

ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

**UNIFORMIDADE NA DEPOSIÇÃO E DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON
E SULFENTRAZONE EM SOLO, PALHA E PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Botucatu

2018

ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

**UNIFORMIDADE NA DEPOSIÇÃO E DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON
E SULFENTRAZONE EM SOLO, PALHA E PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Tese apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus
de Botucatu, para obtenção do título de
Doutora em Agronomia (Proteção de
Plantas)

Orientador: Caio Antonio Carbonari

Botucatu

2018

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

M425u Matos, Ana Karollyna Alves, 1991-
Uniformidade na deposição e dinâmica de formulações de diuron e sulfentrazone em solo, palha e plantas de cana-de-açúcar / Ana Karollyna Alves de Matos. - Botucatu: [s.n.], 2018
99 p.: il. color., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2018
Orientador: Caio Antonio Carbonari
Inclui bibliografia

1. Cana-de-açúcar. 2. Lixiviação. 3. Herbicidas. 4. Cromatografia. I. Carbonari, Caio Antonio. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

Ficha elaborada por : Maria Lúcia Martins Frederico - CRB-8:5255

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

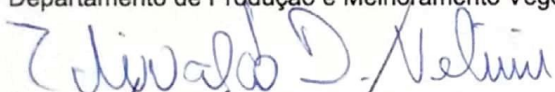
TÍTULO: UNIFORMIDADE NA DEPOSIÇÃO E DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM SOLO, PALHA E PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR

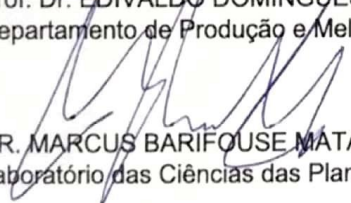
AUTORA: ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

ORIENTADOR: CAIO ANTONIO CARBONARI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA (PROTEÇÃO DE PLANTAS), pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. CAIO ANTONIO CARBONARI
Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP


Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI
Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal / FCA / UNESP de Botucatu/SP


DR. MARCUS BARIFOUSE MATALLO
Laboratório das Ciências das Plantas Daninhas / INSTITUTO BIOLÓGICO


Dr. LEANDRO TROPALDI
Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia / FCA - Unesp Botucatu


Profa. Dra. NATÁLIA CORNIANI
CABI / CABI (Centre for Agricultural Bioscience International – Centro Internacional de Biociência Agrícola)

Botucatu, 11 de maio de 2018.

À minha mãe, tia e avó,
Maria Alves, Maria Ramalho e Ana,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que me fortalece e ampara, o maior responsável por cada objetivo alcançado em minha vida;

À minha mãe Maria Alves de Matos, tia Maria Ramalho de Moura e avó Ana Alves de Moura, pelo imenso amor e carinho. Por toda dedicação, apoio, ensinamentos e paciência que sempre dedicaram, possibilitando e incentivando meu crescimento pessoal e profissional;

Ao meu orientador Prof. Dr. Caio Antonio Carbonari, por partilhar com generosidade sua sabedoria, pelo apoio e oportunidades durante todos esses anos de pós-graduação. Por sua paciência e incentivo nos momentos mais difíceis, que ampliaram minha admiração e respeito, sendo fundamentais para a conclusão dessa etapa;

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, muito obrigada pela ajuda e disponibilidade durante o doutorado, partilhando seu conhecimento em diversas oportunidades;

À Dra. Giovanna Larissa Gimenes Cotrick Gomes e à Dra. Maria Lúcia Bueno Trindade, pelas contribuições, paciência e conhecimentos partilhados, imprescindíveis para a conclusão da tese;

Aos amigos de toda a vida, Aline Tofanelli, Evillyn Tofanelli e Gabriel Gomes, que sempre estiveram ao meu lado e mesmo longe me fazem companhia e oferecem seu apoio;

Às amigas construídas durante a pós-graduação, Daiana Bampi, Gilmar José Picoli Júnior, Leandro Tropaldi, Magnun Antônio Penariol da Silva e Jaqueline Malagutti Corsato, pela amizade e pelos bons momentos de convívio, sempre lembrados com carinho;

Às amigas: Carolina Pucci de Moraes, pela amizade, ajuda nos trabalhos e pelos momentos divertidos que compartilhamos diariamente; e Ivana Paula Ferraz Santos de Brito, pela amizade, apoio, paciência e generosidade sem medida que dedica aos amigos, principalmente, pelo tempo e ajuda dispensados nesse trabalho;

Aos colegas e funcionários do laboratório do NUPAM, José Guilherme Cordeiro, José Roberto M. Silva e Luis Marcelo Siono pelas preciosas colaborações durante a todos esses anos;

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia/Proteção de Plantas e à Faculdade de Ciências Agronômicas, pela oportunidade e formação;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida;

Agradeço profundamente à todas as pessoas que entram em minha vida e, através da sua presença, sorrisos, palavras, compreensão e amizade; me inspiram, alegram e tornam à vida mais fácil de viver.

Serei sempre agradecida.

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.
O saber se aprende com mestres e livros.
A Sabedoria, com o corriqueiro, com a vida e com os humildes.
O que importa na vida não é o ponto de partida, mas a caminhada.
Caminhando e semeando, sempre se terá o que colher.”*
(Cora Carolina)

RESUMO

A mistura de herbicidas é uma prática recorrente em diversos países do mundo, e proporciona vários benefícios para o manejo de plantas daninhas. Contudo, em virtude das possíveis interações entre os herbicidas que compõem uma mistura, é necessário o conhecimento dos efeitos da mistura de herbicidas, a fim de determinar os seus possíveis efeitos nas plantas e na dinâmica dos produtos. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos da aplicação em mistura comercial e mistura em tanque dos herbicidas diuron e sulfentrazone, na dinâmica dos herbicidas em solos e na palha; deposição em campo, e o comportamento em variedades de cana-de-açúcar. Em todos os experimentos foi realizada a aplicação da mistura comercial (Stone®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) dos herbicidas diuron e sulfentrazone, nas doses de 1750 g i.a. ha⁻¹ e 875 g i.a. ha⁻¹, respectivamente. No primeiro estudo, avaliou-se os efeitos das formulações na lixiviação dos herbicidas diuron e sulfentrazone em solos com diferentes texturas. Em cada experimento, foi utilizado um solo (textura argilosa, arenosa e média) para preencher as colunas, que após a aplicação das formulações foram submetidas a simulação de diferentes lâminas de chuva (40, 80 e 120 mm). As soluções lixiviadas foram coletadas para posterior detecção e quantificação dos herbicidas, por cromatografia líquida e espectrometria de massas (LC-MS/MS). Para o estudo de dinâmica em palha foram utilizadas cápsulas de laminado de polipropileno preenchidas com palha de cana-de-açúcar (equivalente a 10 toneladas ha⁻¹). Nas cápsulas submetidas à aplicação dos herbicidas, foi realizado nos períodos de 1, 15 e 30 dias após a aplicação (DAA), a simulação de diferentes lâminas de chuva (5, 10, 20, 50 e 100 mm) e coletada a água lixiviada para posterior quantificação cromatográfica. As caldas de aplicação utilizadas foram armazenadas, para posterior determinação da tensão superficial. O experimento de deposição foi realizado a campo, em uma área comercial de plantio de cana-de-açúcar, na qual foi avaliada a deposição dos herbicidas aplicados em mistura comercial e mistura em tanque em alvos artificiais (lâminas de vidro), em diferentes períodos após preparo de calda (0 e 6 horas). Logo após as aplicações, as lâminas foram levadas ao laboratório para extração e quantificação dos herbicidas. No quarto estudo, foram avaliadas a dinâmica de absorção e a taxa de transporte de elétrons em variedades de cana-de-açúcar (RB928064 e a RB855453) após a aplicação das formulações de diuron e sulfentrazone. A análise de absorção foi realizada com a coleta, lavagem e maceração das folhas das plantas, 24h após a aplicação. O monitoramento do fluxo de transporte de elétrons (ETR) foi realizado nos períodos de 0; 1; 5; 24; 30; 54; 78 e 168 horas após aplicação (HAA), por fluorescência da clorofila *a* em folhas totalmente expandidas. As formulações não influenciaram o potencial de lixiviação dos herbicidas nos solos de textura média e argilosa, porém, verificou-se maior movimentação dos herbicidas no solo arenoso, com a aplicação de mistura em tanque. Na palha, a aplicação da mistura comercial favoreceu a transposição dos herbicidas em comparação à mistura em tanque, mesmo com o maior intervalo entre a aplicação e a ocorrência de chuvas. A aplicação dos herbicidas

em mistura comercial resultou em maior uniformidade de deposição no campo dos herbicidas comparada à utilização da mistura em tanque, em especial, quando as aplicações foram realizadas seis horas após o preparo da calda. Nas plantas, verificou-se o aumento na absorção dos herbicidas pelas plantas da variedade RB855453 com a aplicação da mistura comercial, havendo redução no ETR após a aplicação dos herbicidas, sem distinção entre as formulações. A aplicação da mistura comercial melhorou a deposição e a dinâmica em palha dos herbicidas, sem efeitos significativos de fitointoxicação nas plantas ou variação no potencial de lixiviação do diuron e sulfentrazone.

Palavras-chave: Absorção, Cana-de-açúcar, Deposição, Lixiviação, Mistura comercial, Mistura em tanque.

ABSTRACT

The mixture of herbicides is a recurrent practice in different countries of the world, and provides several benefits for the weed management. However, because of possible interactions between herbicides that compose a mixture, knowledge of the effects of the herbicides mixture is necessary to determine its possible effects on plants and products dynamics. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effects of the application in commercial mixture and tank mixture of the herbicides diuron and sulfentrazone, the dynamics of herbicides in soils and straw; deposition on the field, and behavior in sugarcane varieties. In all experiments, the commercial mixture (Stone®) and tank mixture (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) of the herbicides diuron and sulfentrazone were applied at doses of 1750 g a.i. ha⁻¹ and 875 g a.i. ha⁻¹, respectively. In the first study, were evaluated the effects of the formulations on the leaching of the diuron and sulfentrazone herbicides in soils with different textures. In each experiment, a soil (clayey, sandy and medium texture) was used to fill the columns that after the application of the formulations were submitted to simulation of different rainfalls (40, 80 and 120 mm). The leached solutions were collected for further detection and quantification of the herbicides, by liquid chromatography and mass spectrometry (LC-MS/MS). For the study of dynamics in straw were used polypropylene laminated capsules filled with sugarcane straw (equivalent to 10 tons ha⁻¹). In the capsules submitted to the application of the herbicides was carried out in the periods 1, 15 and 30 days after application (DAA) the simulation of different rainfalls (5, 10, 20, 50 and 100 mm) and collected leachate water for further chromatographic quantification. The spray solutions used were stored for further determination of the surface tension. The deposition experiment was carried out in the field, in a commercial area of sugarcane plantation, in which was evaluated the deposition of the herbicides applied in commercial mixture and tank mixture in artificial targets (glass slides), in different periods after preparation of spray solution (0 and 6 hours). Soon after the applications, the slides were taken to the laboratory for extraction and quantification of the herbicides. In the fourth study, were evaluated the absorption dynamics and the rate of electron transport in sugarcane varieties (RB928064 and RB855453) after application of diuron and sulfentrazone formulations. The absorption analysis was carried out with the collection, washing and maceration of the plants leaves, 24 hours after the application. Electron transport flux (ETR) monitoring was carried out in periods of 0; 1; 5; 24; 30; 54; 78 and 168 hours after application (HAA), by chlorophyll a fluorescence in fully expanded leaves. The formulations did not influence the leaching potential of the herbicides in the medium and clayey texture soils, however, it was verified a greater movement of the herbicides in the sandy soil, with the application of tank mixture. In the straw, the application of the commercial mixture favored the transposition of the herbicides in comparison to the tank mixture, even with the longer interval between the application and the occurrence of rainfalls. The application of the herbicides in commercial mixture resulted in greater uniformity of deposition in field compared to the use of the tank mixture, especially when the applications were carried

out six hours after the preparation of the spray solution. On plants, was verified the increase in herbicide absorption by plants of the variety RB855453 with the application of the commercial mixture, with reduction in the ETR after the application of the herbicides, without distinction between the formulations. Application of the commercial mixture improved the straw deposition and dynamics of herbicides, without significant phytotoxic effects on plants or variation in the leaching potential of diuron and sulfentrazone.

Keywords: Absorption. Deposition. Sugarcane. Leaching. Commercial mixture. Tank mixture.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	17
CAPÍTULO 1	
DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM SOLO COM DIFERENTES TEXTURAS.....	20
RESUMO.....	20
ABSTRACT.....	21
1.1 INTRODUÇÃO.....	22
1.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
1.4 CONCLUSÕES.....	36
REFERÊNCIAS.....	37
CAPÍTULO 2	
DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE NA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	42
RESUMO.....	42
ABSTRACT.....	43
2.1 INTRODUÇÃO.....	44
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
2.4 CONCLUSÕES.....	57
CAPÍTULO 3	
DEPOSIÇÃO DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM CONDIÇÕES DE CAMPO.....	62
RESUMO.....	62
ABSTRACT.....	63
3.1 INTRODUÇÃO.....	64
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	65
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
3.4 CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM VARIEDADES DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	79
RESUMO.....	79
ABSTRACT.....	80
4.1 INTRODUÇÃO.....	81
4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	83
4.2.1 Absorção dos herbicidas diuron e sulfentrazone.....	85
4.2.2 Determinação da taxa de transporte de elétrons (ETR).....	86
4.2.3 Análise estatística.....	87
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.5 CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS.....	94
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97

INTRODUÇÃO GERAL

A aplicação de mistura de dois ou mais defensivos agrícolas é uma prática recorrente em diversos países do mundo e, vem se difundindo ao longo dos últimos anos no Brasil. A mistura comercial ou a mistura em tanque de herbicidas proporciona diversos benefícios, como o incremento do espectro de controle, o aumento do efeito residual e a diminuição nos custos de produção, mediante a redução do número de aplicações (MARCHESI, 2016).

A eficiência de misturas de herbicidas pode variar e devem ser avaliadas previamente, para garantir uma aplicação segura. Em algumas situações as misturas podem causar a fitointoxicação da cultura e reduzir o desempenho dos herbicidas, devido à ocorrência de interações que se manifestam de forma antagônica, quando um herbicida interfere negativamente na eficiência do outro; aditiva, quando a mistura apresenta eficiência similar ou igual ao esperado à aplicação individual; e sinérgica, quando um herbicida melhora a eficiência do outro (LICH et al., 1997; IKEDA, 2013; FIGUEIREDO, 2015).

Os efeitos negativos oriundos da utilização de misturas podem estar associados às alterações químicas e físicas na calda de aplicação, que em alguns casos pode impactar diretamente a qualidade da pulverização e distribuição dos herbicidas. Para Petter et al. (2013) essas alterações estão associadas às características das moléculas e aos ingredientes inertes contidos na formulação. Segundo Gazziero (2015) as principais dificuldades da utilização de misturas em tanque foram relacionadas às dificuldades em dissolver os produtos; formação de precipitados devido à incompatibilidade física entre produtos; entupimento de bicos; e aumento da fitointoxicação da cultura.

A tendência de utilizar misturas comerciais ou em tanque é praticamente inevitável do ponto de vista econômico (PETTER et al., 2012), assim, se torna necessário o entendimento prévio dos efeitos da mistura de diferentes herbicidas e formulações, a fim de determinar possíveis efeitos nas plantas, no comportamento e na eficiência dos produtos.

A mistura comercial dos herbicidas diuron e sulfentrazone foi introduzida no mercado brasileiro, para o manejo de plantas daninhas nos sistemas de produção da cultura da cana-de-açúcar. O diuron e o sulfentrazone são herbicidas amplamente

utilizados devido à eficiência no controle de espécies mono e dicotiledôneas, com efeito residual prolongado e seletividade à cultura.

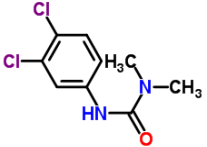
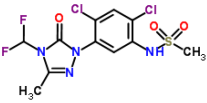
O diuron é um herbicida não-ionizável, que tem como características principais, a baixa solubilidade em água; o moderado K_{ow} , e elevado coeficiente de adsorção normalizado para carbono orgânico, sendo fortemente adsorvido à fração orgânica e argila do solo (SHANER, 2014) (Tabela 1). É considerado um herbicida persistente, com baixo potencial de lixiviação, e geralmente, sua movimentação fica restrita à camada superficial do solo (INOUE et al., 2008). Contudo, pode a ser lixiviado nos solos com baixo teor de matéria orgânica, pois nessa condição o processo de dessorção ocorre com maior intensidade do que o de sorção (LIU et al., 2010).

O herbicida sulfentrazone é considerado um ácido fraco (pK_a 6,56), com baixo K_{ow} e alta solubilidade (SHANER, 2014) (Tabela 1). Apresenta elevada persistência nos solos, com mobilidade e adsorção variáveis em função do pH da solução, porém em solos com altos teores de carbono orgânico a sua movimentação tende a ser reduzida (OHMES; MULLER; 2007; SZMIGIELSKI et al., 2012).

Em virtude das possíveis interações entre os herbicidas que compõem uma mistura, devido as suas diferentes propriedades físico-químicas, é imprescindível que haja melhor compreensão a respeito do seu comportamento nos sistemas de cultivo de cana-de-açúcar. Além disso, segundo Velini et al. (2000) o desenvolvimento de novos herbicidas ou a associação de moléculas justificam a realização de estudos sobre a sensibilidade das cultivares, sejam lançamentos ou existentes no mercado.

Desse modo, o presente trabalho foi realizado com o intuito de produzir informações acerca da dinâmica de diuron e sulfentrazone, aplicados em mistura comercial e mistura em tanque em solos e na palha de cana-de-açúcar; deposição de diuron e sulfentrazone em campo e o comportamento das formulações em variedades de cana-de-açúcar.

Tabela 1. Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas.

	Diuron	Sulfentrazone
Fórmula estrutural		
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ F ₂ N ₄ O ₃ S
IUPAC nomenclatura	<i>N</i> '-(3,4-dichlorophenyl)- <i>N,N</i> -dimethylurea	N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methane sulfonamide
Grupo químico	fenilureia	triazolinona
Peso molecular (g mol ⁻¹)	233,10	387,19
Densidade (g mL ⁻¹ a 25 °C)	1,48	0,53
Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	42 (baixa)	780 (alta)
Log K _{ow}	2,77 (moderado)	0,99 (baixo)
pK _a a 25°C	(não-ionizável)	6,56 (ácido fraco)
Pressão de vapor a 25°C (mPa)	1,15 x 10 ⁻³ (baixa volatilidade)	1,13 x 10 ⁻⁴ (baixa volatilidade)
DT50 solo (d)	90 (moderadamente persistente)	302 (muito persistente)
K _{oc} (mL g ⁻¹)	480 (pouco móvel)	43 (móvel)
GUS Índice de potencial de lixiviação	1,83 (transição)	6,16 (altamente lixiviável)

Fonte: adaptado de Shaner (2014); PPDB (2018).

CAPÍTULO 1

DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM SOLO COM DIFERENTES TEXTURAS

RESUMO

A aplicação de misturas comerciais ou misturas em tanque de dois ou mais herbicidas é uma prática bastante difundida que auxilia o manejo de plantas daninhas, e apesar dos inúmeros benefícios resultantes dessa prática, pouco se sabe sobre a influência da aplicação em mistura no comportamento das moléculas no solo. Para tanto, o objetivo desse estudo foi avaliar o potencial de lixiviação do diuron e sulfentrazone aplicados em mistura comercial e mistura em tanque, em solos com diferentes texturas. Para verificar a lixiviação, foram aplicados os herbicidas diuron (1750 g i.a. ha⁻¹) e sulfentrazone (875 g i.a. ha⁻¹) em mistura comercial (Stone®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) nos solos argiloso, médio e arenoso, dispostos em bandejas plásticas. Em seguida foram homogeneizadas, transferindo-se 1 cm de solo tratado para colunas de solo, preenchidas com 10 cm de solo não-tratado. Após a reconstituição da camada de solo, as colunas foram submetidas à simulação de chuva com lâminas acumuladas de 40, 80 e 120 mm. As soluções lixiviadas do solo foram coletadas para posterior quantificação dos herbicidas, por cromatografia e espectrometria de massas (LC-MS/MS). Nos solos de textura média e argilosa não foram observadas diferenças significativas na lixiviação dos herbicidas entre as formulações utilizadas, porém, nesses solos foi necessário a simulações de maiores volumes de chuva para a maior movimentação do diuron (80 e 120 mm). No solo arenoso, a aplicação da mistura em tanque promoveu a maior lixiviação do diuron e sulfentrazone comparada a mistura comercial. As análises de correlação demonstraram que as porcentagens lixiviadas dos herbicidas nos diferentes solos foram bastante semelhantes.

Palavras-chave: lixiviação, mistura comercial, mistura em tanque.

CHAPTER 1

DYNAMICS OF DIURON AND SULFENTRAZONE FORMULATIONS IN SOILS WITH DIFFERENT TEXTURES

ABSTRACT

The application of commercial mixtures or tank mixtures of two or more herbicides is a widespread practice that assists the weeds management and despite the innumerable benefits resulting from this practice, little is known about the influence of the application in mixture on the behavior of the molecules in soil. The objective of this study was to evaluate the leaching potential of diuron and sulfentrazone applied in commercial mixtures and tank mixtures in soils with different textures. To verify the leaching, the herbicides diuron ($1750 \text{ g ia ha}^{-1}$) and sulfentrazone (875 g ia ha^{-1}) were applied in commercial mixture (Stone[®]) and tank mixture (Herburon 500 BR[®] + Boral 500 SC[®]) in the clay, medium and sandy soils, arranged in plastic trays. Then they were homogenized, transferring 1 cm of treated soil to soil columns, filled with 10 cm of untreated soil. After the reconstitution of the soil layer, the columns were submitted to rainfall simulation with accumulated slides of 40, 80 and 120 mm. The soil leached solutions were collected for further quantification of herbicides by chromatography and mass spectrometry (LC-MS/MS). In the soils of medium and clayey texture, no significant differences were observed in herbicide leaching between the formulations tested, however, in those soils it was necessary simulations of higher rainfall volumes for greater diuron movement (80 and 120 mm). In the sandy soil, the application of the tank mixture promoted the greater leaching of the diuron and sulfentrazone compared to the commercial mixture. The correlation analyzes showed that the leached percentages of the herbicides in the different soils were very similar.

