíduos de herbicidas derivados de triazinas em água, cujo tempo de retenção foi de 11.73 min podendo ser caracterizado como uma vantagem do método proposto em relação a este pelo menor consumo de solventes e pelo simplificado sistema de extração do analito.

6.1.2. Regressão linear por mínimos quadrados.

Para obtenção da curva de calibração, foi aplicado o modelo de regressão linear por mínimos quadrados cujos parâmetros são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3. Modelo de regressão linear aplicado, considerando-se como variável independente as concentrações dos padrões injetados e como variável dependente as áreas obtidas pelo sinal analítico.

Parâmetros da regressão	Estimativa (coeficientes)	Erro padrão	Estatística “t”	Probabilidade (valor de P)
Interseção (a)	838,374	2.476,67	0,338509	0,7378
Inclinação (b)	184.252,0	151,664	1.214,87	0,0000

O resumo dos resultados da análise de variância do modelo de regressão linear utilizado é apresentado no Quadro 4.

Quadro 4. Análise de variância do modelo de regressão linear utilizado.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Probabilidade (valor de P)
Regressão	1	$3,8192.10^{13}$	$3,8192.10^{13}$	$1,4751.10^{6**}$	0,0000
Resíduo	25	$6,4726.10^8$	$2,5890.10^7$		
Total	26	$3,8193.10^{13}$			
Coeficiente de correlação r (%)			99,9999		
Coeficiente de determinação r^2 (%)			99,9983		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade

A partir do ajuste linear do pares de dados (R,C), foi obtida a reta correspondente de calibração

$$\mathbf{R} = \mathbf{a} + \mathbf{bC} \quad (1)$$

Onde :

R = área do pico relativo a cada injeção dos padrões (mUA);

C = concentração do herbicida nos padrões injetados (mg.l^{-1});

a e **b** = respectivamente, a ordenada (coeficiente linear) e a inclinação na origem (coeficiente angular);

S_a = desvio padrão da ordenada na origem;

S_b = desvio padrão da inclinação;

S_{R,c} = desvio padrão da reta de regressão;

r² = coeficiente de determinação

Uma vez que na análise de variância o valor de $P < 0,001$, a relação entre concentração e área é estatisticamente significativa ao nível de confiança de 99%. Por outro lado, o coeficiente de determinação obtido (r^2) indica que o modelo linear explica a variabilidade dos dados de concentração em 99,99% demonstrando haver forte correlação entre as variáveis.

Os parâmetros a e b são determinados pelas equações 2 e 3.

$$b = \frac{\sum (R_i - \bar{R})(C_i - \bar{C})}{\sum (C_i - \bar{C})^2} \quad (2)$$

$$a = \bar{R} - b\bar{C} \quad (3)$$

Sendo :

R_i = A resposta instrumental

\bar{R} = média aritmética de todos os valores do sinal analítico utilizados para calcular a reta de regressão.

C_i = cada um dos valores de concentração empregados na obtenção da reta de calibração.

\bar{C} = média aritmética de todos os valores de concentração empregados na calibração.

De acordo com Miller & Miller (1986) e Rodríguez *et al.* (1993), os parâmetros que refletem a presença e magnitude dos erros associados com a resposta e que traduzem a imprecisão da estimativa da ordenada e da inclinação da reta de regressão, ajustada na origem, são os seguintes:

a) Desvio padrão da regressão: $S_{R,C}$ obtida pela equação 4 a qual mede o grau de variabilidade dos dados originais àqueles obtidos pela reta de regressão.

$$S_{R,C} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum (R_i - R_i^c)^2} \quad (4)$$

Onde R_i^C representa cada um dos valores do sinal analítico calculados a partir da equação de regressão.

b) O desvio padrão da inclinação: S_b , que estima o erro associado ao cálculo da inclinação da reta de calibração. O valor de S_b é utilizado para estimativa do intervalo de confiança associado ao valor da inclinação, sendo determinado pela equação 5.

$$S_b = \sqrt{\frac{1}{\sum (C_i - \bar{C})^2}} \quad (5)$$

c) o desvio padrão da ordenada na origem: S_a , é obtido pela equação 6.

$$S_a = S_{R,C} \sqrt{\frac{\sum C_i^2}{\sum (C_i - \bar{C})^2}} \quad (6)$$

d) o desvio padrão dos valores da concentração: S_c obtido pela equação 7.

$$S_c = \frac{S_{R,C}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(R - \bar{R})^2}{b^2 \sum (C_i - \bar{C})^2}} \quad (7)$$

Onde:

m = número de repetições para o nível de concentração considerado

n = número total de pares de dados (valores) utilizados para calcular a reta de regressão

R = média aritmética dos valores do sinal obtido a partir das *m* análises realizadas no nível de concentração considerado.

Os valores estimados da reta de calibração assim como os erros associados as estimativas para o padrão analítico ametryn são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5. Parâmetros da reta de regressão obtidos a partir da aplicação do modelo linear de regressão, aos dados de calibração.

Parâmetros	Método de calibração
n	27
$S_{R,c}$	5.086,980
a (ordenada)	838,374
S_a	2.476,67
b (inclinação)	184.252,202
S_b	151,664
Faixa de linearidade ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	0,0 - 25,0

Uma vez que o valor de r^2 corrobora que a relação entre as áreas e as concentrações é linear; mais de 99,99% 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 avaliação da linearidade da reta de regressão foi confirmada mediante o teste de “falha de ajuste” (Stell *et al.*, 1997) obtido pela análise de variância dos dados da regressão linear (Quadro 6). Este teste tem sido empregado pelo Analytical Methods Committee,

(1994) para determinar se o modelo adotado para análise dos dados observados é adequado ou se um modelo mais complexo deveria ser utilizado. No nosso teste de “falha de ajuste”, a variabilidade residual da regressão linear foi comparada à variabilidade dos dados de área obtidos em triplicata para a variável independente (concentração dos padrões de ametryn). Uma vez que o valor P (probabilidade) verificado para o teste de “falha de ajuste” é não significativo, fica confirmada a escolha adequada do modelo de regressão linear empregado na análise dos dados, e cuja respectiva reta é apresentada na Figura 5.

Quadro 6. Análise de variância do modelo de regressão linear utilizado (resumo).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Probabilidade (valor de P)
Regressão	1	$3,8192 \cdot 10^{13}$	$3,8193 \cdot 10^{13}$	1.475.155,57**	0,0000
Resíduo	25	$6,4726 \cdot 10^8$	$2,5891 \cdot 10^7$		
Total	26	$3,8193 \cdot 10^{13}$			
Falha de ajuste	7	$1,5555 \cdot 10^8$	$2,2221 \cdot 10^7$	0,81 ^{ns}	0,5880
Erro puro	18	$4,9171 \cdot 10^8$	$2,7317 \cdot 10^7$		