Keywords: leaching, commercial mixture, tank mixture.

1.1 INTRODUÇÃO

Os atuais sistemas agrícolas dependem da utilização de herbicidas para o controle das plantas daninhas, a fim de reduzir possíveis interferências dessas espécies no desenvolvimento e rendimento de culturas, como a cana-de-açúcar. Entretanto, preocupações quanto ao seu destino ambiental e risco de contaminações é uma realidade, visto que diversas moléculas registradas para essa cultura foram detectadas em águas superficiais e subterrâneas.

No Brasil, em várias áreas de cultivo de cana-de-açúcar foram detectados resíduos de ametryn, amicarbazone, clomazone, diclosulan, diuron, imazapic, isoxaflutole, S-metolachlor, sulfentrazone, sulfometuron-methyl e/ou tebuthiuron em águas superficiais, subterrâneas e poços semi-artesianos (MATALLO et al., 2003; GOMES et al., 2006; SANTOS et al., 2015; SANTOS et al., 2017). A maioria dos herbicidas aplicados recorrentemente são persistentes e moderadamente/altamente móveis nos solos, assim, representam riscos efetivos de contaminação de águas subterrâneas.

O processo de lixiviação compreende o transporte em profundidade das moléculas, que estão dissolvidas na solução do solo ou fracamente adsorvidas, junto com a água (LINDE, 1994). A lixiviação é imprescindível para a incorporação superficial dos herbicidas ao solo, atingindo a zona do banco de sementes ou sementes em processo de germinação (VELINI, 1992), no entanto, o carreamento excessivo pode levar à contaminação do lençol freático.

A sorção dos herbicidas é o processo que mais influencia a lixiviação, pois controla a concentração de herbicida que estará disponível na solução do solo e, portanto, passível ao transporte (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A adsorção refere-se à retenção das moléculas à superfície dos coloides, devido às atrações elétricas entre si e complexos orgânico-mineral, podendo esse ser revertido. Quando as moléculas do herbicida se desprendem, retornando à solução do solo, esse processo é denominado de dessorção (ZABALLOY et al., 2011).

Esses processos dependem das propriedades físico-químicas do solo, das condições climáticas e das características dos herbicidas. A sorção dos produtos no solo é influenciada pelo conteúdo de matéria orgânica, tipo e quantidade de argila, valor do pH, além da solubilidade e capacidade de ionização das moléculas e do índice de precipitação pluvial (OLIVEIRA JR et al., 2001). Em solos tropicais, a matéria

orgânica é o principal fator que interfere na sorção dos herbicidas não-iônicos ou catiônicos (PRATA; LAVORENTI, 2000). No caso dos ácidos fracos, a disponibilidade do produto no solo pode variar de acordo com o pH do solo devido a sua constante de dissociação (pK_a). Quando o pH do solo é inferior ao pK_a há o predomínio da sua forma neutra, já quando os valores de pH são superiores ao pK_a a forma aniônica é a dominante (GREY et al., 2000).

A aplicação de misturas comerciais ou misturas em tanque de dois ou mais herbicidas é uma prática bastante difundida no manejo de plantas daninhas. Dentre as vantagens observadas pela associação de herbicidas destaca-se o incremento no espectro de controle, o auxílio no manejo de espécies resistentes e aumento do período residual, resultado das características distintas dos produtos (QURESHI; VANDEN BORN, 1979; RILEY; BRANDLEY, 2014). Nos últimos anos foi introduzido no mercado brasileiro a mistura comercial dos herbicidas diuron e sulfentrazone para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, aplicada em pré e/ou pós-emergência inicial, na cultura da cana-de-açúcar.

O diuron ($N'-(3,4\text{-dichlorophenyl})\text{-}N,N\text{-dimethylurea}$), herbicida do grupo das fenilureias, é uma molécula não-ionizável, que tem como características principais, a baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a 25°C); o moderado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} de 589); e elevado coeficiente de adsorção normalizado para carbono orgânico (K_{oc} de 480 mL g^{-1}), sendo fortemente adsorvido à fração orgânica e argila do solo (SHANER, 2014). É considerado um herbicida persistente, com meia-vida no solo que varia de 90 dias até um ano. Moderadamente móvel, o diuron tende a ser lixiviado, em especial, nos solos com baixo teor de matéria orgânica, e nessa condição o processo de dessorção ocorre com maior intensidade do que a sorção (LIU et al., 2010).

O herbicida sulfentrazone ($N'[2,4\text{-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonanilide}$), pertence ao grupo químico das aril triazolinonas, é considerado um ácido fraco (pK_a 6,56), com baixo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} de 9,8 em pH 7), e alta solubilidade em água conforme o aumento do pH, sendo de 110 mg L^{-1} em pH 6; 780 mg L^{-1} em pH 7; e 1600 mg L^{-1} em pH 7,5 a 25°C (SHANER, 2014). Uma vez no solo, o sulfentrazone apresenta mobilidade e persistência elevadas (meia-vida de 121 a 302 dias em condições de campo), com baixa capacidade de sorção [$K_d < 1,0 \text{ mL g}^{-1}$ e K_{oc} de 43 mL g^{-1}] (SHANER, 2014), e assim apresenta grande risco de contaminação de águas

subterrâneas, sendo classificado como altamente lixiviável de acordo com o índice GUS [6,16] (PPDB, 2018). A mobilidade desse herbicida se correlaciona com o pH e o teor de matéria orgânica do solo, embora a argila possa exercer certa influência (OHMES; MULLER; 2007; SZMIGIELSKI et al., 2012).

O antagonismo, sinergismo e eficiência de misturas comerciais e misturas em tanque foram avaliados em diversos estudos, e apesar dos inúmeros benefícios resultantes dessa prática, pouco se sabe sobre a influência da aplicação em mistura no potencial de lixiviação das moléculas.

Reis et al. (2017) e Inoue et al. (2015) observaram maior potencial de lixiviação da mistura comercial de diuron+hexazinone+sulfometuron-methyl em relação à aplicação isolada dos herbicidas. Em alguns casos, os herbicidas que compõem uma mistura podem competir pelos sítios de sorção do solo, e assim as moléculas com menor capacidade de sorção tendem a estar mais disponíveis na solução do solo, aumentando a sua lixiviação (FARENHORST; PROKOPOWICH, 2003).

Diante disso, o objetivo desse estudo foi avaliar o potencial de lixiviação do diuron e sulfentrazone aplicados em mistura comercial e mistura em tanque, em solos com diferentes texturas.

1.2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo de dinâmica no solo de formulações de diuron e sulfentrazone foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM) da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Botucatu (22°84’S; 48°42’W Gr.). Para tal, foram realizados experimentos para determinar a lixiviação de formulações dos herbicidas diuron e sulfentrazone em colunas de solo. Para cada experimento, foi utilizado um solo (com textura argilosa, média ou arenosa), em esquema fatorial 3 x 2, sendo os fatores estudados: as lâminas de chuva (40, 80 e 120 mm) e as formulações dos herbicidas (mistura comercial ou mistura em tanque), totalizando seis tratamentos. Adotou-se o delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições.

Para a realização do estudo foram selecionados três solos de diferentes texturas e teores de matéria orgânica. Os solos classificados como sendo de textura argilosa e média foram coletados no município de Botucatu-SP e o de textura arenosa

em São Manuel-SP, todos na profundidade de 0-10 cm, secos em estufas de circulação forçada de ar, à temperatura de 40 °C, e peneirados em malha de 2 mm.

Alíquotas desses solos foram enviadas para análise laboratorial para sua caracterização físico-química, descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Características físico-químicas das amostras de solo utilizadas no experimento.

Solo	Areia	Argila	Silte	Textura	pH	M.O.	P _{resina}
	g Kg ⁻¹				CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³
1	246	553	201	Argilosa	4,8	23	16
2	632	281	87	Média	5,3	11	18
3	958	29	13	Arenosa	7,0	6	39

Solo	Al ³⁺	H+Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC
	mmol _c dm ⁻³						
1	2	48	1,3	23	10	34	83
2	1	39	0,8	21	11	32	71
3	0	6	1,4	24	12	38	44

Solo	V	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	%	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³				
1	41	56	0,26	9,7	6	25,2	1,3
2	46	38	0,21	0,7	25	0,7	0,3
3	86	43	0,11	0,4	13	2,7	0,0

M.O. = matéria orgânica; SB = soma de bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = saturação de bases (%); S = soma de bases.

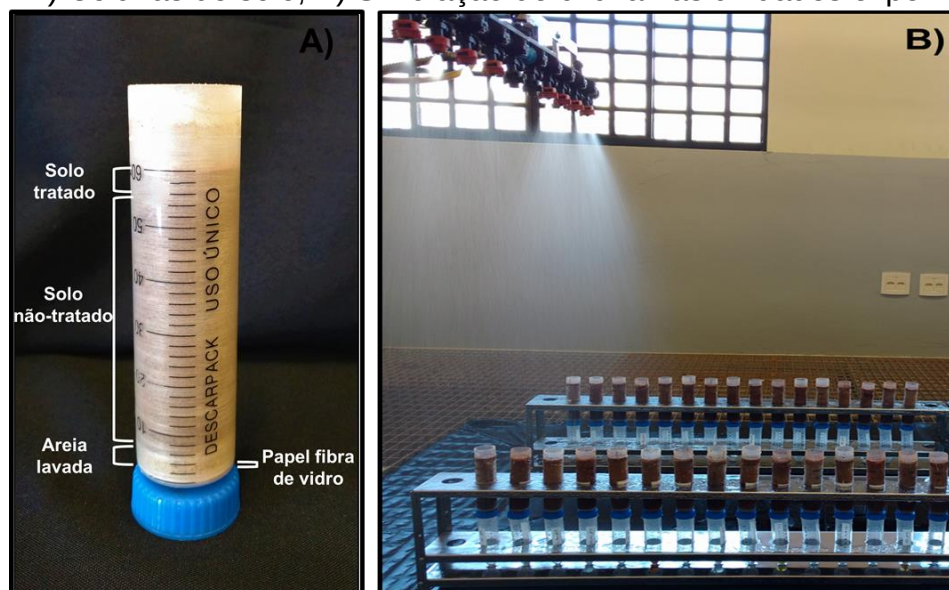
As unidades experimentais constituíram-se de colunas de polipropileno (11,5 cm de altura e 2,9 cm de diâmetro), com paredes internas rugosas para evitar o escorrimento lateral. Os 5 mm inferiores das colunas foram preenchidos com areia lavada e filtro de papel de fibra de vidro para evitar perdas de solo durante o experimento. O comprimento restante da coluna foi preenchido com 10 cm de solo não-tratado e 1 cm de solo tratado com as formulações dos herbicidas (Figura 1A).

Para o tratamento, os solos foram dispostos em bandejas (907,46 cm²), constituindo uma camada de 1 cm de altura, e sobre a superfície foram aplicadas as formulações dos herbicidas diuron (1750 g i.a. ha⁻¹) e sulfentrazone (875 g i.a. ha⁻¹) em mistura comercial (Stone SC®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®). Após a aplicação, as amostras foram homogeneizadas e 1 cm de cada solo foi reconstituído nas colunas.

Para as aplicações foi utilizado um sistema de pulverização com controle da velocidade e pressão de trabalho, constituído por barra de pulverização com quatro pontas de jato plano TeeJet XR 110.02 VS, espaçadas em 0,5 m e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície das bandejas. O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h⁻¹, com volume de calda de 200 L ha⁻¹ e pressão constante de 150 kPa, pressurizado por ar comprimido (Figura 1B). As condições no momento da aplicação foram monitoradas, e a temperatura encontrava-se em 27°C, com umidade relativa do ar de 50%.

Após a aplicação, as amostras de solos foram homogeneizadas e uma camada 1 cm de cada solo foi reconstituída nas colunas, que foram submetidas à simulação de chuva com lâminas acumuladas de 40, 80 e 120 mm para a primeira, segunda e terceira chuva, respectivamente (Figura 1B).

Figura 1. A) Colunas de solo; B) Simulação de chuva nas unidades experimentais.



A simulação de chuva foi realizada com uma segunda barra acoplada ao equipamento de pulverização, constituída por oito pontas de pulverização TK-SS-20

de alta vazão, espaçadas em 0,5 cm, mantida a 1,4 m de altura das colunas e operada para produção das lâminas determinadas.

Posteriormente a simulação dos volumes de chuva, as soluções percoladas dos solos foram coletadas, medidas, filtradas em membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e armazenadas em frascos âmbar de 2 mL para posterior detecção cromatográfica dos herbicidas.

A determinação das concentrações dos herbicidas nas soluções foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Proeminence UFLC, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas (4500, Triple Quad, AB Sciex) híbrido triplo quadrupolo. As condições cromatográficas para a quantificação dos compostos foram otimizadas para cada modo de ionização (Tabela 3). Escolheu-se o modo de ionização da fonte (eletrospray - ESI), que permite a detecção e a separação dos compostos em uma única corrida para os modos positivo e negativo. Para cada um dos compostos foi determinada a curva analítica, a linearidade, o limite de detecção e quantificação, a precisão (repetibilidade e precisão intermediária) e a exatidão (RIBANI et al., 2004; LANÇAS, 2004).

Tabela 3. Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos.

Coluna Analítica	C18 Synergi 2,5 µ Hydro RP 100 Å
Volume de injeção	20 µL
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = 0,5% ácido acético em água Fase B (FB) = 0,5% ácido acético em metanol
Gradiente	0 – 1 minutos = 50%FB e 50% FA
	1 – 3 minutos = 95% FB e 5%FA
	3 – 6 minutos = 95% FB e 5% FA
	6 – 8 minutos = 50%FB e 50% FA
	8 – 10 minutos = 50%FB e 50% FA
Fluxo	0,60 ml min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C

O tempo total de corrida para o sulfentrazone e diuron foi de 10 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 4,96 e 5,30 minutos; curva analíticas $y=8,3^{+3}x + 5,2^{+4}$ e $y=3,74^{+3}x + 4,69^{+3}$; e coeficiente de determinação $R^2= 0,9935$ e $0,9918$, respectivamente. Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados, respectivamente, os cromatogramas do sulfentrazone e diuron.

Figura 2. Cromatograma obtido para sulfentrazone ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

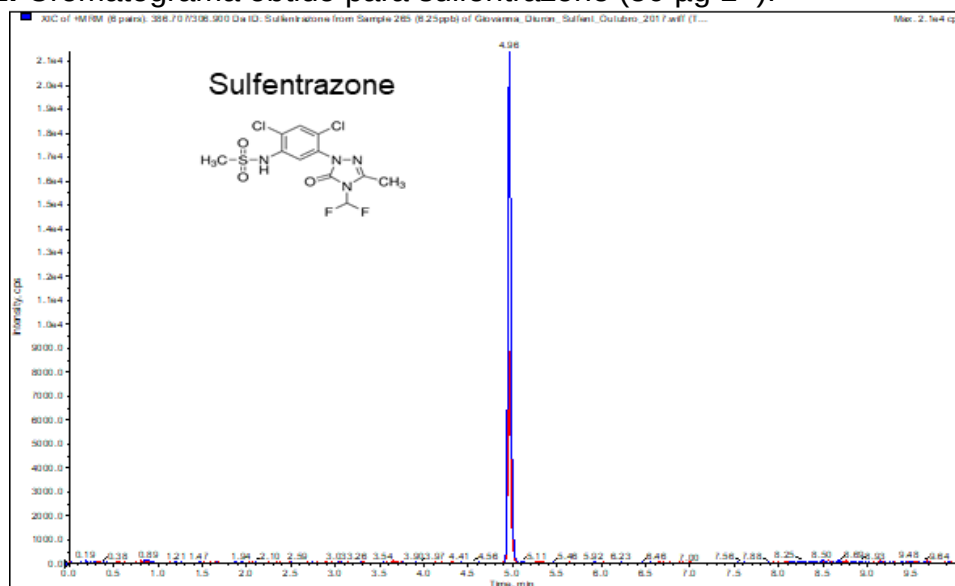
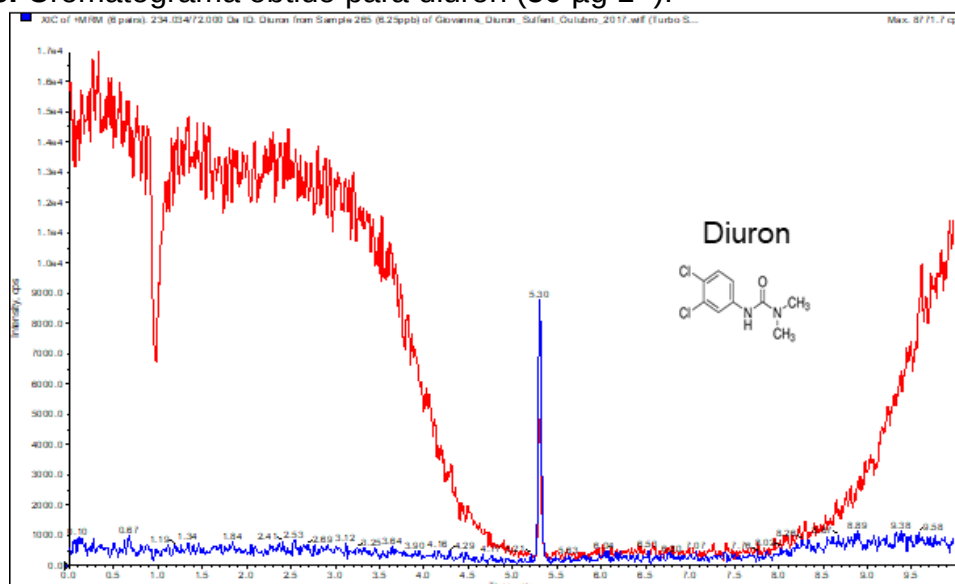


Figura 3. Cromatograma obtido para diuron ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).



A lixiviação das diferentes formulações de diuron e sulfentrazone foi expressa em porcentagem do total aplicado, nos três solos estudados. A lixiviação foi estimada pela análise do balanço de massas dos herbicidas em cada formulação, ou seja,

determinou-se a quantidade aplicada (determinada a partir da análise dos herbicidas nos solos, ponderada por unidade de área das bandejas e quantidade de solo, mg g^{-1}) e a quantidade dos compostos na solução percolada das colunas em cada lâmina de chuva (determinada pela análise dos compostos nas soluções coletadas após a simulação das chuvas).

Os dados foram submetidos à análise de variância, e as médias comparadas pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. Foi realizada análise de correlação linear da lixiviação dos herbicidas diuron e sulfentrazone nos três solos estudados, em função da aplicação de diferentes formulações.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos de dinâmica indicaram baixa movimentação descendente do diuron nos três solos utilizados, tanto com a aplicação da mistura comercial quanto da mistura em tanque. No solo de textura argilosa, maiores porcentagens de diuron foram lixiviadas somente após a simulação de 80 e 120 mm de chuva, sugerindo que a lâmina de 40 mm não foi suficientemente intensa para que houvesse o arraste das moléculas do herbicida. De fato, as porcentagens detectadas nas soluções lixiviadas na primeira lâmina foram menores do que 0,4% do total de diuron aplicado (Tabela 4).

De maneira semelhante, no solo de textura média a movimentação do herbicida foi baixa após a primeira lâmina, mas a lixiviação do diuron aumentou à medida que foram simulados os maiores volumes de chuva. Em média 12,84 e 11,58% do total aplicado da mistura comercial e mistura em tanque, respectivamente, estavam na solução lixiviada na lâmina de 120 mm.

No solo de textura arenosa a lâmina de 40 mm promoveu a movimentação de menores porcentagens do total de diuron aplicado na mistura comercial (1,65%) e mistura em tanque (3,97%), não havendo diferenças significativas na lixiviação do herbicida entre as formulações utilizadas (Tabela 4). Entretanto, a aplicação da mistura em tanque resultou na detecção de maiores porcentagens do herbicida nas soluções lixiviadas após a simulação de 80 e 120 mm de chuva, comparada a mistura comercial.

As formulações exerceram pouca influência no potencial de lixiviação do diuron nos solos, em contraste, observou-se efeitos mais pronunciados do volume de chuva na dinâmica do herbicida nos solos. A máxima movimentação do herbicida foi

observada após a simulação das três chuvas acumuladas (120 mm), cerca de 12% e 16% do total de herbicida aplicado estavam na solução lixiviada do solo médio e argiloso, ao passo que no solo arenoso foi encontrada porcentagem superior a 20% (Tabela 4).

El-Nahhal e Hamdona (2017) observaram que os efeitos do diuron em estudos de bioensaios se restringiram à camada de 0-5 cm em solo de textura arenosa, aplicado isolado ou em mistura com os herbicidas alachlor e bromacil. Os resultados encontrados por Reis et al. (2017) também confirmam a baixa mobilidade do diuron através do perfil do solo, permanecendo na camada superior do solo arenoso e argiloso (0-5 cm). Contudo, a porcentagem de diuron detectada no solo argiloso foi maior quando aplicado na mistura (hexazinone e sulfometuron-methyl) em comparação a aplicação isolado.