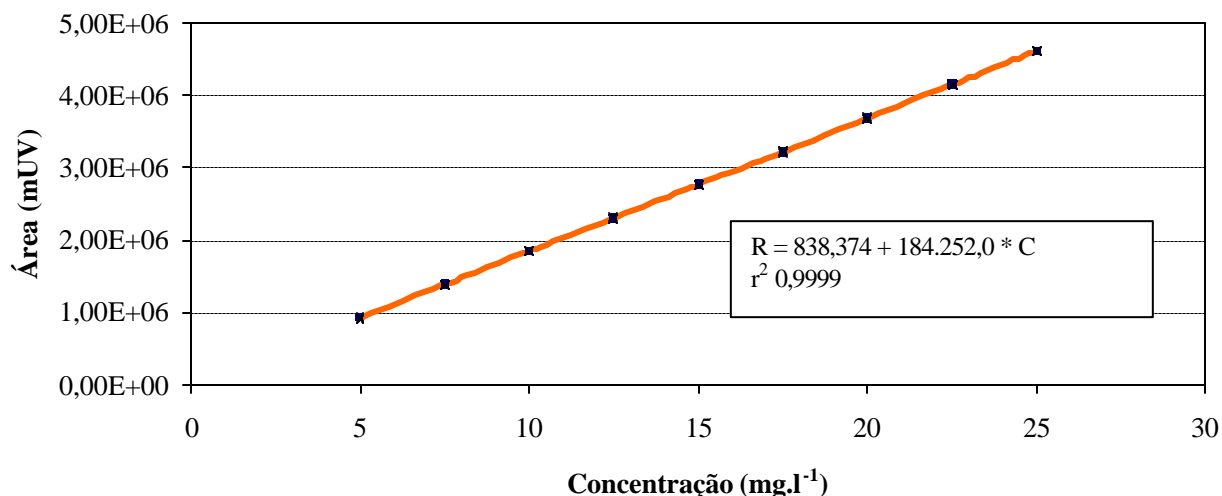


Figura 5. Reta de calibração para ametryn com os dados originais e ajustados pelo modelo de regressão linear

6.1.3 Validação do método e parâmetros analíticos

Os parâmetros de confiabilidade do método analítico desenvolvido foram estimados de acordo com o modelo proposto por Rodríguez *et. al.* (1993), que tem por base o uso dos dados obtidos na aplicação do modelo linear de regressão por mínimo quadrados, para a calibração realizada com o padrão analítico ametryn.

A linearidade é freqüentemente medida através do coeficiente de correlação r e do coeficiente de determinação r^2 (geralmente expresso em porcentagem). Entretanto, Rodríguez *et. al.* (1993) afirmam que valores de r próximos de um (1) não implicam, necessariamente, em dados analíticos de alta qualidade. Dessa forma, reportam que para o cálculo da linearidade seja utilizado o desvio padrão relativo à inclinação da reta de regressão (denominado D.S.R.(b)), obtido pela divisão do erro padrão da inclinação observado na análise de variância da regressão, pela própria inclinação. Nesse sentido, a linearidade pode ser

determinada pela diferença 1- D.S.R.(b).

A sensibilidade analítica pode ser expressa por dois métodos analíticos: o primeiro recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1978) é mensurado pela relação entre o sinal instrumental e a concentração do analito sendo, portanto, dependente das condições do instrumental utilizado; o segundo, depende da sensibilidade analítica e indica a menor concentração que o método analítico é capaz de quantificar.

O primeiro método é indicado pelo valor da inclinação da reta de calibração obtido na análise de regressão e o segundo calculado pela expressão $S_R \cdot b^{-1}$, onde S_R indica o desvio padrão da mensuração do sinal analítico a uma dada concentração (cujo valor depende da concentração do analito) e que pode não ser apropriado quando se quer caracterizar o desenvolvimento de um método analítico. A expressão proposta por Rodríguez *et. al.* (1993) é derivada da análise de regressão, na qual o valor obtido é característico do método de calibração do instrumental utilizado ($S_{R,c}$) e da inclinação da reta de calibração (b) podendo ser utilizada como um critério de comparação.

A precisão pode ser matematicamente expressa pelo desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação), sendo calculada dividindo-se o desvio padrão de uma determinada concentração (S_c), pela própria concentração e geralmente expressa em porcentagem. Na expressão proposta por Rodríguez *et. al.* (1993), o cálculo do desvio padrão relativo à concentração somente pode ser obtido pelas concentrações da reta de calibração. Contudo, a equação permite representar a precisão de cada concentração padrão utilizada na obtenção da reta de calibração e, por interpolação, a precisão de qualquer ponto compreendido entre a faixa de concentração utilizada na obtenção desta.

A recomendação da IUPAC (1978) para se determinar o limite de

detecção para métodos instrumentais é de que seja obtido através do desvio padrão do sinal analítico correspondente ao branco, de sete concentrações, multiplicado por três e dividido pela inclinação da reta de calibração. Nas técnicas instrumentais analíticas onde não é possível se determinar o branco, como em cromatografia por exemplo, uma estimativa aproximada do limite estatístico de detecção pode ser calculado pela equação proposta por Rodríguez *et. al* (1993) e apresentada em material e métodos

Quanto ao limite de determinação, Rodríguez *et. al.* (1993), reportam que basta substituir o valor 3 da equação do limite de detecção pelo valor 10.

Isso posto, no Quadro 7 são apresentados os parâmetros de confiabilidade calculados para o método cromatográfico desenvolvido para a quantificação do herbicida ametryn.

Quadro 7. Parâmetros de qualidade do método analítico desenvolvido para a determinação do herbicida ametryn por CLAE.

Linearidade (%)	Sensibilidade analítica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Precisão (%)
99,917	0,027	0,081	0,270	2,17 (5,0 mg.L^{-1})
				0,87 (12,5 mg.L^{-1})
				0,43 (25,0 mg.L^{-1})

Verifica-se que a linearidade do método analítico obtida pela equação proposta por Rodríguez *et al.* (1993), embora menor do que o coeficiente de determinação (r^2) obtido pela aplicação do modelo linear de regressão geralmente utilizado para avaliar o ajuste

linear dos dados experimentais, encontra-se muito próximo a 100%. Isto indica que a variabilidade da resposta R se deve fundamentalmente a variável concentração C, sendo o restante devido a erros sistemáticos e aleatórios, e demonstra a adequação do modelo linear de regressão para ajuste dos dados.

Em relação à sensibilidade observa-se que concentrações próximas a 3,0 ng.L⁻¹(ppb) são possíveis de serem detectadas pelo método analítico. Por outro lado, a precisão encontra-se entre 0,43 e 2,17% para as concentrações de 25,0 e 5,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Este valor é menor que o limite de detecção (LD) quando se considera que a precisão foi obtida a partir de uma concentração de 100 mg.L⁻¹ (solução estoque) do padrão analítico ametryn, sendo então possível estabelecer esta comparação.

Esses parâmetros representam a qualidade da calibração de um método analítico e podem ser utilizados como critério de comparação entre técnicas. Contudo, os valores estimados para esses parâmetros não são constantes sendo dependente do número 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 ametryn por CLAE.

6.2. Desenvolvimento do método de extração de ametryn da palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536.

6.2.1. Prova de extração com diferentes solventes

Na primeira fase de desenvolvimento do método de extração, estudou-se a extração do ametryn com solventes orgânicos de diferentes polaridades com o objetivo de selecionar a melhor recuperação do herbicida. Entretanto, devido a alta polaridade da acetonitrila

e do metanol ($P = 6,2$ e $6,6$ respectivamente) poderia não ocorrer a extração de compostos mais apolares como o ametryn, podendo este ficar retido na palha, por esse motivo incluiu-se também a acetona ($P = 5,4$) (Weast & Selby, 1968; Leite, 1998).