Embora tenham sido encontradas baixas porcentagens do herbicida nas soluções lixiviadas, à medida em que o volume de chuva simulada aumenta, houve maior movimentação do diuron através do solo. A menor lixiviação do diuron era esperada devido à sua estabilidade molecular e à baixa solubilidade em água, sendo facilmente adsorvido aos constituintes do solo, em especial à matéria orgânica. Alguns estudos sugerem que, para que ocorra maior lixiviação do diuron para camadas mais profundas do solo, são necessárias precipitações ou irrigações intensas (INOUE et al., 2008). Dores et al. (2013), estudando a movimentação do diuron em Latossolo Amarelo, afirmaram que essa ocorreu apenas nos primeiros 20 cm de profundidade após a simulação de 200 mm de chuva em lisímetros, além disso, na camada superficial do solo os maiores teores de carbono orgânico contribuíram para maior sorção do diuron em relação às camadas mais profundas.

Navarro et al. (2012) realizaram estudos de dinâmica de diuron em colunas de solo, e encontraram na solução lixiviada percentuais superiores a 30% do total de herbicida aplicado no solo com baixo teor de carbono orgânico ($4,4 \text{ g Kg}^{-1}$), porém, no solo com maior teor de carbono orgânico ($35,6 \text{ g Kg}^{-1}$) foram lixiviadas porcentagens inferiores a 5%.

Tabela 4. Porcentagem de lixiviação do herbicida diuron aplicado em mistura comercial e mistura em tanque, em colunas de solo submetidas à simulação de diferentes volumes de chuva.

Solo	Produto	40 mm	80 mm	120 mm
Argiloso	Mistura comercial	0,44 Ac	5,96 Ab	16,65 Aa
	Mistura em tanque	0,35 Ac	5,96 Ab	16,28 Aa
	F Produto		0,061	
	F Lâmina		233,37*	
	F Produto * Lâmina		0,033	
	CV (%)		19,86	
Médio	Mistura comercial	0,30 Ac	4,26 Ab	12,84 Aa
	Mistura em tanque	0,26 Ac	4,17 Ab	11,58 Aa
	F Produto		0,504	
	F Lâmina		114,81*	
	F Produto * Lâmina		0,369	
	CV (%)		28,82	
Arenoso	Mistura comercial	1,65 Ac	10,21 Bb	20,75 Ba
	Mistura em tanque	3,97 Ac	13,31 Ab	23,88 Aa
	F Produto		19,064*	
	F Lâmina		298,347*	
	F Produto * Lâmina		0,167	
	CV (%)		13,00	

*As médias seguidas de uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Estudos relataram que a capacidade de adsorção de herbicidas não-iônicos e hidrofóbicos, tal como o diuron, está relacionada com o conteúdo de matéria orgânica do solo, e de maneira mais discreta, pela capacidade de troca catiônica que é fortemente influenciada pelos teores de carbono orgânico (BENOIT et al., 2008; LIU et al., 2010; EL-NAHHAL et al., 2013). A hidrofobicidade do diuron favorece a sua adsorção à fração orgânica do solo por ligações mais estáveis e com maior energia, do que pelos constituintes minerais (BAILEY; WHITE, 1964; SPARK; SWIFT, 2002).

Dessa forma, os teores elevados de matéria orgânica e a maior capacidade de troca catiônica nos solos de textura média (M.O. - 11 g dm⁻³ e CTC - 71 mmol_c dm⁻³) e argilosa (M.O. - 23 g dm⁻³ e CTC - 83 mmol_c dm⁻³) podem ter contribuído para a maior adsorção do diuron e menor lixiviação, comparado ao solo arenoso (M.O. - 6 g dm⁻³ e CTC - 44 mmol_c dm⁻³) (Tabela 2).

Os solos possuem uma ampla gama de tamanhos e comprimento de poros que podem ter implicação direta na lixiviação de herbicidas. Em geral, solos com textura arenosa possuem maior macroporosidade do que os solos argilosos, essa

característica resulta em maiores taxas de percolação da água nesses solos e, consequentemente, facilita a lixiviação dos herbicidas devido a sua maior dispersividade hidrodinâmica (CARTER, 2000). Contudo, nos solos mais argilosos o predomínio de microporos pode implicar em menor movimentação da água e dos herbicidas entre os poros, principalmente, daqueles que apresentam menor solubilidade, maior densidade e tamanho molecular, assim como o diuron (WEBER; WHITACRE, 1982).

Quanto ao herbicida sulfentrazone, seu potencial de lixiviação foi influenciado pelas propriedades dos solos, bem como pelas lâminas de chuva, contudo, o efeito da aplicação de diferentes formulações foi evidente apenas no solo arenoso, assim como o diuron (Tabela 5). No solo argiloso as porcentagens do herbicida na solução lixiviada aumentaram à medida que foram simulados maiores volumes de chuva. Observou-se que a lâmina de 40 mm resultou numa menor movimentação do herbicida através da coluna de solo (32% do total de sulfentrazone aplicado), enquanto as lâminas de 80 e 120 mm foram responsáveis pela lixiviação de porcentagens superiores a 60% do total do herbicida aplicado na mistura comercial e na mistura em tanque.

Para o solo de textura média, a primeira chuva simulada foi responsável pela lixiviação de 42,38% e 44,41% do total aplicado de sulfentrazone em mistura comercial e mistura em tanque, respectivamente. Todavia, com 80 e 120 mm de chuva as porcentagens de sulfentrazone detectado nas soluções lixiviadas variaram de 66 a 74%, não havendo diferenças significativas na movimentação do herbicida entre essas lâminas e as formulações utilizadas.

Em relação ao solo de textura arenosa, a lixiviação do sulfentrazone variou de acordo com a formulação utilizada. A aplicação da mistura em tanque promoveu a lixiviação de maiores porcentagens do sulfentrazone comparada a mistura comercial (Tabela 5). Na lâmina de 40 mm a porcentagem de lixiviação do sulfentrazone foi de 69% com a aplicação em mistura comercial e 75% para a mistura em tanque. Além disso, a simulação de diferentes lâminas de diferentes quantidades de chuva não afetou significativamente a movimentação do sulfentrazone. Em média 71% do total de sulfentrazone aplicado em mistura comercial e 77% do herbicida na mistura em tanque foram lixiviados após a simulação de 80 e 120 mm de chuva.

Tabela 5. Porcentagem de lixiviação do herbicida sulfentrazone aplicado em mistura comercial e mistura em tanque, em colunas de solo submetidas à simulação de diferentes volumes de chuva.

Solo	Produto	40 mm	80 mm	120 mm
Argiloso	Mistura comercial	33,37 Ac	68,01 Ab	77,82 Aa
	Mistura em tanque	32,10 Ac	65,61 Ab	75,00 Aa
	F Produto		6,904	
	F Lâmina		1033,702*	
	F Produto * Lâmina		0,319	
	CV (%)		3,44	
Médio	Mistura comercial	42,38 Ab	66,00 Aa	71,99 Aa
	Mistura em tanque	44,41 Ab	68,29 Aa	74,37 Aa
	F Produto		1,491	
	F Lâmina		98,678*	
	F Produto * Lâmina		0,003	
	CV (%)		7,32	
Arenoso	Mistura comercial	69,01 Ba	71,01 Ba	71,19 Ba
	Mistura em tanque	75,00 Aa	77,25 Aa	77,55 Aa
	F Produto		37,699*	
	F Lâmina		2,214*	
	F Produto * Lâmina		0,012*	
	CV (%)		3,36	

*As médias seguidas de uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os elevados teores de argila (281 e 553 g Kg⁻¹) e matéria orgânica (11 e 23 g dm⁻³) do solo de textura média e argilosa (Tabela 2) podem justificar a necessidade de chuvas mais intensas para que a lixiviação fosse mais pronunciada (80 e 120 mm). Em relação ao arenoso, os baixos teores de argila (29 g Kg⁻¹) e matéria orgânica (6 g dm⁻³) do solo associados à alta solubilidade (780 mg L⁻¹ em pH 7 a 25 °C) do sulfentrazone podem ter favorecido a lixiviação de grande parte do herbicida aplicado, mesmo após a simulação do menor volume de chuva (40 mm).

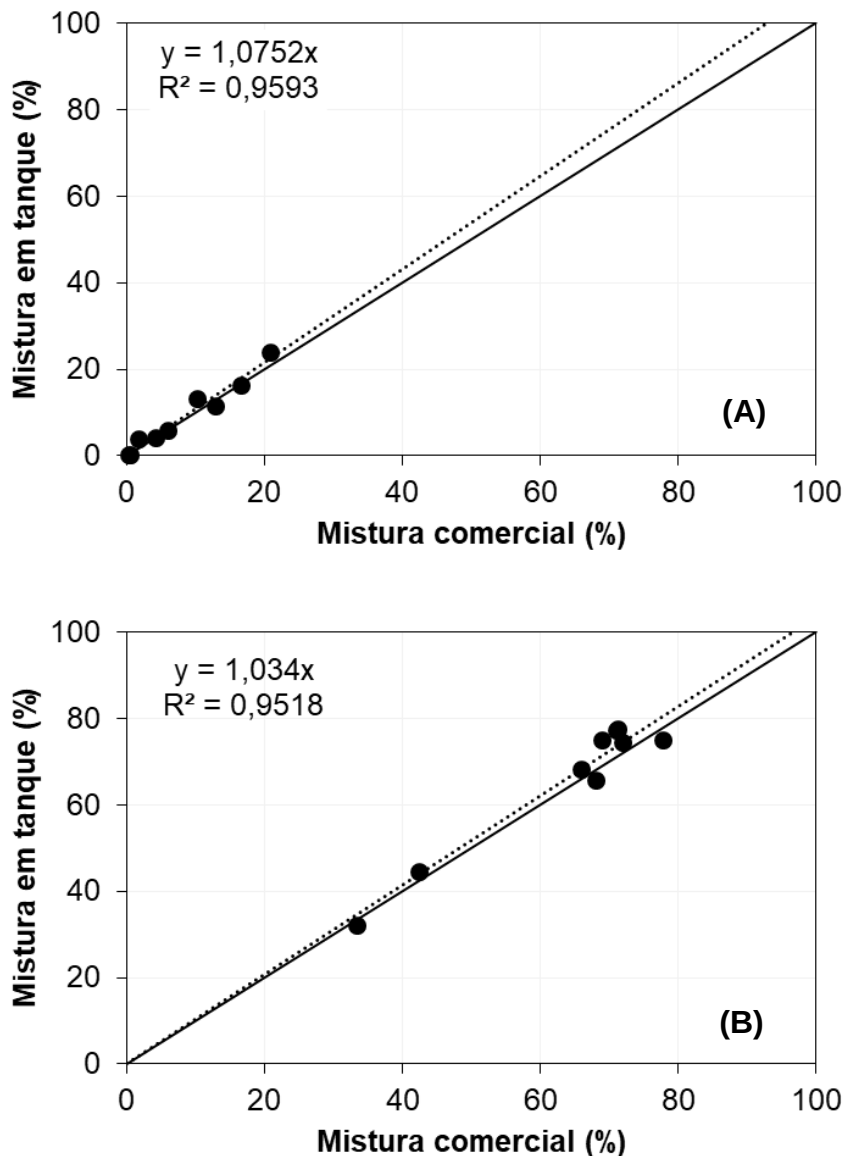
A sorção do sulfentrazone correlaciona-se positivamente com a fração mineral e orgânica dos solos. Teores elevados de argila e matéria orgânica favorecem o processo de adsorção em detrimento a dessorção, reduzindo assim a movimentação do herbicida (GREY et al., 1997; PASSOS et al., 2013). Passo et al. (2015) observaram que a mobilidade do sulfentrazone ficou restrita à camada superficial do solo com maior conteúdo de argila (0-15 cm) após a simulação de 60 mm de chuva, contudo, o herbicida foi distribuído até maiores profundidades no solo com baixo teor de argila e matéria orgânica.

Bioensaios revelaram elevada atividade do sulfentrazone até 40 cm de profundidade em solo de textura média e menos pronunciada no de textura argilosa, com aumento na lixiviação do herbicida após 80 mm de precipitação (MONQUERO et al., 2010). Rossi et al. (2005) verificaram a distribuição uniforme do herbicida ao longo da coluna no solo de textura arenosa à medida que foram simuladas maiores quantidades de chuva (30, 60 e 90 mm), enquanto no solo argiloso o sulfentrazone permaneceu nos primeiros 2,5 cm de profundidade independente da precipitação.

Do mesmo modo, os resultados desse estudo apontam mobilidade diferenciada do sulfentrazone em relação às características físicas e químicas dos solos, particularmente, os conteúdos de argila e matéria orgânica. Em alguns casos o pH do solo também pode interferir na sorção e na mobilidade do sulfentrazone, geralmente, a sorção diminui e a lixiviação é favorecida à medida que o pH aumenta em relação ao pK_a do herbicida (6,56), uma vez que a forma ionizada passa a predominar (GREY et al., 1997). Apesar do solo arenoso apresentar valor de pH (7,0) maior do que o pK_a do sulfentrazone, as porcentagens lixiviadas do herbicida foram semelhantes às aquelas observadas nos solos com textura argilosa (4,8) e média (5,3). Corroborando com os resultados obtidos por Ohmes e Muller (2007) e Monquero et al. (2010) que encontraram baixa correlação entre o pH dos solos e a lixiviação do produto.

Os resultados de lixiviação dos herbicidas diuron e sulfentrazone nos três solos estudados, em função da aplicação de diferentes formulações, permitiram ajustes de modelos de regressão linear, com altos coeficientes de determinação (R^2) (Figura 4A e 4B). Tomando-se como referência a linha de equivalência, observou-se que as porcentagens lixiviadas dos herbicidas nos diferentes solos foram bastante semelhantes, quando aplicados na mistura comercial e na mistura em tanque, sugerindo que a utilização dessas formulações não teria efeito significativo no potencial dos herbicidas diuron e sulfentrazone. Desse modo, as variações na mobilidade dos herbicidas nesse estudo poderiam ser relacionadas à diversos fatores, dentre os quais destacam-se, às características distintas dos solos aos quais foram aplicados, bem como ao volume de chuvas simuladas e propriedades dos herbicidas.

Figura 4. Correlações entre as porcentagens de diuron (A) e sulfentrazone (B) lixiviados nos três solos, em função da aplicação do herbicida em mistura comercial e mistura em tanque. A linha tracejada representa a regressão linear entre as diferentes formulações testadas e a linha cheia representa a equivalência entre as porcentagens entre ambas as formulações comparadas.



Os resultados encontrados evidenciaram a baixa mobilidade do diuron comparado ao sulfentrazone, independente da formulação. As diferenças entre as propriedades físico-químicas desses herbicidas, tais como, solubilidade, massa molecular, densidades, entre outras, contribuíram para uma menor lixiviação do diuron em relação ao sulfentrazone, mesmo quando foram simulados maiores volumes de chuva.

A distribuição diferenciada de herbicidas no solo pode permitir o melhor controle de diversas espécies de plantas daninhas e suas estruturas reprodutivas em maiores profundidades (VOLL et al., 2001; PASSOS et al., 2011), tornando a associação desses herbicidas uma alternativa interessante para o manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar.

1.4 CONCLUSÕES

A aplicação do diuron em mistura comercial e mistura em tanque com o sulfentrazone não teve influência no seu potencial de lixiviação nos solos de textura argilosa e média. Contudo, no solo arenoso a aplicação mistura em tanque resultou na maior lixiviação dos herbicidas comparada à mistura comercial.

REFERÊNCIAS

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Soil-pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.12, n.4, p.324-332, 1964.

BENOIT, P. et al. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. **European Journal of Soil Science**, v.59, n.2, p.178–18, 2008.

CARTER, A.D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v.40, n.1, p.113-122, 2000.

DORES, E.F.G.C. et al. Assessment of metolachlor and diuron leaching in a tropical soil using undisturbed soil columns under laboratory conditions. **Journal of Environmental Science and Health - Part B**, v.48, n.2, p.114-121, 2013.

EL-NAHHAL, Y.; ABADSA, M.; AFFIFI, S. Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.4, n.7, p.94-99, 2013.

EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, n., p.17-25, 2017.

FARENHORST, A.; PROKOPOWICH, B. The effect of propanil co-application on 2,4-D sorption by soil. **Journal of Environmental Science and Health – Part B**, v.38, n.6, p. 713-721, 2003.

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

GREY, T.L. et al. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Science**, v.48, n.2, p.239-247, 2000.

GREY, T.L. et al. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, n.5, v.45, p.733-738, 1997.

INOUE, M.H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.30, n.5, p.631-638, 2008.

INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação e efeito residual de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl em solos de textura contrastante. **Revista de Ciências Agrárias – Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v.58, n.4, p.418-426, 2015.

LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004. 46p.

LINDE, C.D. **Physico-chemical proprieties and environmental fate of pesticides**. Sacramento: Environmental hazards assessment program, 1994. 53p.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, n.1-3, v.178, p.462-468, 2010.

MATALLO, M.B. et al. Lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em colunas de solo. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.83-90, 2003.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v.28, n.1, p.185-195, 2010.

NAVARRO, S. et al. Assessment of the leaching potential of 12 substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.60, n.21, p.5279-5286, 2012.

OHMES, G.A.; MULLER, T.C. Sulfentrazone adsorption and mobility in surface soil of the Southern United States. **Weed Technology**, v.21, n.3, p.796-800, 2007.

OLIVEIRA JR, R.S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v.41, n.2, p.97-110, 2001.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. cap.11, p.263-304.

PASSOS, A.T.M. et al. Lixiviação no solo de herbicidas em razão da percolação de água. **Científica**, v.39, n.1/2, p.85-93, 2011.

PASSOS, A.B.R.J. et al. Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v.74, n.2, p.1211-1215, 2015.

PASSOS, A.B.R.J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soil. **Journal of Environmental Science and Health – Part B**, v.48, n.8, p.646-650, 2013.

PPDB - Pesticide Properties DataBase. **List of Pesticide Active Ingredients. University of Hertfordshire.** Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acesso em: 02 fev. 2018.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista de Biociências**, v.6, n.2, p.17-22, 2000.

QURESHI, F.A.; VANDEN BORN, W.H. Split application and tank mix combinations of diclofop-methyl and MCPA for weed control in barley. **Canadian Journal of Plant Science**, v.59, n.1, p.87-92, 1979.

REIS, F.C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.65, n.34, p.2645-2650, 2017.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RILEY, E.B.; BRADLEY, K.W. Influence of application timing and glyphosate tank-mix combinations on the survival of glyphosate-resistant giant ragweed (*Ambrosia trifida*) in soybean. **Weed Technology**, v.28, n.1, p.1-9, 2014.

ROSSI, C.V.S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, v.23, n.4, p.701-710, 2005.

SANTOS, E.A. et al. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v.33, n.1, p.147-155, 2015.

SANTOS, E.A. et al. Occurrence of waste herbicides in surface water from North of São Paulo (Brazil). **Journal of Experimental Agriculture International**, v.17, n.3, p.1-9, 2017.

SHANER, D.L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SPARK, K.M.; SWIFT, R.S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of Total Environment**, v.298, n.1-3, p.147-161, 2002.

SZMIGIELSKI, A.M. et al. Effects of soil factor on phytotoxicity and dissipation of sulfentrazone in Canadian prairie soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.43, n.6, p.896-904, 2012.

WEBER, J.B.; WHITACRE, D.M. Mobility of herbicides in soil columns under saturated- and unsaturated-flow conditions. *Weed Science*, v.30, n.6, p.579-584, 1982.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: 1992. p. 44-64.

VOLL, E. et al. Dinâmica do banco de sementes de plantas daninhas sob diferentes sistemas de manejo de solo. **Planta Daninha**, v.19, n.2, p.171-178, 2001.

ZABALOY, M.C. et al. Herbicides in the soil environment: linkage between bioavailability and microbial ecology herbicides. In: LARRAMENDAY, M. (Ed.). **Herbicides, Theory and Applications**. Rijeka: InTech, 2011. p.161-192.

CAPÍTULO 2

DINÂMICA DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE NA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

O diuron e o sulfentrazone são herbicidas seletivos recorrentemente utilizados no manejo de plantas daninhas na cana-de-açúcar, e podem ser aplicados em herbicidas em mistura comercial ou mistura em tanque. Todavia, embora sejam recomendados para o uso no sistema de cana crua, pouco se sabe sobre o comportamento desses herbicidas na palha. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a dinâmica de diuron e sulfentrazone aplicados em mistura comercial (Stone[®]) e mistura em tanque (Herburon 500 BR[®] + Boral 500 SC[®]) na palha de cana-de-açúcar, submetida a simulação de chuva em diferentes períodos após a aplicação. Foram utilizadas cápsulas de laminado de polipropileno preenchidas com palha de cana-de-açúcar (10 t ha⁻¹) submetidas à aplicação das formulações dos herbicidas diuron (1750 g i.a. ha⁻¹) e sulfentrazone (875 g i.a. ha⁻¹). Nos períodos de 1, 15 e 30 dias após a aplicação (DAA) foram realizadas simulações de diferentes lâminas de chuva (5, 10, 20, 50 e 100 mm) nas cápsulas tratadas, e coletada a água lixiviada para posterior quantificação por cromatografia e espectrometria de massas (LC-MS/MS). As caldas de aplicação utilizadas foram armazenadas, para posterior determinação da tensão superficial. O aumento do período de permanência dos herbicidas na palha sem a ocorrência de chuva reduziu a liberação do diuron e sulfentrazone da palha. A simulação de 35 mm da chuva atuou eficientemente na transposição dos herbicidas. Em todos os períodos avaliados a mistura comercial demonstrou maior liberação dos herbicidas da palha, comparada à mistura em tanque. A menor tensão superficial da mistura em tanque (31 mN m⁻¹) em relação a mistura comercial (40 mN m⁻¹), pode ter reduzido a lixiviação dos herbicidas da palha.

Palavras-chave: herbicidas, mistura commercial, mistura em tanque, palhada.

CHAPTER 2

DYNAMICS OF DIURON AND SULFENTRAZONE FORMULATIONS IN THE SUGARCANE STRAW

ABSTRACT

Diuron and sulfentrazone are selective herbicides recurrently used in weed management in sugarcane, and can be applied in commercial mixture or tank mixture. However, although they are recommended for use in the raw cane system, little is known about the behavior of these herbicides in straw. Therefore, the objective of this work was to evaluate the dynamics of diuron and sulfentrazone applied in commercial mixture (Stone®) and tank mixture (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) on the sugarcane straw, submitted to rainfall simulation in different periods after application. Polypropylene laminated capsules filled with sugar cane straw (10 t ha⁻¹) were submitted to the application of formulations of herbicides diuron (1750 g a.i. ha⁻¹) and sulfentrazone (875 g a.i. ha⁻¹). In the periods of 1, 15 and 30 days after application (DAA), different rainfalls (5, 10, 20, 50 and 100 mm) were carried out on the treated capsules and the leached water was collected for further quantification by chromatography and mass spectrometry (LC-MS / MS). The spray solutions used were stored for further determination of the surface tension. The increase of the herbicides permanence time in straw without the occurrence of rain reduced the release of diuron and sulfentrazone from the straw. The simulation of 35 mm rainfall acted efficiently in herbicides transposition. In all the evaluated periods the commercial mixture demonstrated greater the release of the herbicides of the straw, compared to the tank mixture. The lower surface tension of the tank mixture (31 mN m⁻¹) regarding to the commercial mixture (40 mN m⁻¹) may have reduced the herbicide leaching of the straw.

Keywords: herbicides, comercial mixture, tank mixture, straw.

2.1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma cultura de grande importância econômica no Brasil, que fornece matéria-prima para a produção de diversos derivados, dentre os quais podemos citar a açúcar, o etanol e a bioenergia. Nos últimos anos, o sistema de produção de cana-de-açúcar no país passou por modificações técnicas, decorrentes da transição do sistema de colheita manual com a queima da folhagem, para a colheita mecânica sem queima. Nesse cenário, há a manutenção e o acúmulo de grandes quantidades de resíduos de colheita na superfície do solo, com a implantação da cultura sobre a palhada, originando o sistema de produção denominado cana crua.

O desenvolvimento desse sistema provocou inúmeras alterações no manejo de plantas daninhas, pois a palhada depositada sobre o solo interfere diretamente na comunidade infestante por alterar a amplitude térmica e hídrica do solo (EAGLEY; DUKE, 1985), o balanço da radiação solar que atinge o mesmo (TAYLORSON; BORTHWICH, 1969), e pela liberação de compostos alelopáticos.

Belapart (2016), avaliando a temperatura do ambiente e do solo com e sem cobertura de 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar em três estações do ano na região centro-oeste do estado de São Paulo, encontrou significativas variações térmicas. No verão as parcelas com solo sem cobertura apresentaram maiores temperaturas, até 50°C, e maiores amplitudes térmicas, que foram 60% superiores às observadas nas parcelas com palha. No outono a amplitude foi cerca de 55% superior e na primavera houve diferença de até 73%. Os resíduos sobre o solo reduzem tanto a temperatura quanto a amplitude térmica, pela reflexão e absorção de energia solar incidente (WIERENGA et al., 1982).

As mudanças nos sistemas produtivos são específicas e dinâmicas, e dependentes do volume e uniformidade de distribuição da palha (MATOS et al., 2016), porém, apesar de ser completamente diferente do convencional, as recomendações de herbicidas continuam sendo as mesmas em ambas as situações, não levando em consideração todos os fatores que podem interferir (RODRIGUES et al., 1999).

A produtividade de palhada pode exceder 10 t ha⁻¹, dependendo da variedade, sendo que 50% da quantidade produzida é retirada para utilização na cogeração de energia (MICHELAZZO, 2005). A presença de palha modifica o comportamento de herbicidas com ação exclusiva ou preferencial no solo, pois atua como uma barreira física que impede a sua chegada (BANKS; ROBINSON, 1982). O acúmulo de 5 t ha⁻¹

de palha é capaz de interceptar quantidades substanciais do herbicida aplicado, sendo necessárias chuvas ou irrigações para promover a transposição do produto do resíduo (CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; ROSSI et al., 2013). A dinâmica de herbicidas no ambiente é naturalmente complexa e seus fatores se inter-relacionam afetando a eficácia no controle de plantas daninhas, a seletividade e o risco de contaminação, e com a adição da palhada todos os processos sofrem mudanças.

Na palha, os herbicidas interceptados estão sujeitos à retenção, à volatilização, degradação térmica e à fotólise, até que sejam lixiviados para o solo (LOCKE; BRYSON, 1997; SELIM et al., 2003). Esse transporte é dependente de diversos fatores, tais como, quantidade e origem do resíduo, características do herbicida e condições climáticas, bem como do intervalo entre a aplicação e a ocorrência de chuva (BANKS; ROBINSON, 1986; CAVENAGHI et al., 2007; CARBONARI et al., 2016).

Diversos estudos concluíram que praticamente todo o amicarbazone, atrazine, metribuzin, tebuthiuron e sulfentrazone foi lixiviado da palha após serem submetidos a 20 mm de chuva ou irrigações, em até 24 horas após a aplicação (FORNAROLLI et al., 1998; RODRIGUES et al., 1999; CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; ROSSI et al., 2013). Contudo, herbicidas com menor solubilidade podem exigir volumes maiores de chuva para transpor a palha (ARALDI et al., 2015).

O diuron e o sulfentrazone são herbicidas seletivos amplamente utilizados no sistema de manejo de plantas daninhas mono e dicotiledôneas em canaviais, em pós-plantio ou pré-emergência inicial. O diuron (*N'*-(3,4-dichlorophenyl)-*N,N*-dimethylurea) é uma fenilureia, que tem como características principais o caráter não-iônico, a solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25°C, pressão de vapor de 9,2 x 10⁻⁶ Pa a 25°C e coeficiente de partição octanol-água de 589 (SHANER et al., 2014). O sulfentrazone (*N'*[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonanilide), pertence ao grupo químico das aril triazolinonas, é um herbicida com caráter ácido fraco (pK_a 6,56), solubilidade em água de 780 mg L⁻¹ em pH 7 (20°C), coeficiente de partição octanol-água de 9,8 (pH 7) e pressão de vapor de 1,30 X 10⁻⁴ Pa a 25°C (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011; SHANER, 2014).

A aplicação desses herbicidas em mistura comercial ou mistura em tanque é uma prática que vem se difundindo ao longo dos últimos anos, e tem como objetivo o incremento do espectro de controle, o aumento do efeito residual e a diminuição nos custos de produção, mediante a redução do número de aplicações. Embora sejam recomendados para o uso no sistema de cana crua, pouco se sabe sobre o

comportamento desses herbicidas na palha quando submetidos a períodos sem chuva, em especial quando aplicados em misturas.

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a dinâmica de diuron e sulfentrazone aplicados em mistura comercial e mistura em tanque na palha de cana-de-açúcar, submetida a simulação de chuva em diferentes períodos após a aplicação.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

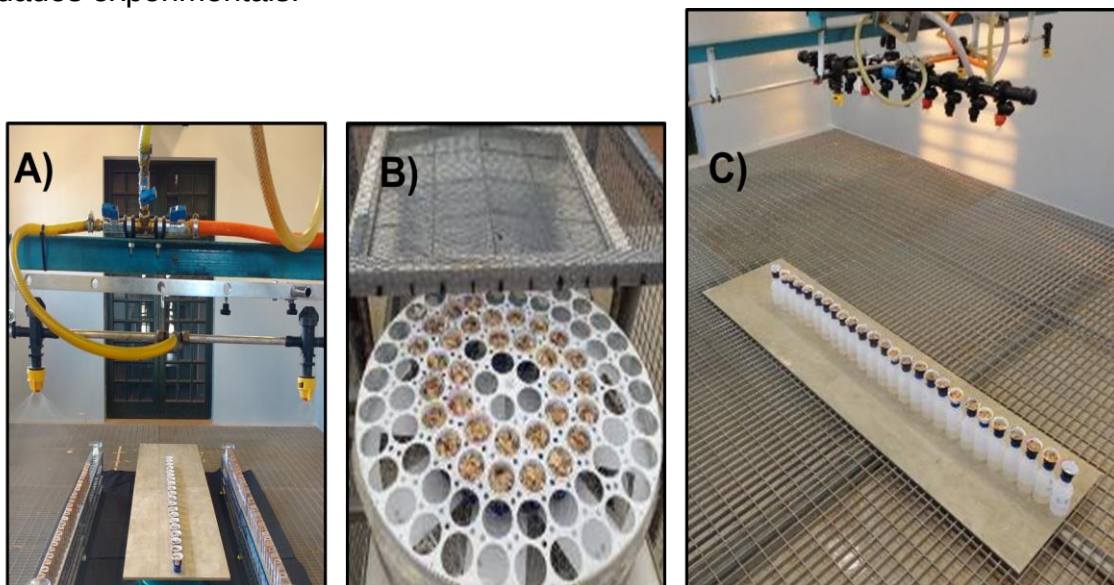
O estudo de dinâmica em palha de formulações de diuron e sulfentrazone foi conduzido no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM) da Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Botucatu (22°84'S; 48°42'W Gr.).

Os tratamentos consistiram da aplicação da mistura comercial (Stone SC®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) dos herbicidas diuron e sulfentrazone, nas doses de 1750 g i.a. ha⁻¹ e 875 g i.a. ha⁻¹, respectivamente. A transposição das duas formulações da palha foi avaliada em três épocas (0, 15 e 30 dias após a aplicação - DAA) e em cada período foram simuladas seis lâminas de chuva (5, 10, 20, 35, 50 e 100 mm), totalizando 30 tratamentos. O experimento foi implantado em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições

As unidades experimentais corresponderam a recipientes de 4,5 cm de diâmetro (cápsulas de laminado de polipropileno) preenchidas com palha de cana-de-açúcar equivalente a 10 toneladas ha⁻¹, cortadas em pedaços de aproximadamente 0,5 x 0,5 cm. A palha usada (Cultivar SP-803280) para a realização do experimento foi coletada diretamente das plantas em campo para evitar a contaminação com possíveis herbicidas presentes no solo.

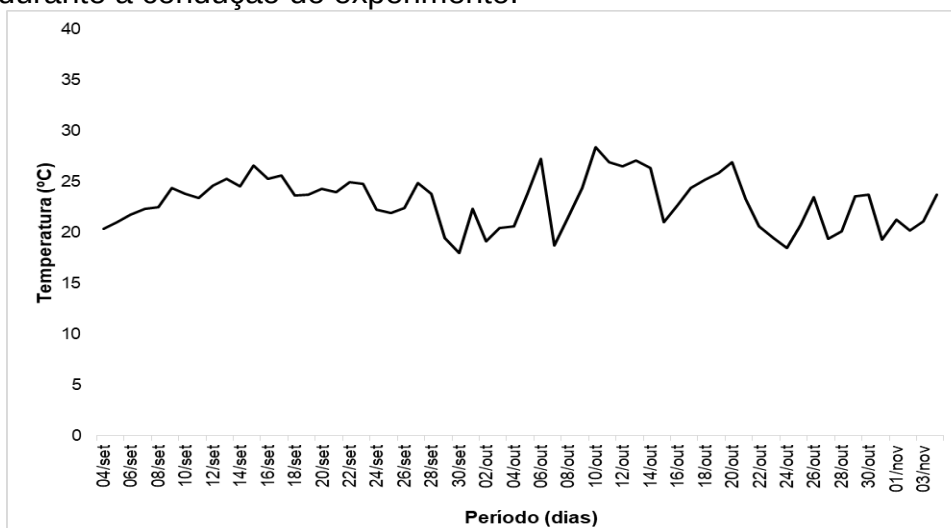
A aplicação dos herbicidas na superfície da palha foi realizada utilizando-se um pulverizador estacionário instalado em ambiente fechado, com barra de pulverização constituída por quatro pontas de pulverização XR110.02VS, espaçadas 0,5 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície dos alvos. O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h⁻¹, com volume de calda correspondente a 200 L ha⁻¹ e pressão constante de 150 kPa pressurizado por ar comprimido (Figura 5A). As condições no momento da aplicação foram monitoradas, a temperatura encontrava-se em 27°C com umidade relativa do ar de 50%.

Figura 5. A) Aplicação dos tratamentos em pulverizador estacionário; B) Estrutura de quartzo onde as unidades experimentais foram mantidas; C) Simulação de chuva nas unidades experimentais.



Após a aplicação dos tratamentos, as parcelas experimentais foram mantidas em ambiente externo sob radiação solar, protegidas por uma estrutura com cobertura de quartzo (Figura 5B), por até 30 dias após a aplicação (DAA). O quartzo foi utilizado para cobrir a estrutura pois não absorve a luz ultravioleta e infravermelho, e permite a passagem dos comprimentos de onda responsáveis pela fotodegradação dos produtos (faixa entre 200 e 400 nm). Durante esse período a temperatura foi constantemente monitorada e os dados coletados encontram-se na Figura 6.

Figura 6. Dados de monitoramento da temperatura na estrutura com cobertura de quartzo durante a condução do experimento.



Aos 1, 15 e 30 DAA as cápsulas foram submetidas à simulação de chuva, com lâminas acumuladas de 5, 10, 20, 35, 50 e 100 mm (Figura 5C). Para tal, utilizou-se uma segunda barra acoplada ao equipamento de pulverização, constituída por oito pontas de pulverização TK-SS-20 de alta vazão, espaçadas em 0,5 cm, e operada para produção de lâminas variáveis.

Em cada período as soluções resultantes da transposição dos seis volumes de chuva na palha foram coletadas, medidas, filtradas em membrana porosa (PVDF de 0,45 μm e 13,0 mm de diâmetro) e armazenadas em frascos âmbar de 2 mL, para posterior análise cromatográfica.

A determinação das concentrações dos herbicidas nas soluções foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Proeminence UFLC, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas (4500, Triple Quad, AB Sciex) híbrido triplo quadrupolo. As condições cromatográficas para a quantificação dos compostos foram otimizadas para cada modo de ionização (Tabela 6). Escolheu-se o modo de ionização da fonte (eletrospray - ESI), que permite a detecção e a separação dos compostos em uma única corrida para os modos positivo e negativo.

Tabela 6. Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos.

Coluna Analítica	C18 Synergi 2,5 μ Hydro RP 100 Å
Volume de injeção	20 μL
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = 0,5% ácido acético em água Fase B (FB) = 0,5% ácido acético em metanol
Gradiente	0 – 1 minutos = 50%FB e 50% FA
	1 – 3 minutos = 95% FB e 5%FA
	3 – 6 minutos = 95% FB e 5% FA
	6 – 8 minutos = 50%FB e 50% FA
	8 – 10 minutos = 50%FB e 50% FA
Fluxo	0,60 ml min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C

O tempo total de corrida para o sulfentrazone e diuron foi de 10 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 4,96 e 5,30 minutos; curva analíticas $y=8,3^{+3} x + 5,2^{+4}$ e $y=3,74^{+3} x + 4,69^{+3}$; e coeficiente de determinação $R^2= 0,9935$ e $0,9918$, respectivamente.

Os dados das concentrações dos herbicidas presentes nas soluções foram convertidos em porcentagem em relação ao total aplicado, e ajustados modelos de regressão não-linear de Mitscherlich, desenvolvido por Mitscherlich (1909):

$$Y = a[1 - 10^{(-c(X+b))}]$$

O a , b e c correspondem aos parâmetros da equação, sendo o parâmetro a a assíntota máxima da curva e representa as quantidades máximas dos herbicidas extraídos da palha (%). O deslocamento lateral da curva é correspondente ao parâmetro b , e a concavidade ao parâmetro c . O valor de Y indica o total do herbicida extraído da palha (%) e x sugere a lâmina de chuva necessária para a movimentação dos herbicidas da palha (mm).

As análises foram realizadas com o auxílio do programa estatístico SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, SAS Institute, version 9.1.3, Carry, North Carolina, USA), sendo os gráficos elaborados pelo Sigmaplot (SYSTAT SOFTWARE, versão 12.0, San Jose).

As caldas utilizadas nas aplicações foram armazenadas, para posterior determinação da tensão superficial e identificação de possíveis diferenças, entre a mistura comercial e a mistura realizada em tanque, com base na metodologia proposta por Corrêa e Velini (2002).

Para tal, utilizou-se uma bomba de infusão (Samtronic, modelo ST 670), com uma seringa de 3 mL acoplada a um capilar de cromatografia, operada em velocidade constante de 1,03 rpm, gerando gotas de tamanho uniforme na extremidade do capilar. Esse equipamento foi posicionado em uma balança de precisão e a gota formada na extremidade do capilar depositava-se em recipiente contendo óleo vegetal, para evitar a evaporação (Figura 7). A tensão superficial foi determinada após a pesagem acumulada de conjuntos de 40 gotas por repetição, para cada solução utilizada, com seis repetições por tratamento.

Figura 7. Equipamento utilizado para determinação da tensão superficial das caldas de aplicação da mistura comercial e mistura em tanque de diuron e sulfentrazone.

Figura 7. Equipamento utilizado para determinação da tensão superficial das caldas de aplicação da mistura comercial e mistura em tanque de diuron e sulfentrazone.



Para a estimativa da tensão superficial tomou-se como referência a água, a qual tem o valor de tensão superficial conhecido ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$). Adotou-se a mesma metodologia descrita anteriormente para a determinação do peso das gotas de água, e o valor da tensão superficial foi calculado seguindo a seguinte equação:

$$TS_c = \frac{m_c * TS_{\text{água}}}{m_{\text{água}}}$$

Em que, TS_c corresponde à tensão superficial (mN m^{-1}) da calda avaliada; m_c é a massa média de gotas da calda (g); $TS_{\text{água}}$ é o valor da tensão superficial da água ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$); e o valor de $m_{\text{água}}$ foi dado pela massa média de gotas de água (g).

As médias dos resultados obtidos em cada avaliação foram comparadas pelo Intervalo de Confiança para Diferenças entre as Médias, no nível de 95% de probabilidade (IC95%).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises de quantificação do herbicida diuron das soluções lixiviadas da palha nos três períodos de avaliação após a aplicação da mistura comercial e mistura em tanque com sulfentrazone, permitiram o ajuste de modelos de Mitscherlich, com alto coeficiente de determinação (R^2), sendo as estimativas dos parâmetros apresentadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Estimativas dos parâmetros dos modelos de Mitscherlich ajustados para a correlação entre o teor de diuron lixiviado da palha, em função do período após a aplicação da mistura comercial e a simulação de diferentes lâminas de chuva (mm).

Dias sem chuva	Estimativas dos parâmetros				Valor de F
	a	b	c	R ²	
1	66,7697	0	0,0385	0,9958	594,50**
15	35,7718	0	0,0104	0,9974	967,69**
30	21,9744	0	0,0067	0,9995	4590,51**

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

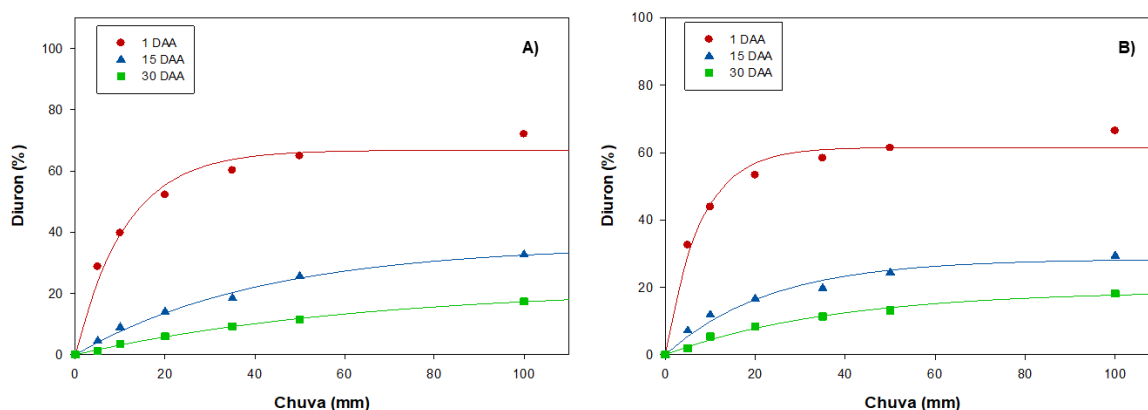
Tabela 8. Estimativas dos parâmetros do modelo de Mitscherlich ajustado para a correlação entre o teor de diuron lixiviado da palha, em função do período após a aplicação da mistura em tanque e a simulação de diferentes lâminas de chuva (mm).

Dias sem chuva	Estimativas dos parâmetros				Valor de F
	a	b	c	R ²	
1	61,5357	0	0,0561	0,9969	803,82**
15	28,3729	0	0,0187	0,9939	405,08**
30	19,0183	0	0,0115	0,9969	791,15**

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

As porcentagens máximas de diuron lixiviadas da palha diferiram para cada período entre a aplicação do herbicida e a simulação de chuva, em ambos os tratamentos. Utilizando-se a mistura comercial, a transposição mais elevada de diuron foi observada quando houve a simulação de chuvas 1 dia após a aplicação (DAA), nesse período foram recuperados teores acima de 66% do total aplicado. Os períodos mais longos sem chuva implicaram na menor liberação do diuron da palha, com níveis de recuperação da mistura comercial inferiores ao anterior, atingindo aos 15 dias cerca de 36% e aos 30 dias apenas 21,9% (Figura 8A).