Estudos prévios realizados com o produto comercial Sinerge mostraram que a acetona foi o melhor solvente para a recuperação de ametryn quando formulada com clomazone em comparação com acetonitrila e metanol. Entretanto, por ser essa recuperação muito baixa (em média de $38,8\%$), procurou-se comparar diferentes formulações de ametryn para definição do produto comercial com o qual seriam realizados os estudos posteriores.

6.2.2. Prova de extração com diferentes formulações comerciais de ametryn empregando acetona como agente extrator

Para avaliar a extração do ametryn da palha de cana-de-açúcar, foram empregadas 2 formulações comerciais desse herbicida; Gesapax 500 (contendo 500 g.l^{-1} de i.a.) e Sinerge (contendo 300 g.l^{-1} de ametryn + 200 g.l^{-1} de clomazone como i.a.), além de uma mistura de Gamit (com 500 g.l^{-1} de clomazone de i.a.) com Gesapax 500 nas mesmas proporções em que ambos herbicidas encontram-se na formulação do herbicida Sinerge.

O sinal analítico dos picos de ametryn nos produtos comerciais e na mistura foram transformados em área, comparando-se com a área de um padrão de $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ obtido a partir de uma solução estoque de $100,0 \text{ mg.l}^{-1}$ do padrão analítico ametryn, sendo os dados em porcentagem apresentados no Quadro 8.

Quadro 8. Porcentagem de recuperação de ametryn em função das formulações e mistura utilizadas.

Herbicidas	Total recuperado em função da quantidade aplicada			
	Repetições	% de recuperação	Média	Desvio Padrão
Sinerge (clomazone + ametryn)	1	38,2086	37,74	2,77
	2	40,7540		
	3	34,0520		
	4	37,9362		
Gesapax 500 (ametryn)	1	64,6507	67,36	4,15
	2	67,3517		
	3	73,2302		
	4	64,2185		
Gamit + Gesapax 500 (clomazone) + (ametryn)	1	31,1860	35,01	7,36
	2	31,9250		
	3	30,8922		
	4	46,0199		

Observa-se que o ametryn apresentou uma recuperação média de 35,01% e 37,74% para a mistura de Gamit + Gesapax 500 e Sinerge respectivamente, e de 67,36% para o Gesapax 500, razão pela qual decidiu-se utilizar este último produto comercial. Esse percentual de recuperação, embora seja inferior àquele considerado aceitável pelo Laboratório Vegetal do Ministério de Agricultura (1997), cujos valores encontram-se entre 70 e 110%, justifica-se pelo fato de ter sido obtido com produto comercial, e não 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 ametryn foi obtido

sem a necessidade de pré-concentração das amostras e, também, sem a necessidade de derivatização, o que o torna extremamente simples e rápido, justifica-se o seu emprego.

6.3. Utilização do corante FDC-1 como traçador para avaliar a deposição e lixiviação da calda de aplicação.

Conforme descrito em material e métodos, foi aplicado sobre 124 segmentos de palha o corante FDC-1 na concentração de 3.000 mg.l^{-1} para avaliar a deposição e a lixiviação da calda de aplicação para confirmar se a quantidade de palha de cana-de-açúcar utilizada nos estudos posteriores de lixiviação do herbicida ametryn, encontrava-se adequada. De acordo com Palladini (2001), o traçador não altera as características físico-químicas da água sendo esta a razão para sua utilização.

Para calcular o volume de calda depositado em cada um destes segmentos, foi confeccionada uma curva de calibração aplicando-se sobre 52 segmentos de palha similares aos utilizados e de área conhecida, 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $\mu\text{l.cm}^{-2}$ da solução do corante, com o auxílio de microseringas. Tais segmentos foram também submetidos a secagem, lavagem e análise segundo os procedimentos descritos para os demais. Estabeleceu-se, então, uma equação de regressão linear segundo o modelo:

$$\text{Depósito de traçador por segmento} = a. \text{Absorbância}_{630}$$

A análise de variância do modelo linear de regressão é apresentado no Quadro 9.

Quadro 9. Análise de Variância do modelo de regressão linear dos dados obtidos na aplicação do traçador sobre 52 segmentos de palha com microseringas em diferentes doses (resumo).

Causa de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Valor de F
Regressão	1	112.872,4460	112.872,4460	2.898,32**
Resíduo	50	1.947,20151	38,9440	
Total	51	114.819,6470		
Coeficiente de determinação (r^2)				0,9830

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade

A obtenção destes dados possibilitou o prévio conhecimento da absorção pelos componentes presentes na palha (clorofila e pigmentos) nos diferentes segmentos, permitindo que os dados originais fossem corrigidos pelo coeficiente angular da equação de regressão abaixo especificada:

$$Y = 48,1947868$$

Tal equação apresentou r^2 de 0,9830 permitindo, dessa forma, estimar o volume de calda depositado em cada um dos 124 segmentos de palha nas parcelas que receberam pulverização com o corante FDC-1.

Na figura 6 encontra-se representada a curva da leitura de densidade óptica (absorbância) obtida em função da quantidade de corante aplicado.

Admitiu-se, após observação inicial, que os maiores depósitos ocorreram nos segmentos com posicionamento superficial. Desse modo, os dados de densidade óptica dos depósitos foram ordenados de forma crescente, atribuindo-se a cada um deles um valor de frequência acumulada correspondente ao seu posicionamento na população.

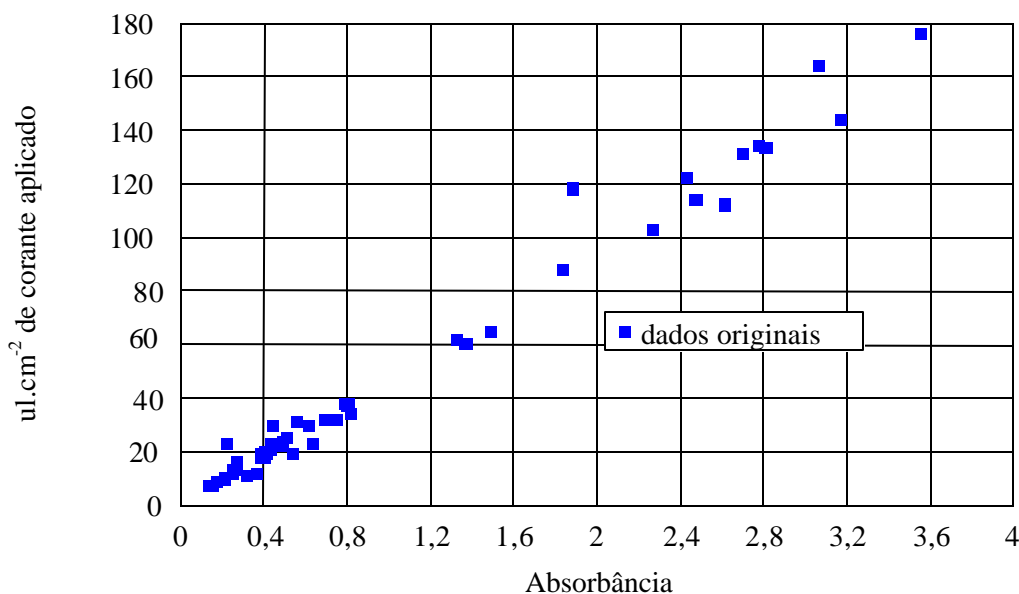


Figura 6. Curva de absorvância do corante FDC-1, em função da quantidade aplicada sobre cada segmento de palha.