Figura 8. Diuron lixiviado da palha da cana-de-açúcar em função do período após a aplicação das formulações e simulação de diferentes lâminas de chuva (mm). (A) Mistura comercial. (B) Mistura em tanque.



Com a aplicação da mistura em tanque dos herbicidas o comportamento verificado foi similar, com a transposição 61,5% do total aplicado na avaliação realizada 1 DAA. Os períodos seguintes de avaliação também implicaram em menor liberação, sendo quantificados 28,4% aos 15 DAA e 19% aos 30 DAA (Figura 8B).

A quantidade de diuron que transpôs a palha foi inversamente proporcional ao período de permanência do produto sobre os resíduos vegetais sem a simulação de chuvas (Figuras 8A e 8B), contudo, a aplicação da mistura comercial promoveu lixiviação de quantidades superiores de diuron, quando comparada à mistura em tanque.

Os resultados indicaram que o acúmulo de 35 mm de chuva foi suficiente para a recuperação porcentagens elevadas tanto da mistura comercial quanto da mistura em tanque, ao 1 DAA, quando foram detectados 60% e 58% do produto nas soluções lixiviadas das palhas, respectivamente. Observou-se ainda a redução considerável na transposição do herbicida nos períodos de 15 e 30 dias, mesmo após a simulação de 100 mm de chuva (Figuras 8A e 8B).

Estudos de dinâmica de herbicidas em palha (10 t ha^{-1}) realizados por Araldi et al. (2015) demonstraram que o diuron exigiu uma maior quantidade de precipitação (23,4 mm) para que houvesse a recuperação de 90% herbicida após 24h da aplicação, em comparação, o metribuzin e o hexazinone foram facilmente lixiviados com a simulação de 13 e 18 mm de chuva, respectivamente. Em trabalho semelhante, Cavenaghi et al. (2002) verificaram a lixiviação de 65% do total de diuron aplicado

somente após 65 mm de chuva, todavia, os autores não verificaram a influência de diferentes períodos sem chuva na recuperação dos herbicidas.

O acúmulo de resíduos vegetais sobre o solo intercepta os herbicidas aplicados, tornando-os vulneráveis aos processos de volatilização e fotodegradação, impedindo-os de alcançar o solo mesmo após a ocorrência de chuvas ou irrigações (LOCKE; BRYSON, 1997; REDDY et al., 1997; REDDY; LOCKE, 1998). A aplicação dos herbicidas na superfície da sobre a palha pode alterar a fotodegradação mesmo daqueles considerados mais fotoestáveis, em consequência da maior exposição à radiação solar, bem como da maior penetração de luz nos diferentes comprimentos de onda pela camada de palha em relação ao solo (CARBONARI et al., 2016).

Na palha, a sorção dos herbicidas pelos resíduos também pode reduzir a restringir a liberação do produto para o solo, esse processo ocorre por um fenômeno físico de aprisionamento da molécula pelas estruturas de parede do resíduo, como ligninas, celulose, microfibrilas e hemicelulose, em geral, os produtos com menor solubilidade estão mais propensos à retenção pelos resíduos (BOYD et al., 1990; DAO, 1990; REDDY et al., 1995; TONIÊTO et al., 2016).

Em geral, a retenção aumenta em função do período de permanência do herbicida na palha e, mesmo após a realização de chuvas ou irrigações, quantidades substanciais dos produtos podem permanecer nos resíduos (BANKS; ROBINSON, 1986; SELIM et al., 2003). A aplicação de tebuthiuron e hexazinone sobre a palha resultou na retenção de cerca de 85 e 78% do total aplicado de cada herbicida após 100 mm de chuva (TONIÊTO; REGITANO, 2014).

Em relação ao tebuthiuron, Tofoli et al. (2009) encontraram níveis de retenção de aproximadamente 50% do aplicado, além disso, com a ocorrência tardia de chuvas (dos 7 aos 28 DAA) observou-se a extração de quantidades mínimas do herbicida. Dessa forma, apenas uma parte da dose do produto estaria chegando ao solo, o que poderia implicar na redução do efeito residual e comprometer a eficácia no controle de plantas daninhas.

Nas Tabelas 9 e 10 encontram-se as estimativas dos parâmetros dos modelos de regressão não-linear de Mitschelich ajustados para os dados do herbicida sulfentrazone transposto pela palha, nos três períodos de avaliação. Assim como verificado para o herbicida diuron, a transposição do sulfentrazone variou em função do intervalo entre a aplicação do herbicida e a simulação de chuva tanto para a mistura comercial, quanto para a mistura em tanque.

Tabela 9. Estimativas dos parâmetros dos modelos de Mitscherlich ajustados para a correlação entre o teor de sulfentrazone lixiviado da palha, em função do período após a aplicação da mistura comercial e a simulação de diferentes lâminas de chuva (mm).

Dias sem chuva	Parâmetros do modelo				Valor de F
	a	b	c	R ²	
1	96,6339	0	0,0712	0,9995	4860,65**
15	75,4728	0	0,0228	0,9977	1099,44**
30	50,9052	0	0,0140	0,9989	2251,20**

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

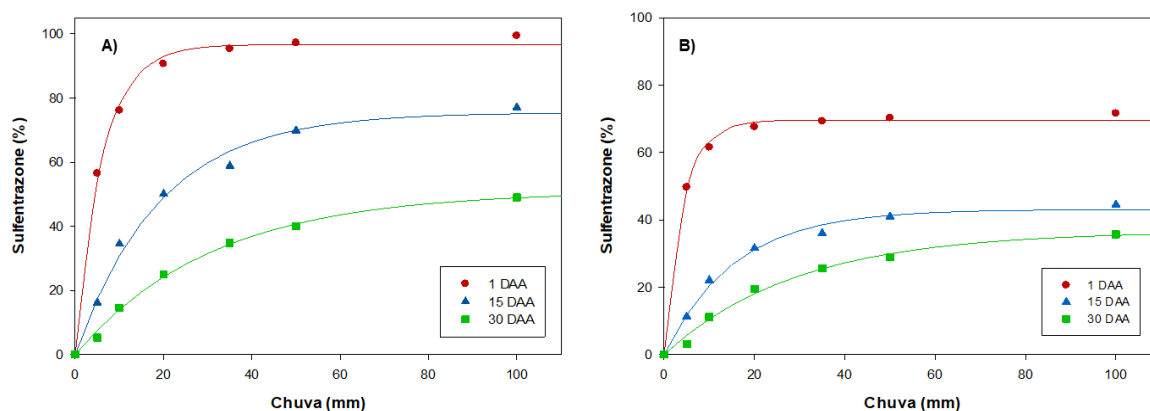
Tabela 10. Estimativas dos parâmetros do modelo de Mitscherlich ajustado para a correlação entre o teor de sulfentrazone lixiviado da palha, em função do período após a aplicação da mistura em tanque e a simulação de diferentes lâminas de chuva (mm).

Dias sem chuva	Parâmetros do modelo				Valor de F
	a	b	c	R ²	
1	69,6577	0	0,1036	0,9996	5984,13**
15	46,0821	0	0,0279	0,9982	1391,71**
30	36,6078	0	0,0148	0,9970	846,57**

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

As porcentagens de sulfentrazone lixiviadas da palha, com a aplicação da mistura comercial, foram significativamente reduzidas com o aumento do intervalo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência de chuvas, sendo recuperados 96,63; 75,47 e 50,9% do total aplicado nos períodos de 1, 15 e 30 DAA (Tabela 9). Em relação à mistura em tanque também foram observadas reduções na lixiviação do herbicida conforme o aumento do período sem de chuvas após a aplicação, sendo recuperados nos diferentes períodos 69,66% do total aplicado ao 1 DAA, 46,08% aos 15 dias e 36,61% aos 30 dias (Tabela 10).

Figura 9. Sulfentrazone lixiviado da palha da cana-de-açúcar em função do período após a aplicação das formulações e simulação de diferentes lâminas de chuva (mm). (A) Mistura comercial. (B) Mistura em tanque.



O aumento do período de permanência do herbicida na palha sem a ocorrência de chuva reduziu a quantidade de sulfentrazone lixiviado, especialmente quando aplicado na mistura em tanque com o diuron. Em todos os períodos avaliados a mistura comercial demonstrou maior uniformidade na transposição do sulfentrazone da palha, comparada à mistura em tanque. De maneira geral, a simulação de 35 mm da chuva atuou eficientemente na transposição de porcentagens consideráveis de sulfentrazone, contudo, a máxima transposição ocorreu apenas após a simulação de 100 mm, para todos os períodos e formulações avaliados (Figuras 9A e 9B).

Diversos estudos relataram que a transposição do sulfentrazone interceptado pela palha ocorreu mais intensamente com a simulação dos primeiros 20 mm de chuva após a aplicação, independente do volume de resíduos depositado sobre o solo (RODRIGUES et al., 1999; SIMONI et al., 2006; CORREIA et al., 2013).

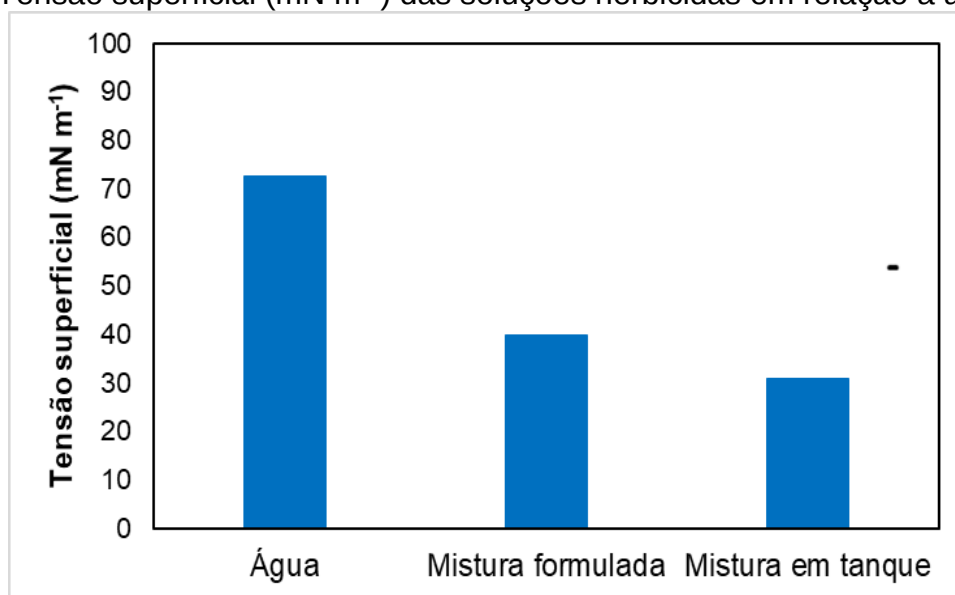
O mesmo comportamento foi observado por Cavenaghi et al. (2007) e Rossi et al. (2013), que avaliando a dinâmica dos herbicidas amicarbazone e metribuzin verificaram a redução na porcentagem lixiviada dos herbicidas, sendo ela mais acentuada conforme o aumento no tempo de permanência na palha, independente do volume de chuva simulada.

As análises realizadas para determinação da tensão superficial das soluções das misturas comerciais e em tanque permitiram identificar uma menor tensão superficial da calda da mistura em tanque (31 mN m^{-1}) em relação a mistura comercial (40 mN m^{-1}) (Figura 10). Essa informação permite relacionar a maior facilidade de

lixiviação dos herbicidas diuron e sulfentrazone da palha quando formulados comercialmente à tensão superficial do produto.

A tensão superficial tem grande importância na aplicação de defensivos agrícolas, pois é por meio dela que se pode aumentar o espalhamento na superfície alvo e, conseqüentemente, a adesividade e retenção do produto (CUNHA, 2009). Segundo Maciel (2010) e Green e Beestman (2007) a adição de adjuvantes à solução herbicida ou a presença desses aditivos nas formulações podem reduzir a tensão superficial dos produtos aplicados, melhorando a cobertura e penetração do produto de acordo com o alvo. Desse modo, a menor tensão superficial da mistura em tanque pode ter favorecido a interceptação e retenção dos herbicidas à palha, levando ao decréscimo nas porcentagens recuperadas.

Figura 10. Tensão superficial (mN m^{-1}) das soluções herbicidas em relação à água.



A quantidade de herbicida que lixivia da palha para a superfície do solo depende da interação de diversos fatores, tais como, da formulação de herbicidas; da quantidade e origem do resíduo; das propriedades físico-químicas das moléculas e; das condições ambientais. A persistência do herbicida no resíduo sujeita-o à ação da luz solar, às temperaturas elevadas e ao movimento do ar, favorecendo as perdas do produto pela fotólise e/ou volatilização (REDDY; BRYSON, 1997; BEDOS et al., 2017).

Portanto, considerando também a tensão superficial, a aplicação do diuron e sulfentrazone em mistura comercial pode garantir a chegada de maiores concentrações dos herbicidas no solo, o que pode resultar em maior eficiência no

manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar, mesmo quando submetidos a longos períodos sem chuva.

2.4 CONCLUSÕES

A mistura comercial de diuron e sulfentrazone apresentou uma melhor dinâmica de transposição dos herbicidas da palha de cana-de-açúcar, em relação à mistura em tanque. Todavia, o aumento do intervalo entre a aplicação e a ocorrência de chuvas reduziu a transposição dos herbicidas da palha, com comportamento semelhante tanto entre os herbicidas quanto às misturas utilizadas.

REFERÊNCIAS

ARALDI, R. et al. Dinâmica de herbicidas em palha de cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, v.45, n.12, p.2106-2112, 2015.

BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*), atraw irrigation. **Weed Science**, Champaign, v.34, p.607-611, 1986.

BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. **Weed Science**, v.30, n.2, p.164-168, 1982.

BEDOS, C. et al. Observed volatilization fluxes of S-metolachlor and benoxacor applied on soil with and without crop residues. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p. 3985-3996, 2017.

BELAPART, D. **Efeito da palha de cana-de-açúcar no regime térmico do solo e no controle de plantas daninhas**. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2016.

BOYD, S.A. et al. Sorption of Nonionic Organic Chemicals by Corn Residues from a No-Tillage Field. **Journal of Environmental Quality**, v.19, p.734-738, 1990.

CARBONARI C.A. et al. Dynamics of sulfentrazone applied to sugarcane crop residues. **Weed Science**, v.64, n.1, p.201-206, 2016.

CAVENAGHI, A.L. et al. Dinâmica de herbicidas em palhada de cana-de-açúcar. In: Congresso Nacional da Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 8., 2002, Recife-PE. **Anais...** Piracicaba: STAB, 2002. p.170-174.

CAVENAGHI, A.L. et al. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, v.25, n.4, p.831-837, 2007.

CORRÊA, T. M.; VELINI, E. D. Desenvolvimento de equipamento para medição da tensão superficial estática de soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23. 2002, Gramado-RS. **Resumos...** Gramado: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002. p. 686.

CORREIA, N.M. et al. Sulfentrazone efficiency on *Ipomoea hederifolia* and *Ipomoea quamoclit* as influenced by rain and sugarcane straw. **Planta Daninha**, v.31, n.1, p.165-174, 2013.

CUNHA, J.P.A.R.; ALVES G. S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Interciencia**, v.34, n.9, p.655-659, 2009.

DAO, T.H. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. **Journal of Environmental Quality**, v.20, n.1, p.203-208, 1990.

EAGLY, G.H.; DUKE, S.O. Physiology of weed seed dormancy and germination. In: DUKE, S.O. (Ed.): **Weed Physiology. I - Reproduction and Ecophysiology**. Boca Raton, Florida: CRS Press, 1985. p.27-64.

FORNANOLLI, D.A. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine. **Planta Daninha**, v.16, n.2, p.97-107, 1998.

GREEN, J.M.; BEESTMAN, G.B. Recently patented and commercialized formulation and adjuvante technology. **Crop Protection**, v.36, n.3, p.320-327, 2007.

LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v.45, n.2, p.307-320, 1997.

MACIEL, C.D.G. et al. Tensão superficial estática de misturas em tanque de glyphosate + chlorimuron-ethyl isoladas ou associadas com adjuvantes. **Planta Daninha**, v.28, n.3, p.673-685, 2010.

MATOS, A.K.A et al. Dynamics of preemergent herbicides in production systems with straw. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 15, n. 1, p. 97-106, 2016.

MICHELAZZO, M. B. **Análise de sensibilidade de seis sistemas de recolhimento do palhiço da cana-de-açúcar** (*Saccharum* spp.). 2005. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Máquinas Agrícolas) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MITSCHERLICH, E.A. Das gesetz des minimums und das gesetz des abnehmenden bodenertrages. **Landwirtsch Jahrb**, v.38, p.537-552, 1909.

REDDY, K.N.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v.45, n.2, p.307-320, 1997.

REDDY, K.N. et al. Chlorimuron ethyl sorption and desorption kinetics in soils and herbicide-disiccated cover crop residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, n.10, p.2752-2757, 1995.

REDDY, K.N. et al. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics. **Soil Science**, Madison, v.150, n.7, p.501-509, 1997.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A. Sulfentrazone sorption, and mineralization in soil from two tillage systems. **Weed Science**, v.46, n.4, p.494-500, 1998.

RODRIGUES, B.N. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone. **Planta Daninha**, v.17. n.3, p.445-453, 1999.

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

ROSSI, C.V.S. et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, v.31, n.1, p.223-230, 2013.

SELIM, H.M. et al. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal Environmental Quality**, v.32, p.1445-1454, 2003.

SHANER, D.L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SIMONI, F. et al. Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.24, n.4, p.769-778, 2006.

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

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

TONIÊTO, T.A.P.; REGITANO, J.B. Effects of straw decomposition degree on leaching and weed control efficacy of tebuthiuron and hexazinone in green sugarcane harvesting. **Planta daninha**, v.32, n.4, p. 808-815, 2014.

TONIÊTO, T.A.P. et al. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.64, n.20, p.3960-3966, 2016.

WIERENGA, P.J. et al. Tillage effects on soil temperature and thermal conductivity. In: **Annual Meeting Soil Society of Agronomy**, 30. Detroit, 1980. Proceeding. Detroit, Soil Science Society America, 1982. p.69-90.

CAPÍTULO 3

DEPOSIÇÃO DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM CONDIÇÕES DE CAMPO

RESUMO

A uniformidade de deposição dos herbicidas sobre a superfície-alvo tem relação direta com a sua eficiência no controle de plantas daninhas. A distribuição dos produtos no alvo é condicionada por diversos fatores, dentre eles, o uso de misturas de herbicidas e o período de utilização da calda após seu preparo. Para tal, o objetivo desse trabalho foi avaliar a deposição em campo dos herbicidas diuron (1750 g i.a. ha⁻¹) e sulfentrazone (875 g i.a. ha⁻¹) aplicados em mistura comercial (Stone®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) na cultura da cana-de-açúcar, em diferentes períodos após preparo de calda. O experimento de deposição foi realizado a campo em uma área comercial de plantio de cana-de-açúcar, na qual foi avaliada a deposição dos herbicidas aplicados em mistura comercial e mistura em tanque em alvos artificiais (lâminas de vidro), em diferentes períodos após preparo de calda (0 e 6 horas). Logo após as aplicações, as lâminas foram levadas ao laboratório para extração e quantificação dos herbicidas por cromatografia e espectrometria de massas (LC – MS/MS). Observou-se maior uniformidade de deposição em campo do diuron em relação ao sulfentrazone com a utilização da mistura comercial, em especial, quando a aplicação ocorreu logo após o preparo da calda. A aplicação das caldas 6 horas após o preparo resultou reduções de -3,08% e -18,64% na deposição dos herbicidas para a mistura comercial e mistura em tanque, respectivamente. A aplicação da mistura comercial com o sulfentrazone melhorou a uniformidade de deposição do diuron em relação à mistura em tanque.

Palavras-chave: aplicação de herbicidas, mistura comercial, mistura em tanque.

CHAPTER 3

DEPOSITION OF DIURON AND SULFENTRAZONE FORMULATIONS IN FIELD CONDITIONS

ABSTRACT

The uniformity of deposition of herbicide on the target surface is directly related to its efficiency in weed control. The distribution of the products on the target is conditioned by many factors, including the use of herbicide mixtures and the period of use of the spray solution after its preparation. The objective of this work was to evaluate the field deposition of diuron herbicides ($1750 \text{ g a.i. ha}^{-1}$) and sulfentrazone ($875 \text{ g a.i. ha}^{-1}$) applied in a commercial mixture (Stone®) and tank mixture (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®) in the sugarcane crop, in different periods after preparation of the spray solution. The deposition experiment was carried out in the field in a commercial area of sugarcane plantation, in which the deposition of herbicides applied in commercial mixture and tank mixture on artificial targets (glass slides) were evaluated in different periods after preparation of spray solution (0 and 6 hours). Soon after the applications, the slides were taken to the laboratory for extraction and quantification of herbicides by chromatography and mass spectrometry (LC - MS / MS). It was observed greater uniformity of field deposition of diuron in relation to sulfentrazone with the use of the commercial mixture, especially when the application occurred soon after the preparation of the spray solution. The application of the spray solution 6 hours after the preparation resulted in reductions of -3.08% and -18.64% in the deposition of the herbicides for the commercial mixture and tank mixture, respectively. The application of the commercial mixture with sulfentrazone improved the uniformity of diuron deposition in relation to the tank mixture.

Keywords: herbicides application, commercial mixture, tank mixture.

3.1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma cultura de grande importância econômica no Brasil, que fornece matéria-prima de grande flexibilidade para diversos sistemas de produção, cada um com suas particularidades.