Os valores dos depósitos foram acumulados a partir dos segmentos superficiais e, por sua vez, transformados em porcentagens da quantidade total de corante FDC-1 aplicado em cada parcela.

Foram realizadas análises de regressão entre os depósitos (% do total) e as frequências acumuladas segundo o modelo de Mitscherlich simplificado representado abaixo:

$$\text{Frequência acumulada} = 100 \cdot (1 - 10^{-c \cdot \text{depósito}})$$

Tal configuração do modelo tem como característica tender assintoticamente a 100 (máxima frequência acumulada) e cruzar a origem.

As frequências acumuladas foram transformadas em $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de palha; para tanto, 100% de frequência acumulada equívaleu a $10 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$, ou seja, cada 1% de frequência acumulada correspondeu $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de palha.

Finalmente, calculou-se a porcentagem de corante que transpôs as diferentes camadas de palha através da expressão:

$$\% \text{transposição} = 100 - \% \text{retenção}$$

Atribuí-se ao parâmetro “b” da reta de regressão o valor zero, uma vez que necessariamente a curva passa pela origem, ou seja, na ausência do corante seria nula a leitura de densidade óptica. Esta correção possibilitou avaliar a absorbância do corante pelos segmentos de palha, ao que denominamos de absorção líquida.

A descrição do modelo completo de Mitscherlich e dos modelos simplificados bem como dos parâmetros das equações de regressão obtidos para as porcentagens de retenção e transposição do corante pela palha, podem ser verificados no Quadro 9.

Quadro 9. Descrição dos modelos completo e simplificados de Mitscherlich utilizados com estimativa dos seus parâmetros e dos parâmetros das equações de regressão.

Modelo de Mitscherlich	Modelos de Mitscherlich Simplificados	
	% de retenção na palha	% de transposição da palha
$Y = a \cdot (1 - 10^{-c \cdot (x+b)})$	$Y = 100 \cdot (1 - 10^{-c \cdot x})$	$Y = 10^{(2 - c \cdot x)}$
Estimativas dos parâmetros	a = 100	
	b = 0	
	c = 0,0004	
SQ Total	3.175.394,7947	3.175.394,7947
SQ Regressão	3.174.817,9433	3.174.817,9433
SQ Resíduo	576,8514	576,8514
F Regressão	996.177,5783**	996.177,5783**
r^2	0,9954	0,9954

** significativo ao nível de 1% de probabilidade

A análise dos Quadro 9 evidencia o ajuste satisfatório dos dados originais ao modelo de Mitscherlich, comprovado pelo elevado coeficientes de determinação (r^2) obtido, superior a 0,99. Uma grande vantagem no uso do modelo de Mitscherlich é a possibilidade de atribuir significados biológicos aos seus parâmetros. Como já foi mencionado, estabeleceu-se como sendo “0” o valor do parâmetro “**b**” que indica a transposição do corante em diferentes quantidades de palha. O parâmetro “**a**”, assíntota horizontal, corresponde a porcentagem máxima retenção do corante na palha (100%). O parâmetro “**C**”, denominado coeficiente de eficácia, representa a concavidade da curva e, neste sentido, indica a taxa com que ocorre o processo de extração do corante pelo incremento de cada mm de precipitação ou de chuva artificial aplicada.

Na Figura 7 são representadas as equações de retenção de acordo com os dados originais obtidos quando transformados em porcentagem e segundo o modelo de Mitscherlich simplificado. Adotou-se o valor “0” para o parâmetro “**b**”, pois a curva necessariamente passa pela origem, ou seja, a ausência de palha corresponde, obrigatoriamente, a uma retenção também nula.. Deve-se ressaltar que a retenção do traçador ocorreu em quantidades crescentes de palha embora mais de 99% do corante tenha sido retido, quando a quantidade de palha atingiu a 4.000 kg.ha^{-1} . Este comportamento constata relação direta entre a quantidade de palha e a assíntota máxima da curva de retenção, representada pela letra “**a**” nos modelos de Mitscherlich simplificados.

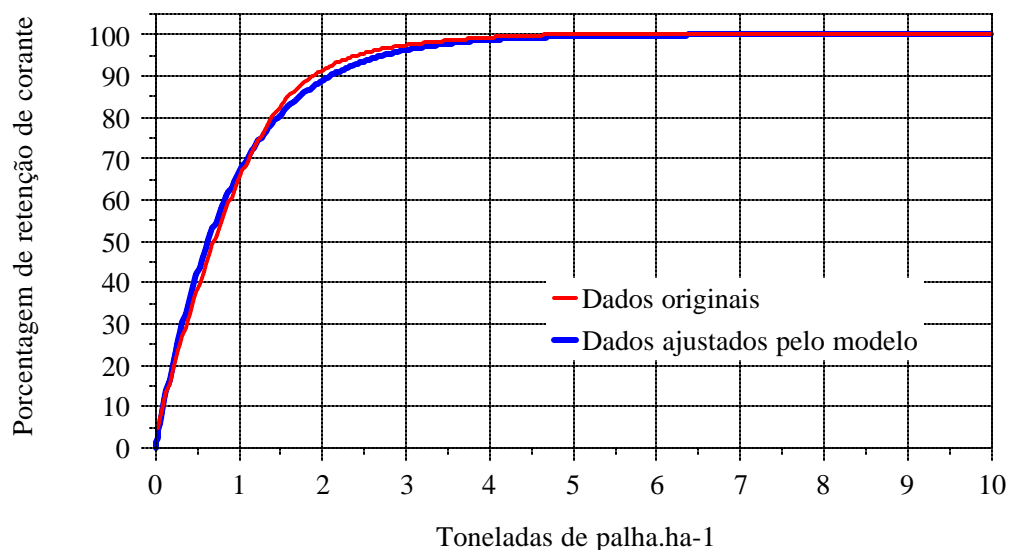


Figura 7. Representação das equações de regressão de retenção do corante utilizando-se os dados originais e ajustados pelo modelo de Mitscherlich modificado.

Embora a quantidade de 10 ton.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar tenha sido selecionada por estudos anteriores realizados por Velini e Negrisoni (2000), no estudo de Maciel (2001), que avaliou a dinâmica de molhamento sobre 9,0 ton.ha⁻¹ das palhas de cevada, trigo, azevém, milho e capim-braquiária entre outras utilizadas no sistema de plantio direto, verificou-se que a máxima retenção de traçador ocorria, em média, com 2,5 t.ha⁻¹ de palha. Dessa forma, o estudo permitiu avaliar a adequação da quantidade a ser empregada e, em função dos resultados obtidos, selecionou-se a quantidade de 10 t.ha⁻¹ de palha de cana para os estudos posteriores de lixiviação de ametryn quando aplicado isoladamente ou em mistura com os umectantes UM-06 e UM-25. Esta quantidade é representativa daquelas encontradas em campo logo após a colheita da cultura, e permite minimizar a transposição da calda de aplicação no momento da pulverização.

6.4. Estudo da lixiviação de ametryn na palha de cana-de-açúcar quando aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25

Utilizando-se o método cromatográfico desenvolvido foi realizada a quantificação do ametryn no experimento formado por sete tratamentos com quatro repetições. Em cada tratamento foram colocadas duas unidades do sistema de lavagem sem palha que se constituíram de testemunhas relativas, com objetivo de avaliar a quantidade do herbicida que atingiu o alvo. Os resultados obtidos e transformados em $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ do herbicida, são apresentados no Quadro 10.

Quadro 10. Quantidade de ametryn recuperado nos tratamentos em que o herbicida foi aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25.

Tratamentos	Testemunha relativa ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$)	Quantidade total recuperada ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$)	% recuperação de ametryn em relação a testemunha relativa	% do herbicida que atingiu o alvo em relação ao aplicado. ($3.000 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de i.a.)
1. Ametryn	2.253,24	2.207,70	97,97	75,11
2. Ametryn + UM-06 a 0,5%	2.266,32	1.916,44	84,56	75,54
3. Ametryn + UM-06 a 1,0%	2.811,32	2.962,32	102,32	93,71
4. Ametryn + UM-06 a 2,0%	2.895,26	1.673,95	57,81	96,51
5. Ametryn + UM-25 a 0,5%	1.850,25	1.556,63	84,13	61,67
6. Ametryn + UM-25 a 1,0%	1.897,19	1.756,47	92,58	63,24
7. Ametryn + UM-25 a 2,0%	1.934,38	1.437,03	74,29	64,48

Verifica-se no Quadro 10 que de um modo geral, a porcentagem de recuperação do ametryn na palha de cana-de-açúcar comparada com a quantidade desse herbicida que atingiu o alvo (representada pelas respectivas testemunhas de cada tratamento) encontram-se

na faixa de 74,29% a 102,32% portando, dentro do Limite de aceitação do Laboratório Vegetal do Ministério de Agricultura (1997) exceto para o tratamento com ametryn adicionado do umectante UM-06 a 2,0% (v.v⁻¹) na calda de aplicação (57,81%), o que provavelmente está associado a uma maior retenção na palha de cana-de-açúcar. Os valores encontrados não diferem significativamente daqueles reportados por Dean *et al.* (1996) ao revisarem a recuperação de herbicidas triazínicos a partir de matrizes ambientais como água e solo, cujos valores situaram-se na faixa compreendida entre 74 a 103%.

Em relação ao tratamento em que o ametryn foi aplicado isoladamente o método cromatográfico foi capaz de recuperar o herbicida quase na sua totalidade (97,97%), corroborando a precisão do método desenvolvido.

Inicialmente observa-se um comportamento diferenciado quanto a porcentagem de ametryn que atingiu o alvo em relação a quantidade aplicada desse herbicida (3.000 g.ha⁻¹) e considerada com testemunha relativa. Enquanto que sem a adição de umectante o valor foi de 75,10%, portanto no mesmo patamar daquele verificado quando se adicionou UM-06 na sua concentração mais baixa (0,5%), maiores concentrações desse adjuvante (1,0 e 2,0%) apresentaram maiores porcentagens de recuperação (93,71% e 96,51% respectivamente).

Por outro lado, analisando-se esses resultados porém com a adição do umectante UM-25 nas mesmas concentrações utilizadas para o UM-06 observa-se que, muito embora significativamente inferiores às porcentagens obtidas com a adição desse umectante, os valores apresentaram pequena variação para as diferentes concentrações, variando desde de um máximo de 64,48% a um mínimo de 61,68%.

Conseqüentemente, as variações observadas nas porcentagens de ametryn em cada testemunha relativa a partir da quantidade inicialmente aplicada, provavelmente

encontram-se relacionadas com a mudança do espectro de gotas produzido durante a pulverização pela adição dos adjuvantes, que aumentam ou diminuem o Diâmetro Mediano Volumétrico (DMV), principalmente na porção passível de deriva (geralmente o volume pulverizado com gotas de diâmetro abaixo de 200 micrômetros) (Oskan, 1997; Combelack, 1998; Zabkiewicz, 2000). Holloway (1998) reporta que adjuvantes com BHL alto, diminuem o DMV ao passo que aqueles com BHL baixo, aumentam o DMV do espectro de pulverização. Afirma também que quando o DMV aumenta, há uma redução na fração de gotas passíveis de deriva e vice-versa.

Por outro lado, quando se observa a quantidade de herbicida que atingiu o alvo em relação a quantidade aplicada ($3.000 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$), verifica-se que o umectante UM-06 a 1,0 e 2,0 % aumentou significativamente a quantidade de ametryn que atingiu o alvo, atribuindo-se esse comportamento novamente à provável mudança no espectro de gotas provocada pelo umectante nessas concentrações durante o advento da pulverização provocando um aumento no DMV do espectro de gotas. Quanto ao comportamento do UM-25 verifica-se que o umectante afetou o espectro de gotas provocando drástica redução do DMV independentemente da concentração adicionada, aumentando assim, a fração passível de deriva e/ou volatilização.

Pelo exposto, atribui-se as diferenças observadas entre a quantidade do herbicida que atingiu o alvo (testemunha) e àquelas recuperadas pelo procedimento experimental, às mudanças provocadas pela adição dos umectantes durante a pulverização, seja no espectro de gotas, na forma de caminhamento das gotas em direção ao alvo ou na forma que as mesmas atingiram o alvo (sedimentação ou impactação), existindo ainda a possibilidade de atribuir esse comportamento a retenção do herbicida na palha por formação de resíduo ligado e portanto, incapaz de ser extraído por métodos convencionais.

6.4.1. Utilização dos modelos de Mitscherlich para ajuste dos dados de lixiviação

No estudo de lixiviação do herbicida ametryn foi utilizado o mesmo modelo de Mitscherlich empregado no estudo do traçador.

A descrição dos parâmetros das equações de regressão obtidas para a lixiviação de ametryn na palha de cana-de-açúcar quando aplicado isoladamente e em mistura em tanque com os umectantes UM-06 e UM-25 a 0,5%, 1,0% e 2,0% ($p.v^{-1}$) pela aplicação dos modelos completo e simplificado de Mitscherlich encontram-se descritos no Quadro 11.

Quadro 11. Descrição da estimativa dos parâmetros das equações de regressão obtidas pela aplicação dos modelos completo e simplificado de Mitscherlich e da quantidade de ametryn lixiviado na simulação de chuva.