Dentre os desafios existentes no cultivo de cana-de-açúcar, independente do sistema adotado, pode-se destacar a interferência causada pela presença de espécies de plantas daninhas nas áreas de produção agrícola, como um dos principais fatores limitantes da produtividade, podendo gerar até 80% das perdas de produção (AZANIA, 2006; ZHANG et al., 2016).

Como forma de reduzir essa problemática, o uso do controle químico de plantas daninhas em áreas de cana-de-açúcar tem elevada relevância, porém, deve-se atentar à necessidade da obtenção da máxima eficácia de controle, com alta seletividade e baixo custo, com o mínimo de consequências ambientais (SILVA et al., 2017). A eficiência do uso de herbicidas é condicionada a diversos fatores, dentre eles, às operações de pulverização, que devem possibilitar o depósito do volume correto do produto recomendado, aliadas à sua uniformidade de distribuição sobre a superfície-alvo (COSTA et al., 2008; FERREIRA et al., 2009).

Segundo Silva et al. (2017), realizar uma pulverização desuniforme é admitir a ocorrência de três situações, extremas em certos pontos; uma delas parte das plantas ou áreas tratadas receberá produto abaixo do necessário, outra que receberá produto acima do necessário, e haverá também aquelas que não receberão produto. As consequências práticas dessa desuniformidade são diversas, com riscos de fitointoxicação de culturas, controle deficiente de plantas daninhas, e até seleção de genes de resistência nas populações (VELINI et al., 2017).

Resumidamente, a deposição do produto depende da tecnologia de aplicação, dos adjuvantes e aditivos utilizados, além das condições ambientais no momento da aplicação (VELINI et al., 2015), porém, o uso de misturas de herbicidas, e o período de utilização da calda após estar pronta, podem também ser considerados fatores a mais de influência no processo.

Misturas de herbicidas são comumente realizadas em função da praticidade nas aplicações, e benefícios no espectro de ação dos produtos e econômicos para os produtores (PETTER et al., 2012), porém, os comportamentos podem ser aditivos, sinérgicos ou antagônicos (NASH, 1968). Além disso, preparar a calda em grande

volume, buscando uniformizar a aplicação nas áreas e reduzir o período de reabastecimento de pulverizadores, pode levar à necessidade do armazenamento e utilização após períodos diversos, aumentando a chance da ocorrência de problemas físicos e/ou químicos (RAMOS; DURIGAN, 1998; ANTUNIASSI, 2015).

Os herbicidas diuron e sulfentrazone são produtos amplamente utilizados na cultura da cana-de-açúcar, seja em aplicações isoladas ou em misturas, por serem seletivos à cultura e apresentarem controle eficiente de plantas daninhas mono e dicotiledôneas. O diuron (N'-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethylurea), uma fenilureia que atua nas plantas inibindo o fotossistema II, tem como principais características o caráter não-iônico, a solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C, coeficiente de partição octanol-água de 589, e pressão de vapor de 9,2 x 10⁻⁶ Pa a 25 °C e (SHANER et al., 2014).

O sulfentrazone (N'[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonanilide), pertencente ao grupo químico das aril triazolinonas, é um herbicida inibidor da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que possui caráter ácido fraco (pKa 6,56), solubilidade em água de 780 mg L⁻¹ em pH 7 a 25 °C, coeficiente de partição octanol-água de 9,8 (pH 7) e pressão de vapor de 1,30 X 10⁻⁴ Pa a 25 °C (SHANER, 2014).

Quando aplicados em mistura a solução resultante passa a ser composta por um produto de baixa solubilidade (diuron) e outro de alta solubilidade (sulfentrazone), porém, a aplicação deve ser realizada do modo mais homogêneo possível, diminuindo a ocorrência de redução ou aumento da dose de algum dos produtos. A mistura em tanque, onde os dois herbicidas comerciais são adicionados no tanque do pulverizador, pode apresentar um comportamento de deposição no solo diferenciado à uma mistura comercial, quando um produto já contém a mistura dos ingredientes ativos (CAMPLI, 2015).

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a deposição em campo dos herbicidas diuron e sulfentrazone aplicados em mistura comercial e mistura em tanque na cultura da cana-de-açúcar, em diferentes períodos após preparo de calda.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado a campo, em uma área comercial com plantio de cana-de-açúcar, localizada no município de Piracicaba-SP, no mês de maio de 2017.

Foram aplicados os herbicidas diuron e sulfentrazone, em mistura comercial (Stone SC®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®), nas doses de 1750 g i.a. ha⁻¹ e 875 g i.a. ha⁻¹, respectivamente, após diferentes períodos de preparo da calda. Os tratamentos utilizados foram: T1 – aplicação da mistura comercial logo após o preparo da calda (0h); T2 – aplicação da mistura em tanque logo após o preparo da calda (0h); T3 – aplicação da mistura comercial 6 horas após o preparo da calda; e T4 – aplicação da mistura em tanque 6 horas após o preparo da calda. O experimento foi implantado em delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições, totalizando 16 parcelas em uma área de 1 hectare.

Para a avaliação da deposição dos herbicidas na área aplicada foram utilizados como alvos artificiais, lâminas de vidro (10 x 20 cm), distribuídos aleatoriamente nas linhas e entrelinhas na superfície do solo momentos antes das aplicações, com 10 repetições para cada parcela (totalizando 40 pontos amostrais por tratamento).

As aplicações dos herbicidas foram realizadas utilizando-se um pulverizador automotriz, com barra de 12 m equipada com pontas modelo TTI110.025, espaçadas 0,25 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície dos alvos. A velocidade de deslocamento foi de 9,0 km h⁻¹, com volume de calda de 200 L ha⁻¹ e pressão de trabalho de 300 kPa, conforme procedimento padrão da unidade de produção. Durante as aplicações as condições ambientais foram monitoradas e estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições climáticas e horários das aplicações.

Tratamentos	Formulação	Períodos de preparo da calda (horas)	T (°C)	UR (%)	Vel. vento (Km h ⁻¹)	Horário
T1	Mistura comercial	0	36	18	3	11:45
T2	Mistura em tanque	0	38	19	4	14:00
T3	Mistura comercial	6	40	21	6	12:45
T4	Mistura em tanque	6	32	24	7,5	13:30

*T - temperatura; UR - umidade relativa do ar; Vel. vento - velocidade do vento.

Após cada aplicação, aguardou-se 15 minutos para garantir a secagem da calda depositada nos alvos, de modo que não houvesse escorrimento ou contaminação das amostras. Logo depois as lâminas foram acondicionadas isoladamente em recipientes plásticos com tampa para que fossem enviados para análises laboratoriais. As análises foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM) da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Botucatu (22°84'S; 48°42'W Gr.).

Para a extração e quantificação dos compostos, os alvos foram submetidos à lavagem acrescentando-se 200 mL de água deionizada a cada recipiente plásticos. Uma alíquota dessas soluções de lavagem foi submetida a filtragem em membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e, posteriormente, armazenada em frascos âmbar de 2 mL.

A determinação das concentrações dos herbicidas nas soluções foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Proeminence UFLC, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas (4500, Triple Quad, AB Sciex) híbrido triplo quadrupolo. As condições cromatográficas para a quantificação dos compostos foram otimizadas para cada modo de ionização (Tabela 12). Escolheu-se o modo de ionização da fonte (eletrospray - ESI), que permite a detecção e a separação dos compostos em uma única corrida para os modos positivo e negativo.

O tempo total de corrida para o sulfentrazone e diuron foi de 10 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 4,96 e 5,30 minutos; curva analíticas $y=8,3^{+3} x + 5,2^{+4}$ e $y=3,74^{+3} x + 4,69^{+3}$; e coeficiente de determinação $R^2= 0,9935$ e $0,9918$, respectivamente.

Tabela 12. Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos.

Coluna Analítica	C18 Synergi 2,5 µ Hydro RP 100 Å
Volume de injeção	20 µL
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = 0,5% ácido acético em água Fase B (FB) = 0,5% ácido acético em metanol
Gradiente	0 – 1 minutos = 50%FB e 50% FA
	1 – 3 minutos = 95% FB e 5%FA
	3 – 6 minutos = 95% FB e 5% FA
	6 – 8 minutos = 50%FB e 50% FA
	8 – 10 minutos = 50%FB e 50% FA
Fluxo	0,60 ml min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C

Para representar melhor a variabilidade das proporções do diuron e sulfentrazone em cada alvo, calculou-se a diferença entre a deposição (expressa como porcentagem do total aplicado) do diuron em função do sulfentrazone. Valores nulos de diferença de deposição indicam a presença dos herbicidas na mesma proporção em que foram adicionados à calda de aplicação. Os valores negativos ou positivos indicam deposição do diuron menor ou maior do que o sulfentrazone.

Para analisar a frequência dos dados foram ajustados modelos de regressão não-linear de Gompertz, desenvolvido por Gompertz (1825), seguindo procedimentos adaptados por Velini (1995):

$$F = e^{[a - e(-bc \cdot x)]}$$

O valor de F representa a frequência acumulada da deposição dos herbicidas em porcentagem. O a , b e c correspondem aos parâmetros da equação, sendo a assíntota máxima da curva representada pela expressão e^a ; o deslocamento da curva ao longo do eixo x é representado pelo módulo do parâmetro b ; e a inclinação ou concavidade da curva em relação à frequência acumulada, pelo parâmetro c .

Para melhor visualização, optou-se por apresentar a frequência não-acumulada, que corresponde à primeira derivada do modelo de acordo com a equação:

$$F = c * e^{[a-b-cx-e^{(-b-cx)}]}$$

A precisão do ajuste dos dados no modelo de Gompertz foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2) das equações. Também com base no modelo de Gompertz, foram determinadas as medidas de posição (moda, média e mediana) dos dados analisados.

As análises foram realizadas com o auxílio do programa estatístico SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, SAS Institute, version 9.1.3, Carry, North Carolina, USA), sendo os gráficos elaborados pelo Sigmaplot (SYSTAT SOFTWARE, versão 12.0, San Jose).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos após a extração dos produtos dos alvos, permitiram o ajuste de modelos de regressão não-linear de Gompertz, com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,98 para as duas formulações avaliadas e os períodos de tempo entre o preparo e aplicação da calda, sendo as estimativas dos parâmetros e as medidas de posição apresentadas na Tabela 13.

Conforme as frequências não acumuladas, que correspondem à primeira derivada do modelo de Gompertz, foi possível verificar a variabilidade de depósito do diuron em função do total de sulfentrazone depositado, em mistura comercial e mistura em tanque, quando a aplicação foi realizada logo após o preparo da calda (Figuras 11A e 11B). O pico da curva da frequência não acumulada do modelo fornece a moda, ou seja, os valores de depósito que ocorrem com maior frequência. A concavidade da curva indica a amplitude de depósito das doses nos alvos, portanto, quanto mais plana a curva, maiores serão diferenças entre os valores máximos e mínimos depositados (VELINI, 1995).

Tabela 13. Estimativas dos parâmetros e dos valores de média, moda e mediana dos modelos de Gompertz ajustados para os dados de deposição do diuron em função do sulfentrazone da mistura comercial e mistura em tanque, após diferentes períodos de preparo de calda.

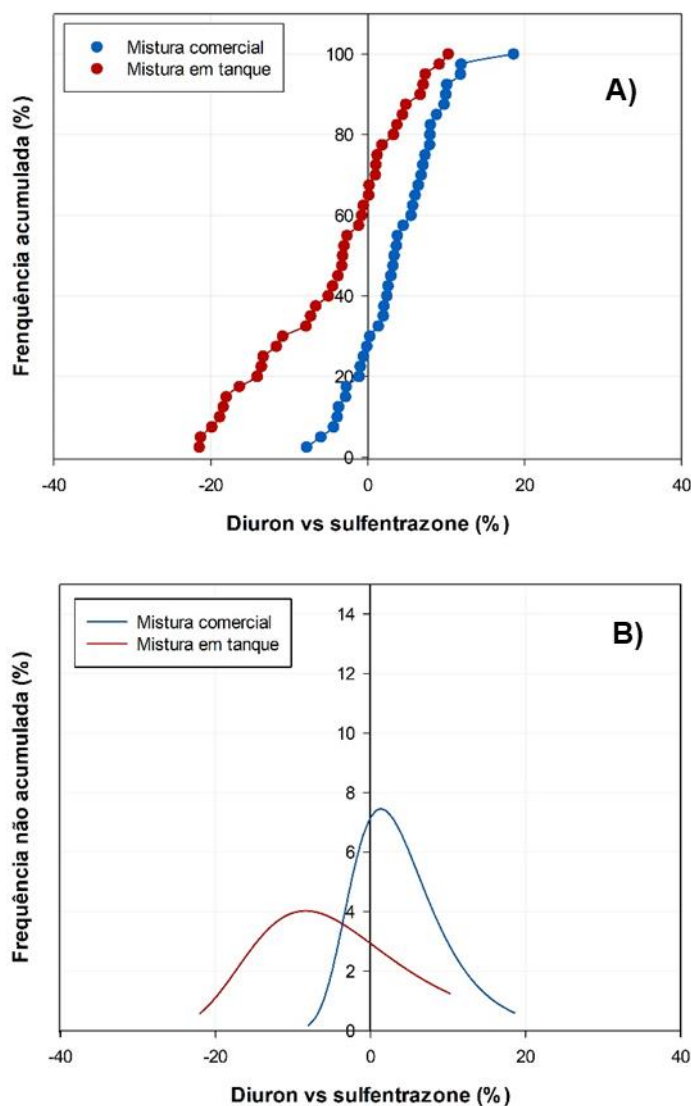
	Mistura comercial (0h)	Mistura em tanque (0 h)	Mistura comercial (6h)	Mistura em tanque (6h)
a	4,60517	4,60517	4,60517	4,60517
b	-0,2739	0,9171	0,9826	4,6832
c	0,2026	0,1094	0,3187	0,2512
Média	3,6835	-4,6500	-2,6806	-17,4236
Moda	1,3519	-8,3830	-3,0832	-18,6433
Mediana	3,1613	-5,0322	-1,9329	-17,1840
F	3747,58**	1436,58**	1506,29**	2159,61**
R ²	0,9950	0,9869	0,9879	0,9913

**Significativo pelo teste de F, à 1% de probabilidade.

As frequências não acumuladas evidenciaram a maior uniformidade de depósito do diuron aplicado em mistura comercial com o sulfentrazone. Com relação à mistura em tanque observou-se maiores diferenças entre os maiores e menores volumes depositados, evidenciando a desuniformidade na distribuição dos herbicidas, com variações na deposição desde porcentagens inferiores à 20% até superiores à 10% da dose aplicada de diuron em relação ao sulfentrazone (Figura 12B). Os valores modais indicam depósitos próximos à dose recomendada (1,35%) com a aplicação da mistura comercial logo após o preparo da calda, enquanto que para a mistura em tanque houve a deposição de porcentagens inferiores à concentração da calda de pulverização (-8,38%).

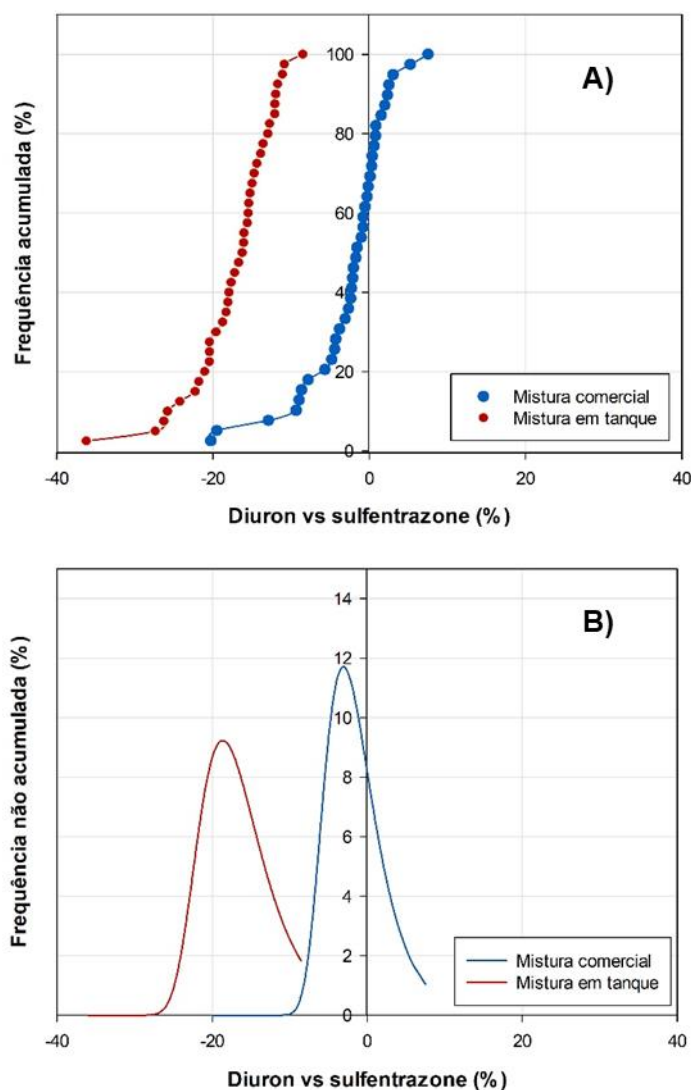
O armazenamento da calda ocasionou maior variação na deposição dos herbicidas. A aplicação do diuron em mistura em tanque com o sulfentrazone resultou na deposição de porcentagens inferiores à dose aplicada (-10%) nos alvos (Figura 12A). O maior intervalo entre o preparo da calda e aplicação também implicou no aumento da variação da porcentagem do diuron em mistura comercial com o sulfentrazone (-20 a 7,5% da dose).

Figura 11. Frequência acumulada (A) e não acumulada (B) da porcentagem de deposição do diuron em função do sulfentrazone em mistura comercial e mistura em tanque, com aplicação da calda logo após o preparo.



Na figura 12B ficam evidentes as diferenças de deposição do diuron em relação ao sulfentrazone, entre as formulações testadas. Verificou-se melhor uniformidade de deposição dos herbicidas com a aplicação da mistura comercial, mesmo havendo a redução na dose depositada (-3,08%), Tabela 13. Todavia, o armazenamento da calda conferiu grande desuniformidade e o decréscimo considerável no depósito de diuron em relação ao sulfentrazone (-18,64%) após a aplicação da mistura em tanque.

Figura 12. Frequência acumulada (A) e não acumulada (B) da porcentagem de deposição do diuron em função do sulfentrazone em mistura comercial e mistura em tanque, com aplicação da calda 6 horas após o preparo.



Para outros herbicidas Ramos e Durigan (1998) que não observaram influência do armazenamento de caldas, por até 30 dias, na eficácia de formulações comerciais de glyphosate e misturas de glyphosate + 2,4-D, MSMA e paraquat. Em trabalho semelhante, formulações comerciais de diuron e ametryn foram armazenados pelo mesmo período, sem que houvesse interferências na eficiência no controle de plantas daninhas pelos herbicidas (RAMOS; DURIGAN,1999).

Santos et al. (2017) verificaram redução significativa no controle de *Digitaria insularis* após o armazenamento de caldas da mistura de clomazone e ametryn, mesmo com a adição de adjuvantes. Os autores relacionaram a redução na eficiência do produto à falta de agitação da calda após o período armazenamento. Segundo

Antuniassi (2015), quando a calda pronta é armazenada durante vários dias antes da aplicação, há a possibilidade de problemas físicos e/ou químicos na solução.

As diferenças entre as propriedades físico-químicas dos herbicidas diuron e sulfentrazone, podem ter influenciado as variações na deposição dos herbicidas nos alvos, promovendo diferenças significativas no comportamento da mistura comercial em relação à mistura em tanque. Segundo Mota (2015), as misturas de herbicidas podem resultar em alterações nas características físicas da calda, que podem impactar diretamente a qualidade da aplicação e a formação do espectro de gotas, em especial das misturas em tanque.

As interações que ocorrem entre as propriedades físico-químicas dos herbicidas e seus inertes em uma mistura, podem ocasionar dificuldades na solubilização dos produtos e, em alguns casos levam à formação de precipitados devido à incompatibilidade física entre os herbicidas (PETTER et al., 2012; GAZZIERO, 2015). Além disso, as diferenças na solubilidade das moléculas e na homogeneidade de partículas podem contribuir para a menor estabilidade em calda e maior desuniformidade na deposição dos produtos.

Considerando a baixa solubilidade e a maior densidade do diuron (42 mg L^{-1} e $1,48 \text{ g mL}^{-1}$) em relação ao sulfentrazone (780 mg L^{-1} e $0,53 \text{ g mL}^{-1}$), com a mistura desses herbicidas grande parte do sulfentrazone estará solubilizado, enquanto o diuron estará predominantemente suspenso. Logo, quanto menor a eficiência na homogeneização das caldas, maior a possibilidade de subdosagem ou superdosagem, o que pode refletir em falhas no controle de plantas daninhas ou eventuais danos às culturas de interesse (MICHELI, 2014).

Segundo Souza et al. (2007), variações de doses pontuais na deposição dos herbicidas, tem grande relevância na determinação do nível de eficácia de herbicidas aplicados, visto que as irregularidades dos depósitos podem levar ao aumento na dose aplicada, para que sejam alcançados bons níveis de eficiência dos herbicidas.

Outro aspecto importante relacionado à aplicação de defensivos agrícolas são as perdas ocasionadas pela deriva, sendo considerado um dos maiores problemas relacionado ao uso desses produtos. Durante a aplicação parte da quantidade total de um produto pode ser desviada para fora da área alvo pela ação do vento, por evaporação ou por escorrimento do produto ao atingir a superfície alvo (MATUO, 1990; MILLER 2004; ANTUNIASSI, 2009). Desse modo, as perdas por deriva têm reflexos imediatos relacionados à menor deposição do produto nos alvos, diminuindo

ou eliminando completamente a eficiência do herbicida. Além de aumentar riscos de contaminação ambiental e fitointoxicação de culturas em áreas adjacentes.