Tratamentos	Parâmetros dos Modelos de Mitscherlich			Quantidade lixiviada ($g \cdot ha^{-1}$)
	a	c	r^2	
1. Ametryn	1.969,16	0,05150	0,9920	1.946,06
2. Ametryn +UM-06 a 0,5%	1.756,24	0,05381	0,9929	1.738,01
3. Ametryn +UM-06 a 1,0%	2.231,88	0,03883	0,9984	2.207,81
4. Ametryn +UM-06 a 2,0%	1.608,10	0,03996	0,9970	1.585,78
5. Ametryn +UM-25 a 0,5%	1.279,24	0,05653	0,9990	1.259,31
6. Ametryn +UM-25 a 1,0%	1.350,04	0,05697	0,9950	1.339,08
7. Ametryn +UM-25 a 2,0%	1.076,70	0,0677	0,9945	1.063,05

De uma forma geral, verifica-se que em todos os tratamentos as estimativas do parâmetro “a” dos modelos de Mitscherlich aplicados, apesar de serem quantidades próximas daquelas obtidas pela simulação de chuva, os valores indicam ser possível ainda extrair uma pequena quantidade do herbicida ametryn da palha de cana-de-açúcar pelo aumento de precipitação. Observa-se também que em todos os tratamentos nos quais ao ametryn

foi adicionado o umectante UM-25 houve uma significativa redução na quantidade do herbicida lixiviado em relação ao tratamento em que o herbicida foi aplicado isoladamente. Este comportamento está associado ao elevado valor de BHL do umectante (18), provocou nas concentrações utilizadas, uma diminuição do DMV do espectro de gotas durante a pulverização da calda de aplicação aumentando, por essa razão, a fração de gotas passíveis de deriva e/ou de volatilização (Holloway, 1998).

Analisando os coeficientes de determinação obtidos pelas equações de regressão, verifica-se o ajuste preciso dos dados aos modelos utilizados, uma vez que em todos os tratamentos o r^2 foi sempre superior a 0,99.

Em relação ao parâmetro “c” dos modelos de Mitscherlich, verifica-se que somente nos tratamentos nos quais ao ametryn foi adicionado em mistura em tanque o UM-06 a 1,0% e a 2,0%, houve um aumento na taxa de extração do herbicida da palha de cana-de-açúcar pelo incremento de cada mm de chuva simulada de tal forma que, de acordo com os modelos aplicados, mais de 99% do ametryn foram extraídos quando a lâmina de chuva alcançou 26 mm no primeiro caso e 31 mm no segundo.

Na Figura 8 são apresentados os dados ajustados para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque, ao umectante UM-06 nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0% (p.v⁻¹).

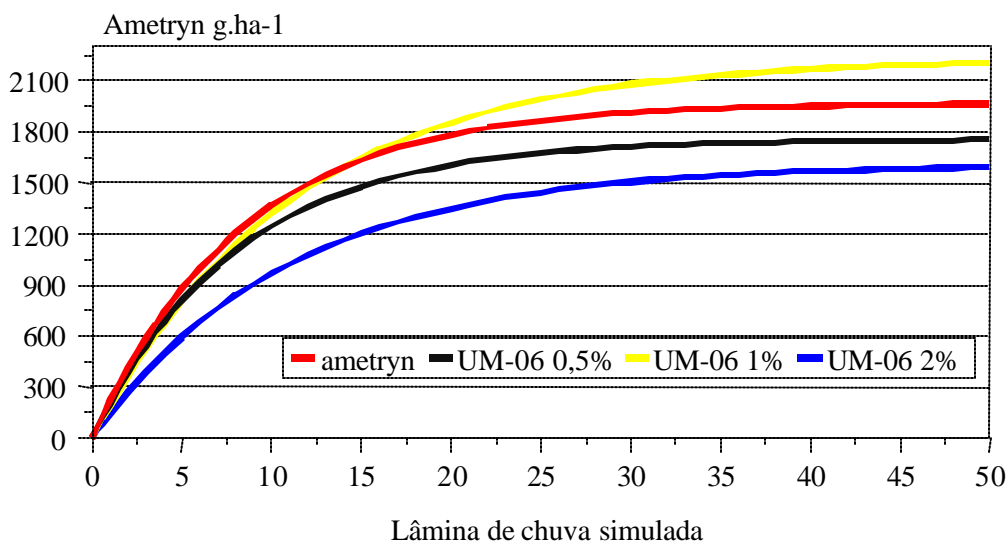


Figura 8. Dados ajustados pelo modelo para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque do umectante UM-06, nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0% (p.v⁻¹).

Na Figura 9, são apresentados os dados ajustados para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque, ao umectante UM-25 nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0%(p.v⁻¹).

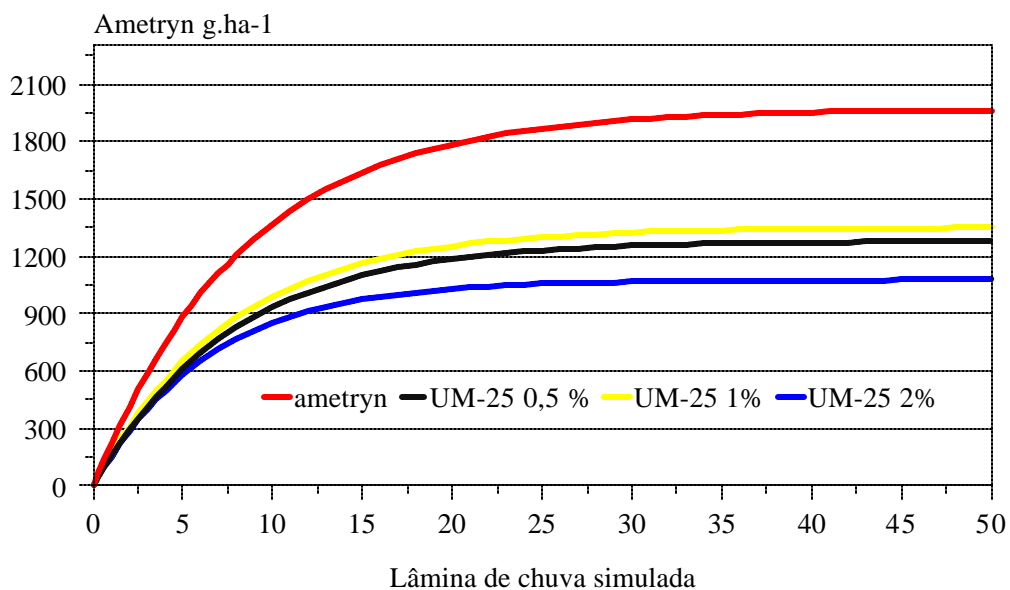


Figura 9. Dados ajustados para a transposição de ametryn aplicado isoladamente e adicionado, em mistura em tanque, do umectante UM-25 nas concentrações de 0,5%;1,0%; 2,0% (p.v⁻¹).

A análise das Figuras 8 e 9 mostra que em todos os casos, o UM-06 permitiu uma maior lixiviação do ametryn quando comparado ao UM-25. Contudo, a comparação com o tratamento padrão, com uso exclusivo de ametryn, indica que somente o tratamento com adição do UM-06 a 1,0% permitiu aumentar a quantidade de ametryn que transpõe a palha da cana-de-açúcar, após precipitações de até 50,0 mm. A justificativa para esse comportamento não foi o aumento da mobilidade do herbicida na palha, pois o parâmetro “c” do modelo de Mitscherlich foi reduzido de 0,0451 para 0,0388 pela adição do UM-06 na concentração de 1,0%, podendo provavelmente ser atribuído ao aumento da disponibilidade do herbicida pela redução de possíveis perdas por volatilização e/ou deriva ocorrida durante a pulverização.