As perdas por deriva e, conseqüentemente, os níveis de deposição dos herbicidas nos alvos podem ser afetados pelas técnicas e métodos de aplicação (regulagem do pulverizador, pontas, tamanho de gota, etc.), pelas condições ambientais no momento da aplicação (temperatura, velocidade do vento e umidade relativa), pelas características do alvo, seja planta, solo ou palha (MILLER; BUTLER ELLIS; 2000; ARVIDSSON et al., 2011).

Contudo, a qualidade de deposição e eficácia dos produtos dependem fortemente das características da molécula e dos outros constituintes da formulação (inertes), embora não faça parte da composição do ingrediente ativo (CUNHA; ALVES, 2009). Em muitos casos a adição de adjuvantes à calda ou a presença deles na formulação dos produtos pode modificar as características da calda, melhorando a qualidade de distribuição dos produtos (CARBONARI et al., 2005; MOREIRA JUNIOR; ANTUNIASSI, 2010; MACIEL et al., 2013; COSTA et al., 2014).

Portanto, a utilização de formulações com boa homogeneidade de partículas e melhor estabilidade de calda, pode minimizar a ocorrência de segregação das moléculas que compõe a mistura e, contribuir para a melhor distribuição do produto na superfície alvo.

3.4 CONCLUSÕES

A aplicação da mistura comercial com o sulfentrazone melhorou a uniformidade de deposição do diuron em relação à mistura em tanque.

O armazenamento da calda ocasionou maior variação nos depósitos dos herbicidas para duas formulações testadas. Quando aplicados na mistura em tanque houve decréscimo na deposição do diuron em relação ao sulfentrazone, comparado à aplicação da mistura comercial.

REFERÊNCIAS

- ANTUNIASSI, U. R. Conceitos básicos da tecnologia de aplicação de defensivos na cultura da soja. **Boletim de Pesquisa de Soja** 2009, Rondonópolis, n.13, p.299-315, 2009.
- ANTUNIASSI, U.R. Tecnologia de Aplicação: Tecnologia Dentro do Tanque. Revista **Plantio Direto**, Botucatu p.16 - 24, 2015.
- ARVIDSSON, T.; BERGSTRÖM, L.; KREUGER, J. Spray drift as influenced by meteorological and technical factors. **Pest management science**, v.67, n.5, p.586-598, 2011.
- AZANIA, C.A.M. et al. Desenvolvimento da tiririca (*Cyperus rotundus*) influenciado pela presença e ausência de palha de cana-de-açúcar e herbicidas. **Planta Daninha**, v.24, n.1, p.29-35, 2006.
- CAMPLI, C.M. **Espalhamento e tempo de evaporação de gotas pulverizadas em folhas de tomateiro sob condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar**. 2015. 87f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual do Norte do Paraná - UENP, Bandeirantes, 2015.
- CARBONARI, C. A. et al. Efeito de surfactantes e pontas de pulverização na deposição de calda de pulverização em plantas de grama-seda. **Planta Daninha**, v.23, n.4, p.725-729, 2005.
- COSTA, N.V. et al. Efeito de pontas de pulverização na deposição e na dessecação em plantas de *Brachiaria brizantha*. **Planta daninha**, v.26, n.4, p.923-933, 2008.
- COSTA, A.G.F. et al. Adjuvantes na deriva de 2,4-D + glyphosate em condições de campo. **Ciência Rural**, v.44, n.3, p.387-392, 2014.
- CUNHA, J P.A.R.; ALVES, G.S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Interciência**, v.34, n.9, p.655-659, 2009.

FERREIRA, M.C. et al. Distribuição da calda herbicida por pontas de pulverização agrícola utilizadas em áreas de reflorestamento com eucalipto. **Engenharia Agrícola**, v.29, n.2, p.267-276, 2009.

GAZZIERO, D.L.P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**, v.33, n.1, p.83-92, 2015.

GOMPERTZ, B. On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, v. 115, p. 513-583, 1825.

MACIEL, C.D.G. et al. Eficiência e deposição da aplicação de paraquat com adjuvantes e ângulo de inclinação das pontas sobre capim-colchão, falsa-serralha e caruru. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.12, n.1, p.87-93, 2013.

MATUO, T. **Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 139 p.

MICHELI, G. B. **Avaliação da deposição e da agitação de calda em reservatórios de pulverizadores agrícolas utilizando uma análise numérica (CFD)**. 57f., 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2014.

MILLER, P. C. H.; BUTLER ELLIS, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. **Crop Protection**, v.19, p.609-615, 2000.

MILLER, P.C.H. Reducing the risk of drift from boom sprayers. In: RAETANO, C. G.; ANTUNIASSI, U. R. **Qualidade em tecnologia de aplicação**. Botucatu: FEPAF, 2004. p. 110-124.

MOTA, A.A.B. **Avaliação da deposição e da agitação de calda em reservatórios de pulverizadores agrícolas utilizando uma análise numérica (CFD)**. 56f., 2015.

Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2015.

MOREIRA JUNIOR, O.; ANTUNIASSI, U.R. Construção e validação de um túnel de vento para ensaios da estimativa da deriva em pulverizações agrícolas. **Energia na Agricultura**, v.25, n.3, p.118-136, 2010.

NASH, R.G. Synergistic phytotoxicities of herbicide-insecticide combination in soil. **Weed Science**, v. 16, p. 74-77, 1968

PETTER, F.A. et al. Incompatibilidade física de misturas entre herbicidas e inseticidas. **Planta Daninha**, v.30, n.2, p.449-457, 2012.

RAMOS, H.H.; DURIGAN, J.C. Efeito do armazenamento da calda na eficácia de herbicidas aplicados em: I. pós-emergência. **Planta Daninha**, v.16, n.2, p.175-185, 1998.

RAMOS, H.H.; DURIGAN, J.C. Efeito do armazenamento da calda na eficácia de herbicidas aplicados em pré-emergência (Parte II). **Planta Daninha**, v.17, n.1, p.21-30, 1999.

SANTOS, C.A.M.; SANTOS, R.T.S.; GRIESANG, F.; SOARES, M.B.B.; VECHIA, J.F.D.; FERREIRA, M.C. Armazenamento da calda associada a adjuvante afete no controle de *Digitaria insularis* resistente a glifosato. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS, 8, Campinas/SP. **Anais...** Campinas, SP: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, p. 295-298, 2017.

SHANER, D.L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SILVA, I.P.F. et al. Manejo de Plantas Daninhas. In: PUTTI, F.F.; SILVA, A.L.C.; GABRIEL FILHO, L.R.A. (Org.). **Tecnologias em agricultura sustentável**. 1ed. Tupã: ANAP, p.185-210. 2017.

SOUZA, R.T. et al. Aspectos metodológicos para análise de depósitos de pulverizações pela determinação dos depósitos pontuais. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.195-207, 2007.

VELINI, E.D. **Estudos e desenvolvimento de métodos experimentais e amostrais adaptados à matologia**. 1995. 250f. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 1995.

VELINI, E.D. et al. Inovações no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: BALDIN, E.L.; KRONKA, A.Z.; FUJIHARA, R.T. (Org.). **Proteção Vegetal**. 1.ed. Botucatu: FEPAF, p.51-70. 2015.

VELINI, E.D. et al. Variations in Pesticide Doses under Field Conditions. In: DUKE, S.O.; KUDSK, P.; SOLOMON, K. (Ed.): Pesticide Dose: **Effects on environment and target and non-target organisms**. 1.ed. Oxford: American Chemical Society, p. 47-60. 2017.

ZHANG, S.Z. et al. Interference os allelopathic wheat with different weeds. **Pest Management Science**. v.72, p.172-178, 2016.

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO DE FORMULAÇÕES DE DIURON E SULFENTRAZONE EM VARIEDADES DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

A expansão no uso de misturas, em especial quando se trata de aplicação em pós-emergência, requer o conhecimento a respeito das interações dos produtos, visando maximizar a eficiência e minimizar as injúrias às culturas. Desse modo, esse trabalho teve como objetivo avaliar a dinâmica de absorção e a taxa de transporte de elétrons em plantas de cana-de-açúcar após a aplicação dos herbicidas diuron e sulfentrazone, em mistura comercial e mistura em tanque. Foram avaliados os teores internos e externos dos herbicidas, bem como, a taxa de transporte de elétrons em variedades de cana-de-açúcar (RB928064 e a RB855453) após a aplicação de diuron (1750 g i.a. ha⁻¹) e sulfentrazone (875 g i.a. ha⁻¹) em mistura comercial (Stone®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®). A análise de absorção foi realizada com a coleta, lavagem e maceração das folhas das plantas, 24h após a aplicação. As soluções de lavagem foram analisadas para a determinação dos teores externos, enquanto o material macerado foi submetido a extração com solução metanol:água para a quantificação dos teores internos, ambas realizadas por cromatografia e espectrometria de massas (LC-MS/MS). O monitoramento do fluxo de transporte de elétrons (ETR) foi realizado nos períodos de 0; 1; 5; 24; 30; 54; 78 e 168 horas após aplicação (HAA), por fluorescência da clorofila *a* em folhas totalmente expandidas. Verificou-se diferenças nos teores internos dos herbicidas pelas variedades RB928064 e a RB855453, sendo que a aplicação da mistura comercial favoreceu a absorção do diuron e sulfentrazone pelas plantas. Com relação à taxa de transporte de elétrons, foram observadas reduções no ETR após a aplicação das duas formulações, sendo esse efeito não relacionado à sintomas visuais de fitointoxicação.

Palavras-chave: absorção, fotossíntese, mistura comercial, mistura em tanque.

CHAPTER 4

BEHAVIOR OF DIURON AND SULFENTRAZONE FORMULATIONS IN VARIETIES OF SUGAR CANE

ABSTRACT

The expansion in the use of mixtures, especially when it deal with post-emergence application, requires knowledge about products interactions in order to maximize efficiency and minimize crop injuries. Thus, the objective of this work was to evaluate the dynamics of absorption and rate of electron transport in sugarcane plants after the application of diuron and sulfentrazone herbicides in commercial mixture and tank mixture. The internal and external contents of the herbicides were evaluated, as well as the rate of electron transport in sugarcane varieties (RB928064 and RB855453) after the application of diuron (1750 g a.i. ha⁻¹) and sulfentrazone (875 g a.i. ha⁻¹) in commercial mixture (Stone®) and tank mixture (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®). The absorption analysis was carried out with the collection, washing and maceration of the plants leaves, 24 hours after the application. The washing solutions were analyzed for the determination of the external contents, while the macerated material was extracted with methanol: water solution for the quantification of internal contents, both performed by chromatography and mass spectrometry (LC-MS / MS). The electron transport flux (ETR) monitoring was carried out in the periods of 0; 1; 5; 24; 30; 54; 78 and 168 hours after application (HAA), by chlorophyll a fluorescence in fully expanded leaves. It was verified differences in the internal contents of the herbicides by the varieties RB928064 and RB855453, and the application of the commercial mixture favored the absorption of the diuron and sulfentrazone by the plants. Regarding the electron transport rate, were observed reductions in the ETR after the application of the two formulations, and this effect was not related to the visual symptoms of phytointoxication.

Keywords: absorption, photosynthesis, commercial mixture, tank mixture.

4.1 INTRODUÇÃO

A maioria dos herbicidas recomendados para o controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar são aplicados em pré-emergência ou pós-emergência inicial, geralmente, apresentam alta mobilidade e efeito residual prolongado nos solos (PEÑAHERRERA-COLINA et al., 2005; BLANCO et al., 2010).

No Brasil, há 508 herbicidas registrados para uso nesta cultura de acordo com o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários, dentre os mais utilizados encontram-se o diuron e o sulfentrazone com 42 e 10 formulações registradas, respectivamente (BRASIL, 2018). Esses herbicidas são amplamente utilizados (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011), e possuem como mecanismo de ação a inibição do fotossistema II e da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX, EC 1.3.3.4), diuron e sulfentrazone, respectivamente.

Os inibidores do fotossistema II interferem na eficiência fotossintética das plantas, ligando-se à proteína D1, considerada o sítio de ligação da quinona b (Qb), nas membranas dos tilacoides dos cloroplastos. Com essa ligação ocorre o bloqueio do transporte de elétrons de Qa para Qb, interrompendo a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH₂, essenciais para o crescimento das plantas (BREITENBACH et al., 2001).

O herbicida diuron (N'-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethylurea), um dos produtos com ação inibitória do fotossistema II registrados para uso em cana-de-açúcar, pertence ao grupo das fenilureias, é uma molécula não-ionizável, que apresenta baixa solubilidade em água (42 mg L⁻¹ a 25 °C); moderado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} de 589); e elevado coeficiente de adsorção normalizado para carbono orgânico (K_{oc} de 480 mL g⁻¹), sendo fortemente adsorvido à fração orgânica e argila do solo (SHANER, 2014). É seletivo à cultura, recomendado para aplicação em pré-plantio ou pós-emergência inicial, para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas.

O diuron é amplamente utilizado na cana-de-açúcar, e quando associado ao herbicida sulfentrazone, torna-se uma ferramenta para o controle de um amplo espectro de espécies de plantas daninhas, reduzindo o número de operações e custos de produção, e evitando o uso de uma única molécula em diversas aplicações.

O herbicida sulfentrazone (N'[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl]methanesulfonanilide), que atua inibindo a

enzima protoporfirinogênio oxidase pertence ao grupo químico das aril triazolinonas, é considerado um ácido fraco (pK_a 6,56), com baixo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} de 9,8 em pH 7), e alta solubilidade em água conforme o aumento do pH, sendo de 110 mg L⁻¹ em pH 6; 780 mg L⁻¹ em pH 7; e 1600 mg L⁻¹ em pH 7,5 (SHANER, 2014). No solo o sulfentrazone apresenta mobilidade e persistência elevadas (meia-vida de 121 a 302 dias em condições de campo), com baixa capacidade de sorção [K_d < 1,0 mL g⁻¹ e K_{oc} de 43 mL g⁻¹] (SHANER, 2014).

Assim como o diuron, é um produto seletivo à cana-de-açúcar, sendo recomendado no controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas em pré-plantio e pós emergência inicial das plantas daninhas e da cultura. Atua nas plantas inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), gerando o acúmulo de protoporfirinogênio IX, e formando o oxigênio singlete, responsável pela peroxidação de membranas e inibindo também a produção de clorofila (SCALLA et al., 1990; DUKE et al., 1991).

A expansão no uso de misturas, em especial quando se trata de aplicações em pós-emergência, requer grande cuidado e conhecimento a respeito das interações entre os produtos, visando o controle de plantas daninhas e minimizando as injúrias às culturas (SILVA et al., 2007). O uso de misturas em tanque de herbicidas é uma prática comum, porém tema de discussões quanto à regulamentação no Brasil, sendo as misturas comerciais uma opção para se utilizar de todos os benefícios dessas associações, com a vantagem de ser regulamentada.

Existem no mercado inúmeras variedades de cana-de-açúcar, devido ao intenso trabalho de melhoramento realizado por diversas empresas e instituições, visando a melhoria quantitativa e qualitativa, seja de produtividade, de tolerância a estresses, de adaptação à colheita mecanizada ou resistência à pragas e doenças (ROSSETTO, 2008).

Segundo Velini et al. (2000) a renovação e introdução de variedades de cana-de-açúcar nos sistemas produtivos torna avaliações quanto à sensibilidade e resposta a herbicidas constantemente necessárias, sendo essas informações ainda mais relevantes levando-se em consideração que essa dinâmica ocorre também quanto a moléculas, produtos e suas associações.

Desse modo, esse trabalho teve como objetivo avaliar a dinâmica de absorção e a taxa de transporte de elétrons em plantas de cana-de-açúcar após a aplicação dos herbicidas diuron e sulfentrazone, em mistura comercial e mistura em tanque.

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de absorção foliar de formulações de diuron e sulfentrazone em variedades de cana-de-açúcar foi conduzido no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM) da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Botucatu (22°84'S; 48°42'W Gr.).

Para tal, foi realizado um experimento em esquema fatorial 2 x 2, sendo o primeiro fator as formulações dos herbicidas diuron e sulfentrazone (mistura comercial e mistura em tanque), e o segundo fator as variedades de cana-de-açúcar (RB928064 e a RB855453), com quatro repetições, totalizando 24 parcelas. O experimento foi instalado em delineamento inteiramente ao acaso e conduzido em casa de vegetação.

As doses aplicadas dos herbicidas foram de 1750 g i.a. ha⁻¹ de diuron e 875 g i.a. ha⁻¹ de sulfentrazone, em mistura comercial (Stone SC®) e mistura em tanque (Herburon 500 BR® + Boral 500 SC®). As variedades de cana analisadas foram a RB928064 e a RB855453, caracterizadas como sendo precoces, adequada à colheita mecanizada, com porte ereto, com resistência às principais doenças da cultura, e de alta produtividade agroindustrial (DAROS, 2015).

As unidades experimentais corresponderam a vasos plásticos com capacidade de 1,7 L de volume, preenchidos com 0,5 kg de substrato comercial, nos quais foram plantadas as mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar.

Aos 30 dias após o plantio os tratamentos foram aplicados, utilizando-se um pulverizador estacionário instalado em ambiente fechado, provido com barra de pulverização com quatro pontas de pulverização XR110.02VS, espaçadas 0,5m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície dos alvos. O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h⁻¹, com volume de calda de 200 L ha⁻¹ e pressão constante de 150 kPa pressurizado por ar comprimido (Figura 13). As condições no momento da aplicação foram monitoradas, e a temperatura encontrava-se em 23°C com umidade relativa do ar de 58%.

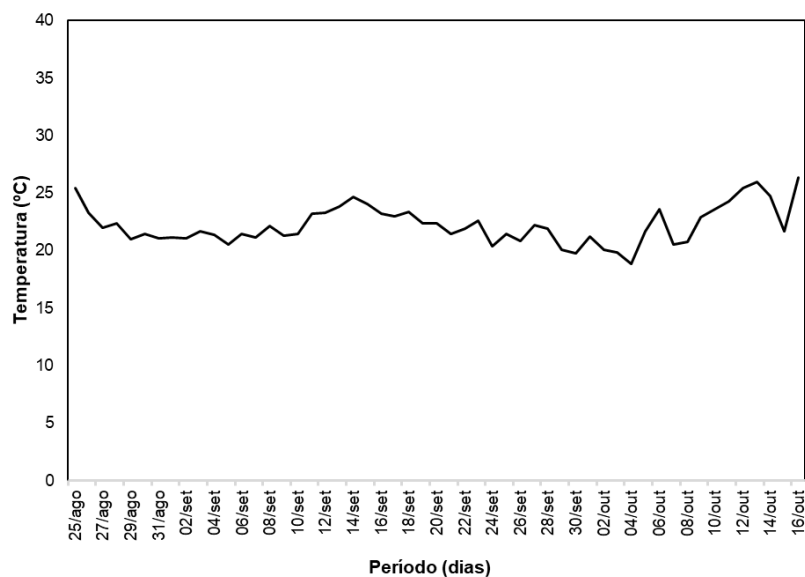
Figura 13. Aplicação dos tratamentos em pulverizador estacionário.



Após a aplicação dos tratamentos as parcelas experimentais retornaram para a casa de vegetação e realizou-se as análises de absorção de diuron e sulfentrazone, e da taxa de transporte de elétrons (ETR) ao longo do tempo, detalhadas a seguir.

Durante a condução do experimento a temperatura da casa de vegetação foi monitorada, sendo registrada temperatura média de 22,2°C, máxima de 26,3°C e mínima de 18,8°C, conforme Figura 14.

Figura 14. Temperatura na casa de vegetação durante o período de realização do experimento.



4.2.1 Absorção dos herbicidas diuron e sulfentrazone

A determinação dos teores dos herbicidas diuron e sulfentrazone externos e internos às plantas de cana-de-açúcar, foi realizada com a coleta das folhas de cada unidade experimental, 24h após a aplicação dos tratamentos. Após coletado o material vegetal foi pesado e submetido a três lavagens com 50 mL de água deionizada. A solução resultante dessas lavagens (150 mL) foi homogeneizada e uma alíquota de 10 mL armazenada, para posterior quantificação dos teores dos herbicidas que se apresentavam externamente aos tecidos vegetais (teor externo ou não absorvido). Na sequência, o material vegetal lavado foi armazenado em freezer a -80 °C

Para a determinação do teor externo dos herbicidas, 3 mL da solução de lavagem foi submetida a filtragem em membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e acondicionadas em frascos tipo âmbar para realização das análises cromatográficas.

Para a determinação do teor interno dos herbicidas, o material vegetal armazenado foi moído mediante maceração manual com o auxílio de nitrogênio líquido, e, após pesagem de 0,2 g do macerado em tubos falcon de 15mL, adicionou-se 10 mL da solução extratora, metanol:água (80:20 v v⁻¹). Na sequência as amostras foram submetidas à sonicação por 30 minutos, e centrifugação a 3200 g durante 5 minutos a 15°C (centrífuga Hettich Zentrifugen), para decantação dos fragmentos vegetais. O sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e armazenado em frascos tipo âmbar para posterior análise cromatográfica. Convencionou-se como internos os teores presentes nas folhas após a lavagem (teor interno ou absorvido).

A determinação das concentrações dos herbicidas nas soluções foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Proeminence UFLC, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas (4500, Triple Quad, AB Sciex) híbrido triplo quadrupolo. As condições cromatográficas para a quantificação dos compostos foram otimizadas para cada modo de ionização (Tabela 14). Escolheu-se o modo de ionização da fonte (eletrospray - ESI), que permite a detecção e a separação dos compostos em uma única corrida para os modos positivo e negativo.

Tabela 14. Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos.

Coluna Analítica	C18 Synergi 2,5 µ Hydro RP 100 Å
Volume de injeção	20 µL
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = 0,5% ácido acético em água Fase B (FB) = 0,5% ácido acético em metanol
Gradiente	0 – 1 minutos = 50%FB e 50% FA
	1 – 3 minutos = 95% FB e 5%FA
	3 – 6 minutos = 95% FB e 5% FA
	6 – 8 minutos = 50%FB e 50% FA
	8 – 10 minutos = 50%FB e 50% FA
Fluxo	0,60 ml min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C

O tempo total de corrida para o sulfentrazone e diuron foi de 10 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 4,96 e 5,30 minutos; curva analíticas $y=8,3^{+3} x + 5,2^{+4}$ e $y=3,74^{+3} x + 4,69^{+3}$; e coeficiente de determinação $R^2= 0,9935$ e $0,9918$, respectivamente.

4.2.2 Determinação da taxa de transporte de elétrons (ETR)

O monitoramento do fluxo de transporte de elétrons (ETR) do fotossistema II (FSII) foi realizado nos períodos de 0; 1; 5; 24; 30; 54; 78 e 168 horas após aplicação (HAA), por fluorescência da clorofila *a* em quatro folhas totalmente expandidas das plantas de cana-de-açúcar. Para tal, utilizou-se um fluorômetro modulado portátil (Multi-Mode Chlorophyll Fluorometer OS5p – Opti-Science) operado no protocolo Yield, otimizado para quantificação da fluorescência da clorofila na condição de fotossíntese adaptada à luz, com registro do rendimento quântico efetivo do FSII (Y), que representa a fase fotoquímica da fotossíntese. Esse parâmetro é usado para calcular a ETR em µMols de elétrons, conforme:

$$ETR (m^{-2}s^{-1}) = (Y). (PAR). (0,84). (0,5)$$

sendo o Y a produção de quantum do PSII; PAR as medidas da radiação fotossinteticamente ativa; 0,84 o coeficiente de absorção da folha; e 0,5 a fração de luz absorvida pelo complexo antena do PSII, conforme descrito por Araldi et al. (2011) e Tropaldi et al. (2015). Os valores da ETR foram expressos em porcentagem do valor médio da ETR da testemunha.

4.2.3 Análise estatística

Os dados referentes às concentrações dos herbicidas externo, interno e o total (obtido pela soma dos teores externo e interno) foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Os resultados do monitoramento da ETR foram convertidos em porcentagem de redução em relação à testemunha e ajustados modelos de regressão não-linear de Mitscherlich, desenvolvido por Mitscherlich (1909). Optou-se por apresentar os resultados em porcentagem em relação à testemunha com a equação:

$$y = 100 - (a[1 - 10^{(-c(X+b))}])$$

sendo a , b e c os parâmetros da equação. O parâmetro a corresponde à assíntota máxima da curva, o deslocamento lateral da curva é correspondente ao parâmetro b , e a concavidade ao parâmetro c . O valor de y indica a ETR em porcentagem da testemunha e x sugere a período necessário para a redução da ETR (horas após a aplicação).

As análises foram realizadas com o auxílio do programa estatístico SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, SAS Institute, version 9.1.3, Carry, North Carolina, USA), sendo os gráficos elaborados pelo Sigmaplot (SYSTAT SOFTWARE, versão 12.0, San Jose).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observadas diferenças entre as formulações aplicadas e as variedades nos teores absorvidos pelas plantas e nos teores totais, e não houve interação entre os fatores em nenhuma das análises (Tabela 15). O teor externo, considerado como parte do produto aplicado que permaneceu na superfície foliar, e que por

consequência não foi absorvido, não diferiu entre as formulações estudadas e nem entre as variedades, não havendo interação entre os fatores. Os teores internos apresentaram diferenças significativas entre as formulações utilizadas apenas pela variedade RB855453, nesta foi observada maior absorção do diuron com a aplicação da mistura comercial comparada à mistura em tanque.

Quanto ao teor total, referente ao produto depositado nas folhas, a mistura comercial apresentou superioridade à mistura em tanque, fato que pode ter influenciado diretamente a maior absorção do diuron, pela variedade RB855453. A absorção do herbicida pelas plantas não foram implicou no aparecimento de sintomas visuais de fitointoxicação nas folhas de cana-de-açúcar. Isso se deve ao fato do diuron ser um herbicida seletivo, recomendado para aplicação em pós-emergência na cana-de-açúcar (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

Tabela 15. Teores do herbicida diuron em plantas de duas variedades de cana-de-açúcar, 24 horas após a aplicação de mistura comercial e em tanque com o sulfentrazone.

Teor ^a	Produto	RB928064	RB855453
Externo	Mistura comercial	76,27 Aa	68,18 Aa
	Mistura em tanque	69,40 Aa	79,84 Aa
	F Produto	0,118	
	F Variedade	0,028	
	F Produto * Variedade	1,770	
	CV (%)	23,23	
Interno	Mistura comercial	55,97 Ab	93,16 Aa
	Mistura em tanque	35,26 Aa	48,30 Ba
	F Produto	9,730*	
	F Variedade	5,710*	
	F Produto * Variedade	1,318	
	CV (%)	44,26	
Total	Mistura comercial	132,24 Ab	161,34 Aa
	Mistura em tanque	104,66 Ba	128,14 Ba
	F Produto	12,873*	
	F Variedade	9,633*	
	F Produto * Variedade	0,110	
	CV (%)	15,77	

^aOs teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa fresca.

*As médias seguidas de uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os teores do herbicida sulfentrazone não demonstraram diferenças significativas entre os tratamentos nas quantificações do produto externo às folhas e o total depositado. Assim como para o diuron, o teor interno de sulfentrazone foi superior quando utilizada a mistura comercial dos herbicidas, sendo também diferente entre as variedades estudadas, com 45% mais sulfentrazone interno nas plantas da RB855453 em comparação à RB928064 (Tabela 16).

Tabela 16. Teores de sulfentrazone em plantas de duas variedades de cana-de-açúcar, 24 horas após a aplicação de mistura comercial e em tanque com o diuron.

Teor ^a	Produto	RB928064	RB855453
Externo	Mistura comercial	65,68 Aa	59,83 Aa
	Mistura em tanque	64,02 Aa	70,34 Aa
	F Produto		0,598
	F Variedade		0,002
	F Produto * Variedade		1,131
	CV (%)		21,58
Interno	Mistura comercial	8,44 Ab	15,46 Aa
	Mistura em tanque	3,24 Aa	5,55 Ba
	F Produto		13,388*
	F Variedade		5,102*
	F Produto * Variedade		1,302
	CV (%)		61,94
Total	Mistura comercial	74,11 Aa	75,29 Aa
	Mistura em tanque	67,25 Aa	75,89 Aa
	F Produto		0,396
	F Variedade		0,971
	F Produto * Variedade		0,560
	CV (%)		16,68

^aOs teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa fresca.

*As médias seguidas de uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As características morfológicas da planta podem influenciar diretamente a quantidade de herbicida que é depositado. Em plantas daninhas, Silva et al. (2007) relacionaram a variação na deposição de herbicidas à aspectos morfológicos relacionados ao estágio de desenvolvimento, forma e área do limbo foliar, ângulo ou orientação das folhas em relação ao jato de pulverização, além de estruturas especializadas, como os tricomas.

Rolim e Christoffoleti (1982) relataram a ocorrência de distintas características morfológicas e fisiológicas entre cultivares de cana-de-açúcar, podendo assim gerar respostas diferenciadas quanto ao comportamento em relação à herbicidas. Variedades diferentes podem ter respostas diferentes, apesar dos herbicidas diuron e sulfentrazone serem recomendados para aplicação em pós-plantio, variedades de cana podem ser bastante afetadas negativamente, principalmente pelo sulfentrazone.

As variedades de cana-de-açúcar podem apresentar comportamento diferenciado quando expostas a um mesmo herbicidas, e por consequência, são frequentes os problemas de fitointoxicação, podendo em algumas situações comprometer a produtividade do canavial (PROCÓPIO et al., 2004). Desse modo, as diferenças na absorção observadas podem estar relacionadas tanto com as características das plantas, quanto com a formulação utilizada.

Como citado anteriormente, o herbicida diuron atua nas plantas inibindo o fotossistema II, e ao interagir com seu sítio de ação, promove o bloqueio do fluxo de elétrons, reduzindo por consequência a taxa de transferência de elétrons (ETR) (BAKER, 2008; PEREZ-JONES et al., 2009). Desse modo, monitorar a ETR em plantas pode fazer com que a intoxicação por um herbicida seja identificada rapidamente, mesmo que esses efeitos não se apresentem visualmente.

O monitoramento da ETR nas duas variedades de cana-de-açúcar foi realizado em períodos de até 168 horas após a aplicação das misturas comercial e em tanque, e permitiu identificar o efeito dos tratamentos.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as diferenças entre os tratamentos e períodos após a aplicação, analisadas pelo teste F. As variedades apresentaram o mesmo comportamento, havendo diferença entre os períodos, demonstrando a redução na taxa de transporte de elétrons, e sem resposta quanto à mistura aplicada (Tabela 17).

Tabela 17. Análise de variância da taxa de transporte de elétrons em função do tipo de mistura dos herbicidas diuron e sulfentrazone aplicada em diferentes variedades de cana-de-açúcar, e dos diferentes períodos de avaliação.

Variedade	Produto	Valor
RB928064	F Produto	1,137
	F Período	79,802**
	F Produto * Período	0,729
	CV (%)	27,29
RB855453	F Produto	6,596
	F Período	74,734**
	F Produto * Período	1,678
	CV (%)	26,52

** Significativo pelo teste de F a $p \leq 0,01$.

Foram também ajustados modelos de regressão não-linear de Mitscherlich, sendo as estimativas dos parâmetros e o coeficiente de determinação das equações apresentados na Tabela 18.

A Figura 15 demonstra os modelos de regressão entre os valores de ETR e os períodos de avaliação para a variedade RB928064, e evidencia a rápida redução, logo nas primeiras horas após a aplicação. Em aproximadamente 4 HAA os valores obtidos demonstraram a redução de cerca de 20%, alcançando níveis próximos a 40% em relação à testemunha a partir de 60 HAA. Não foram identificadas diferenças significativas entre as duas formulações estudadas.

Tabela 18. Estimativa dos parâmetros dos modelos de Mitscherlich ajustados para a correlação entre a taxa de ETR (porcentagem em relação à testemunha), e o período de avaliação após a aplicação dos herbicidas diuron e sulfentrazone em mistura comercial e mistura em tanque, em plantas de cana-de-açúcar.

Estimativa dos parâmetros	RB928064		RB855453	
	Mistura comercial	Mistura em tanque	Mistura comercial	Mistura em tanque
a	56,7085	55,8789	57,2823	54,0613
b	0	0,4671	0,0920	2,9006
c	0,0481	0,0331	0,0463	0,0250
R ²	0,9961	0,9743	0,8969	0,9376
F	515,52**	75,95**	30,06**	17,40**

** Significativo pelo teste de F a $p \leq 0,01$.

Para a variedade RB855453 (Figura 16) o comportamento verificado foi similar ao anterior, com significativa redução da ETR logo após a aplicação dos tratamentos. Em geral, não foram identificadas diferenças entre as formulações, porém, nota-se a velocidade de redução maior até as 30 HAA quando aplicada a mistura comercial.

Figura 15. Modelo de Mitscherlich ajustado para a taxa de transporte de elétrons (porcentagem da testemunha) de plantas de cana-de-açúcar da variedade RB928064, após a aplicação da mistura comercial e mistura em tanque de diuron e sulfentrazone.

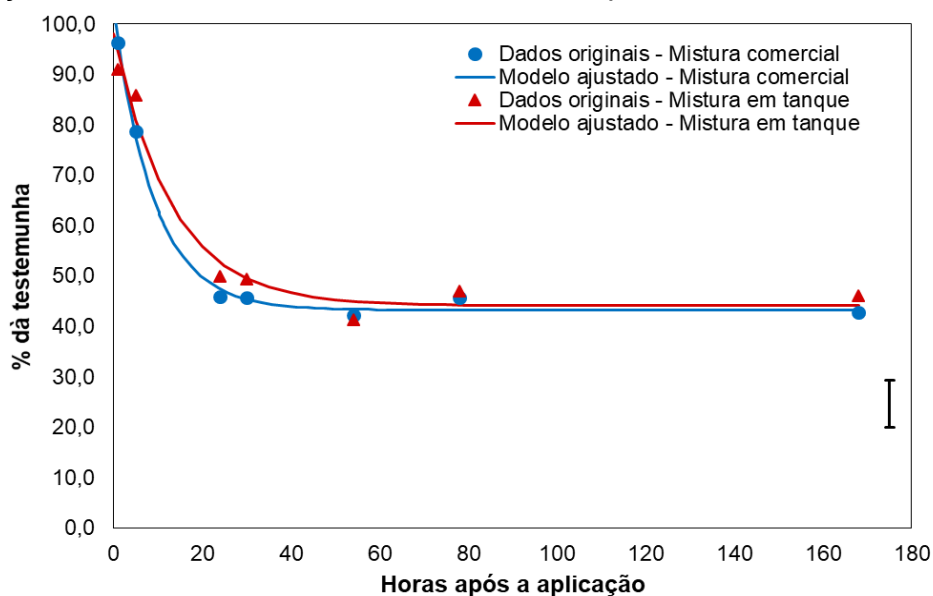
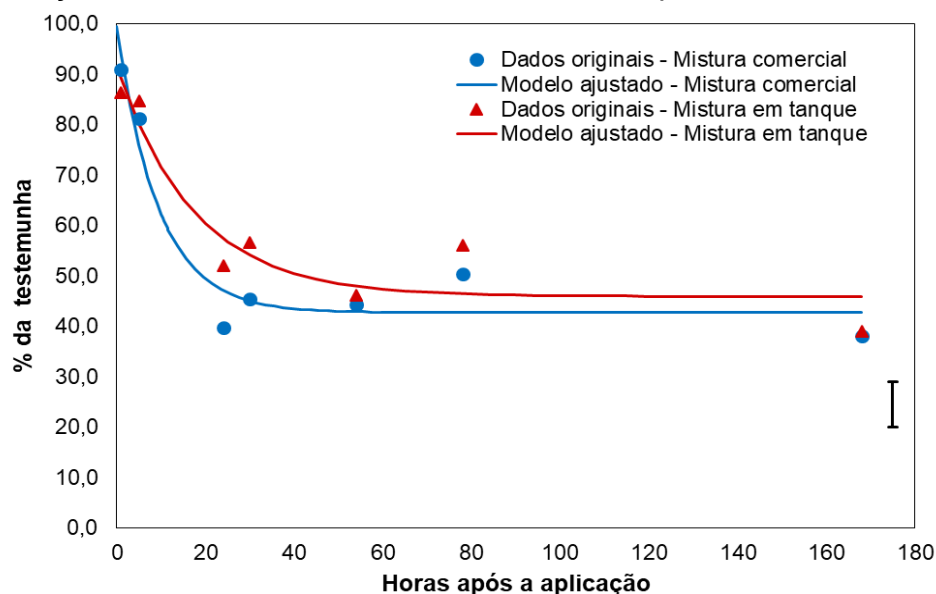


Figura 16. Modelo de Mitscherlich ajustado para a taxa de transporte de elétrons (porcentagem da testemunha) de plantas de cana-de-açúcar da variedade RB855453, após a aplicação da mistura comercial e mistura em tanque de diuron e sulfentrazone.



A significativa redução de ETR verificada nas duas variedades de cana-de-açúcar não foram relacionadas à sintomas visuais de fitointoxicação, sendo essa uma das vantagens da técnica utilizada. A técnica da fluorescência possibilita a obtenção de resultados de modo não destrutivo e dentro de curto período de tempo após a aplicação do herbicida (KORRES et al., 2003), e foi fundamental para identificar a interferência temporária dos tratamentos nas plantas.

4.5 CONCLUSÕES

A aplicação da mistura comercial favoreceu a absorção do diuron e sulfentrazone pelas plantas de cana-de-açúcar, havendo diferenças nos teores internos dos herbicidas entre as variedades testadas.

A absorção dos herbicidas pelas plantas promoveu a redução no ETR durante os períodos avaliados, sendo essa não relacionada a sintomas visuais de fitointoxicação.

REFERÊNCIAS

ARALDI, R. et al. Efeitos na taxa de transporte de elétrons de plantas daninhas após aplicação de amicarbazone. **Planta Daninha**, v.29, n.3, p.647-653, 2011.

BAKER, N.R. Chlorophyll fluorescence: a probe of photosynthesis in vivo. **Annual Review of Plant Biology**, v.59, p.89-113, 2008.

BLANCO, F.M.G.; VELINI, E.D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v.69, n.1, p.71-75, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitário – AGROFIT**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 8 mar. 2018.

BREITENBACH, J.; ZHU, C.; SANDMAN, G. Bleaching herbicide norflurazon inhibits phytoene desaturase by competition with the cofactors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.11, p.5270-5272, 2001.

DAROS, E. et al. **45 anos de variedades RB de cana-de-açúcar. 25 anos de Ridesa**. 1. ed. – Curitiba: Graciosa, 2015. 156 p.

DUKE, S.O. et al. Protoporphyrinogen oxidase inhibiting herbicides. **Weed Science**, v. 39, n. 3, p. 465-473, 1991.

KORRES, N.E. et al. Chlorophyll fluorescence technique as a rapid diagnostic test of the effects of the photosynthetic inhibitor chlorotoluron on two winter wheat cultivars. **Annals of Applied Biology**, v.143, p.53-56, 2003.

MITSCHERLICH, E.A. Das gesetz des minimums und das gesetz des abnehmenden bodenertrages. **Landwirtschaftliches Jahrbuch**, v.38, p.537-552, 1909.

PEÑAHERRERA-COLINA, L.A.; SOUZA, I.F.; GUILHERME, L.R.G.; BUENO FILHO, J.S.S. Persistência biológica de ametryn, diuron e oxyfluorfen. **Revista de Ciência e Agrotecnologia**, v.29, n.5, p.980-987, 2005.

PEREZ-JONES, A. et al. Molecular analysis of hexazinone resistant shepherd's-purse (*Capsella bursapastoris*) reveals a novel psbA mutation. **Weed Science**, v.57, n.6, p.574-578, 2009.

PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L. Manejo e controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p.397-452.

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

ROLIM, J.C.; CHISTOFFOLETI, P.J. **Tolerância de variedades de cana-de-açúcar ao herbicida tebuthiuron**. Piracicaba: IAA-Planalsucar, 1982, p.1-21.

ROSSETTO, R. **Melhoramento genético. Cana-de-açúcar**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2008. Disponível em: www.agencia.cnptia.embrapa.br. Acesso em: 15 de fevereiro de 2018.

SCALLA, R. et al. Recent advances in the mode of action of diphenyl ether and related herbicides. **Zeitschrift Naturforschung**, v.45, n.5, p.503-511, 1990.

SHANER, D.L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SILVA, J.F. et al. Herbicidas: absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

TROPALDI, L. et al. Detecção da tolerância de diferentes espécies de capim-colchão a herbicidas inibidores do fotossistema II utilizando a técnica da fluorescência.

Ciência Rural. v.45, n.5, p.767-773, 2015.

VELINI, E.D. et al. Avaliação da seletividade da mistura de oxyfluorfen e ametryne, aplicada em pré ou pós-emergência, a dez variedades de cana-de-açúcar (cana-planta). **Planta Daninha**, v.18, n.1, 2000. p.123-134.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos evidenciaram que diferentes misturas de herbicidas podem ter dinâmicas e desempenhos distintos quando aplicados às plantas, ao solo e à palha, indicando a inviabilidade dos processos de aquisição de produtos e confecção de misturas seguindo exclusivamente critérios financeiros.

REFERÊNCIAS

FIGUEIREDO, M.R.A. **Interações entre os herbicidas 2,4-D e glifosato: aspectos químicos, bioquímicos e fisiológicos**. 2015. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

GAZZIERO, D.L.P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**, v.33, n.1, p.83-92, 2015.

IKEDA F. S. Resistência de plantas daninhas em soja resistente ao glifosato. **Informe Agropecuário**, v.34, n.276, p.0-00, 2013.

INOUE et al., 2008 INOUE, M.H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.30, n.5, p.631-638, 2008.

LICH, J.M.; RENNER, K.A.; PENNER, D. Interaction of glyphosate with postemergence soybean (*Glycine max*) herbicides. **Weed Science**, Lawrence, v. 45, n. 1, p. 12–21, 1997.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, n.1-3, v.178, p.462-468, 2010.

MARCHESI, B.B. **Efeitos de formulações e intervalos sem chuva na absorção, translocação e eficácia de Glyphosate e 2,4-D**. 2016. 77f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agricultura) Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2016.

OHMES, G.A.; MULLER, T.C. Sulfentrazone adsorption and mobility in surface soil of the Southern United States. **Weed Technology**, v.21, n.3, p.796-800, 2007.

PETTER, F.A. et al. Incompatibilidade física de misturas entre inseticidas e fungicidas. **Comunicata Scientiae**, v.4, n.2, p.129-138, 2013.

PPDB. Pesticide Properties Database. **Footprint: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. Developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

SHANER, D.L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SZMIGIELSKI, A.M. et al. Effects of soil factor on phytotoxicity and dissipation of sulfentrazone in Canadian prairie soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.43, n.6, p.896-904, 2012.

VELINI, E.D. et al. Avaliação da seletividade da mistura de oxyfluorfen e ametryne, aplicada em pré ou pós-emergência, a dez variedades de cana-de-açúcar (cana-planta). **Planta Daninha**, v.18, n.1, p.123-134, 2000.