7. CONCLUSÕES

1. Considerando-se quantidades de palha superiores a $4,0 \text{ t.ha}^{-1}$, é praticamente nula (menor que 1,0%) a porcentagem de calda de pulverização que atinge o solo.
2. O umectante UM-06 utilizado na concentração de 1% (p.v⁻¹) em mistura em tanque com ametryn, reduziu os processo de volatilização e/ou deriva aumentando a quantidade de ametryn que se deposita sobre a palha da cana-de-açúcar cv. RB85-5536 e a transpõe após a aplicação de chuvas simuladas até 50,0 mm.
3. O umectante UM-25 reduziu a quantidade de ametryn que se deposita sobre a palha da cana-de-açúcar cv. RB85-5536 e a transpõe após a aplicação de chuvas simuladas até 50,0 mm, independentemente da quantidade utilizada.
4. O modelo de Mitscherlich, representou adequadamente os resultados referentes à deposição de calda em função da quantidade de palha.

5. O modelo de Mitscherlich também representou adequadamente os resultados referentes às quantidades de ametryn que transpõe a palha, em função da lâmina de chuva simulada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.S. Herbicidas residuais em diferentes sistemas de preparo do solo. **Pesqui. Agropecu. Bras.**, Brasília, v.27, n.4, p.596-601, 1992.
- ANDERSON, R.L. Factors affecting preemergence bioactivity of diclofop: rainfall, straw retention, and plant growth stage. **Agronomy J.**, v.80, p.952-6, 1988.
- BAKER, J.L.; LAFLEN, J.M.; HARTWIG, R.O. Effects of corn residue and herbicide placement on herbicide runoff losses. **TRANSACTIONS of the ASAE**, v.25, p.340-3, 1982.
- BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. **Weed Sci.**, v.34, p.607-11, 1986.
- BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The fate of oryzalin applied to straw-mulched and nonmulched soils. **Weed Sci.**, v.32, p.269-72, 1984.
- BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. **Weed Sci.**, v.30, p.164-8, 1982.
- BAUMAM, T.T. & ROSS, M.A. Effect of three tillage systems on the persistence of atrazine. **Weed Sci.**, v.31, p.423-6, 1983.

BRASIL. Ministério da Agricultura. laboratório Vegetal. *Roteiro para validação de metodologia analítica visando a determinação de resíduos de pesticidas*. GARP, ANDEF, versão 1, 1997. 37 p.

BUZETTI, W.J.S.; SANTOS, A.C. diclosulam (de-564) aplicado em pré-emergência no solo com diferentes quantidades de palha de aveia na superfície no controle de plantas daninhas em soja. **Anais do Congresso Brasileiro de Soja**, Londrina, 1999. Londrina:Embrapa Soja, 1999. 419p. (Embrapa Soja – Documentos, 124)

CAMARGO, P.N., DE MARINIS, G., HAAG, P.H., SAAD, O., FOSTER, R., ALVES, A. *Controle químico de plantas daninhas*. 3. ed. Piracicaba: USP, 1971. 431p.

CHOW, P.N.P.(Ed.), GRANT, C.A. (Ed.), HINSHALWOOD, A. M. (Ed.), SIMUNDSSON. E. M.L.S (Ed.). *Adjuvants and agrochemicals. Mode of action and physiological activity*. Manitoba: CRC Press, Inc., 1989. 207p.

COMBELLACK, H. Adjuvant technology challenges and opportunities. In: PROCEEDINGS OF FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, V, 1998, Memphis. *Proceedings*. Memphis: Patrick M. McMullan, 1998. p. 16-22.

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

DEAN, J.R.; WADE, G. BARNABA, I.J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. *Jorn. Chromatogr. A*, v. 733, p.295-335, 1996.

EDWARDS, W.M.; SHIPITALO, M.J.; OWENS, L.B.; NORTON, L.D. Water and nitrate movement in earth worm burrows within long-term no-till corn fields. **J. Soil Water Conserv.**, v.44, p. 240-3, 1989.

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

ERBACH, D.C.; LOVELY, W.G. Effect of plant residue on herbicide performance in no-tillage corn. **Weed Sci.**, v.23, p.512-5, 1975.

FORNAROLLI, B.N.; RODRIGUES, J. de LIMA; VALÉRIO, M.A. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine. **Pl. Daninha**, v.16, p.97-107, 1998.

GHADIRI, H.; SHEA, P.J.; WICKS, G.A. Interception and retention of atrazine by wheat (*Triticum aestivum* L.) stubble. **Weed Sci.**, v.32, p.24-7, 1984.

GONÇALVES, J.S.; SOUZA, S.A.M. Proibição da queima de cana no estado de São Paulo: simulações dos efeitos na área cultivada e na demanda pela força de trabalho. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.28, n.3, p.21-40, mar. 1998.

GREEN, J.M.; HAZEN, J.L. Understanding and using adjuvant properties to enhance pesticide activity. In: PROCEEDINGS OF FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, V, 1998, Memphis. *Proceedings*. Memphis: Patrick M. McMullan, 1998. p. 16-22.

GREEN, J.M. Using adjuvant physicochemical properties to improve herbicide performance. In: PROCEEDINGS OF THIRD INTERNATIONAL WEED SCIENCE CONGRESS, III, Foz do Iguaçu. CD ROM: Foz do Iguaçu: IWSS, 2000. p 2-17.

HESS, F.D. Adjuvants. In: HERBICIDES ACTION COURSE, 1997, West Lafayette, *Summary of lectures*. West Lafayette: Purdue University, 1997. p. 38-61.

HOLLOWAY, P.J. Improving agrochemical performance: possible mechanisms for adjuvancy. In: *Chemistry and technology of agrochemical formulation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. p. 232-63.

HORNSBY, A.G., WAUCHOPE, R.D., HERNER, A.E. *Pesticide properties in the environment*. New York: Springer-Verlag Inc., 1996. 227p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis II*. *Spectrochim Acta*, 33B: 242, 1978.

KOPPATSCHKEK, F.K.; LIEBL, R.A.; SLIDE, F.W. Application timing and corn (*Zea mays*) residue effects on weed control from metribuzin and metolachlor. **Weed Sci.**, v.37, p.345-9, 1989.

LAMOREAUX, R.J.; JAIN, R.; HESS, C.A. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **Brighton Crop Protection Conference – Weeds**, p.1015-20, 1993.

LEITE, F. *Validação em análise química*. 3. ed. Campinas: Átomo, 1998. 224p.

LIMA, J., GALVÃO, J.M. Metodologia para determinação cromatográfica de resíduos de herbicidas no solo e na palha no sistema de plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, XXII, 2000, Foz do Iguaçu. *Resumos*. Londrina: SBCPD, 2000. p.378.

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

LORENZI, H.J. Efeito da palha de cana no controle de plantas daninhas. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 19, 1993, Londrina. **Resumos....**Londrina: SBHED, 1993. p.28-29.

MACIEL, C.D.G. *Produção de biomassa e dinâmica de molhamento de diferentes tipos de palhadas utilizadas no sistema de semeadura direta*. Botucatu, 2001. 103p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Produção Vegetal) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

- MAGALHÃES, S.G, BRAUNBECK, O.A. Colheita de cana-de-açúcar verde: energia renovável para uma agricultura sustentável. Disponível site agroBrasil (03 Ag. 2000). URL: <http://www.agrobrasil.za.org/agroartigos/artigo9/index.html>. Consultado em 03/08/00.
- MARIN, C.D., BAKER, J.L., ERBRACH, D.C., JOHNSON, H.P. Washoff of herbicides applied corn residue. **TRANSACTIONS OF THE ASAE**, v.21, p.1164-8, 1978.
- MARTINS, D.; VELINI, E.D. MARTINS, C.C.; SOUZA, L.S. Emergência em campo de dicotiledôneas infestantes em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Pl. Daninha**, v.17, p.151-61, 1999.
- MILLER, J.C., MILLER, J.N. *Statistics for analytical chemistry*. 2.ed. West Sussex: Ellis Horwood Limited, 1986. 202p.
- MILLS, J.A.; WITT, W.W.; BARRETT, M. Effects of tillage on the efficacy and persistence of clamazone in soybean (*Glycine max*). **Weed Sci.**, v.37, p.217-22, 1989.
- MONTGOMERY, J.H. *Agrochemicals desk reference*. 2.ed. Flórida. CRC Press LLC, 1997. 655p.
- OSKAN, E.H. Reducing spray drift. *Bulletin 816*. Ohio State University. 1997. p.7.
- PALLADINI. L.A. *Metodologia para avaliação da deposição em pulverizações*. Botucatu, 2001. 111p. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

- PASTANA, F.I. Efeito da retenção de um herbicida pela cobertura morta do solo, no controle de ervas daninhas e na produção do milho com cultivo mínimo. **Bragantia**, v.31, p.260-274, 1972.
- PETERSEN, B.B.; SHEA, P.J.; WICKS, G.A. Acetanilide activity and disipation as influenced y formulation and wheat stubble. **Weed Sci.**, v.36, p.243-9, 1988.
- 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 method. *J. Chromatogr. A*, v.869, p.463-69, 2000.
- PITELLI, R.A. Dinâmica de plantas daninhas no sistema de plantio direto. **Anais do XX Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, Florianópolis, 1995. Palestras... Florianópolis:SBCPD, 20, 1995. p.5-12.
- RAMOS, P. Situação atual, problemas e perspectivas da agroindústria canavieira de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.29, n.10, p.9-24, outr. 1999.
- REDDY, K.N.; LOCKE, M.A.; HOWARD, K.D. Bentazon spray retention, activity, and foliar washoff in weed species. **Weed Techonol.**, v.9, p.773-8, 1995.
- RIPOLI, T.C., STUPIELLO, J.P., CARUSO, J.B.G., ZOTELLI, H, AMARAL, J.R. Efeito da queima na exudação dos colmos: resultados preliminares. In: Congresso Nacional da STAB, XIII, 1996, Maceió. *Anais do Congresso Nacional STAB*, Maceió: STAB, 1996. p.63-70.

- RODRIGUES, B.N. *Guia de Herbicidas*. 4^a ed. Londrina: Edição do autor, 1998, 648p.
- RODRIGUES, B.N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Pl. Daninha**, v.11, p.21-28, 1993.
- RODRIGUES, B.N.; LIMA, J.; FORNAROLLI, D.A. Aplicação de trifluralin em pré-emergência sobre diferentes quantidades de cobertura morta no sistema de plantio direto. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21, 1997, Caxambú. **Resumos...** Caxambú: SBCPD, 1997. p.365.
- 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. **Rev. Bras. Herb.**, v.1, p.67-72, 2000.
- RODRÍGUEZ, L.Q.; CAMPANÃ, A.M.G.; LINARES, C. J.; CEBA, M. R. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Anal. Let.*, vol 26, n 6, p.1243-1258, 1993.
- ROSEN, J. M. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989. 431p.
- SICBALDI, F., SACCHI, G.A., TREVISAN, M., DEL RE, A.A.M. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes. *Pestic. Sci.*, vol. 37, p.31-37, 1997.

- SIGUA, G.C.; ISENSEE, A.R.; SADEGHI, A.M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no tillsoil cores. **Soil Sci.**, v.145, p.225-32, 1993.
- SHIPITALO, M.J.; EDWARDS, W.H.; DICK,W.A.; OWENS, L.B. Initial storm effects on macropore transport of surface-applied chemicals in no-till soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.54, p.150-6, 1990.
- SORENSEN, B.A.; SHEA, P.J.; ROETH, F.W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin disipation. **Weed Res.**, v.31, p.333-45, 1991.
- STEEL, R.G.D., TORRIE, J.H., DICKEY, D.A. *Principles and procedures of statistics a biometrical approach*. 3 ed. United States of America: McGraw-Hill Companies, Inc., 1997. 666 p.
- THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Is my calibration linear? *Analyst*, v. 119, n. 11, p. 2363-66, 1994
- VAN VALKENBURG, J.W. terminology, classification, and chemistry. In: HUGSON, R.F.H. *Adjuvants for herbicides*. Champaign: Weed. Science Society of America, 1982, p. 1-8
- VEIGA FILHO, A. A. Açúcar e álcool. **Prognóstico Agrícola 1998/99**. São Paulo: IEA, 1999. p.141-150.

VELINI, E.D.; MARTINS, D. Efeito da palha de cana-de-açúcar sobre a germinação das principais espécies de plantas daninhas desta cultura. **Relatório Técnico**, Botucatu: FCA/UNESP, 1998. 26p.

VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana crua. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22, 2000, Foz de Iguaçu. **Palestras...**Foz de Iguaçu, p.148-164.

VOLL, E.; DAVIS, G.G.; CERDEIRA, L.C. **Semeadura direta da soja: fatores de eficiência no controle de plantas daninhas e recomendações**. Londrina: Embrapa Soja, 1980. 24p. (EMBRAPA-CNPSO - Circular Técnica, 3).

ZABRIEWICZ, J.A. Adjuvants and herbicidal efficacy – present status and future prospects. *Weed Res.*, v. 40, n. 1, p. 139-149, 2000.

WEAST, R.C. (Ed.), SELBY, S.M. (Ed.). *Handbook of chemistry and physics*. 48. ed. Cleveland: The chemical rubber Co., 1968. 800p.

APÊNDICE

Quadro 12. Condições ambientais encontradas durante a pulverização para o estudo de corante. FCA/UNESP. Botucatu-SP, 2000. FCA/UNESP. Botucatu-SP, 2000.

Avaliações	Palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536
Kg MS.ha ⁻¹	Temperatura da Sala de Pulverização (°C)**
10.000	28,0
	Umidade Relativa do Ar da Sala de Pulverização (%)**
10.000	62,0

** Leitura realizada no início da aplicação

Quadro 23. Condições ambientais encontradas durante a pulverização e simulação de chuva para o estudo de ametryn, aplicado isoladamente e em mistura em tanque aos umectantes UM-06 e UM-25 nas concentrações de 0,5;1,0 e 2,0%. FCA/UNESP. Botucatu-SP, 2000.

Avaliações	Palha de cana-de-açúcar cv. RB 85-5536
Kg MS.ha ⁻¹	Temperatura da Sala de Pulverização (°C)**
1	
10.000	27,0
	Umidade Relativa do Ar da Sala de Pulverização (%)**
10.000	65,0

** Leitura realizada no início da aplicação