



POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS UTILIZADOS NA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR

HERBICIDE LEACHING POTENTIAL USED IN THE CULTURE OF CANE SUGAR

*Naiara Guerra*¹,
*Rubem Silvério de Oliveira Júnior*²,
*Jamil Constantin*²,
*Antonio Mendes de Oliveira Neto*³,
*Talita Mayara de Campos Jumes Gemelli*²,
*Angélica Guerra*⁴

¹Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Curitibanos-SC. e-mail: naiaraguerra.ng@gmail.com

²Universidade Estadual de Maringá – UEM-PR

³Instituto Federal Catarinense – IFC Rio do Sul-SC.

⁴Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, Campo Grande – MS.

Artigo
Completo

RESUMO

O uso intensivo de herbicidas em áreas de cana-de-açúcar faz com que nestas áreas seja registrada a maior ocorrência de resíduos de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas. Este estudo teve por objetivo avaliar em colunas de solo, o potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar e das novas moléculas, aminocyclopyrachlor e indaziflam após a simulação de precipitações de 30 e 60 mm. E também determinar o potencial de lixiviação destes herbicidas segundo os critérios teóricos GUS, LIX, CDFA e COHEN. Foram realizados dois experimentos em delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições, que consistiram da aplicação de diferentes herbicidas (amicarbazone, hexazinone, [diuron + hexazinone] - formulação 1 e formulação 2, tebuthiuron, imazapic, sulfentrazone, metribuzin, oxyfluorfen, clomazone, indaziflam e aminocyclopyrachlor) em colunas de PVC preenchidas com solo, e posterior simulação de precipitações de 30 ou 60 mm. Para a lâmina de 30 mm, a ordem decrescente de potencial de lixiviação foi: hexazinone, amicarbazone, tebuthiuron, [diuron + hexazinone] [836 +264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], imazapic, aminocyclopyrachlor (60 g ha⁻¹), indaziflam (125 g ha⁻¹), metribuzin, clomazone, sulfentrazone e oxyfluorfen. Enquanto para a lâmina de 60 mm obteve-se a seguinte ordem decrescente: amicarbazone, hexazinone, aminocyclopyrachlor (30, 45 e 60 g ha⁻¹), sulfentrazone, [diuron + hexazinone] [836 +264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], metribuzin, indaziflam (75, 100 e 125 g ha⁻¹), tebuthiuron, imazapic, clomazone e oxyfluorfen. Os critérios teóricos serviram para reforçar os resultados obtidos nas colunas de solo.

Palavra-chave: aminocyclopyrachlor; bioensaio; indaziflam; mobilidade.

ABSTRACT

The intensive use of herbicides in sugarcane areas makes these be recorded the highest occurrence of herbicide residues in surface and ground waters. The objective of this study was to evaluate in soil columns, the herbicide leaching potential used in the culture of sugarcane and new molecules, aminocyclopyrachlor and indaziflam after simulation of rainfall of 30 and 60 mm. And also determine the leaching potential of these herbicides theorists criteria GUS, LIX, CDFA and Cohen. Two experiments were conducted in a completely randomized design, with four repetitions, which consisted of applying different herbicides (amicarbazone, hexazinone, [diuron + hexazinone] - formulation 1 and formulation 2, tebuthiuron, imazapic, sulfentrazone, metribuzin, oxyfluorfen, clomazone, indaziflam and aminocyclopyrachlor) PVC

Revista Campo Digit@l, v. 11, n. 1, p.42-53, jan./jul., 2016.

<http://revista.grupointegrado.br/revista/index.php/campodigital>

ISSN: 1981-092X

columns filled with soil, and subsequent simulation 30 or 60 mm rainfall. For the blade 30 mm, the decreasing order of potential leaching was: hexazinone, amicarbazone, tebuthiuron, [hexazinone + diuron] [836 + 264 g ha⁻¹], [hexazinone + diuron] [1106 + 134 g ha⁻¹] imazapic, aminocyclopyrachlor (60 g ha⁻¹), indaziflam (125 g ha⁻¹), metribuzin, clomazone, sulfentrazone and oxyfluorfen. As for the blade 60 mm had the following descending order: amicarbazone, hexazinone, aminocyclopyrachlor (30, 45 and 60 g ha⁻¹), sulfentrazone, [diuron + hexazinone] [836 + 264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], metribuzin, indaziflam (75, 100 and 125 g ha⁻¹), tebuthiuron, imazapic, clomazone, and oxyfluorfen. The theoretical criteria served to reinforce the results obtained in soil columns.

Key Words: aminocyclopyrachlor; bioassay; indaziflam; mobility.

INTRODUÇÃO

Os mecanismos que controlam a distribuição dos agrotóxicos no ambiente são lixiviação, carreamento superficial, volatilização, sorção e degradação. A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos pesticidas no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação que infiltra pelos poros. É relevante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do composto influenciam seu transporte no perfil do solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

As duas propriedades mais relevantes do pesticida no que diz respeito ao potencial de lixiviação são a sorção (usualmente medidas por índices como coeficiente de sorção (Kd), coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico (Koc), coeficiente de sorção de Freundlich (Kf) e a meia-vida (t_{1/2}) do composto (OLIVEIRA JR.; REGITANO 2009, OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A sorção dita a disponibilidade de um agroquímico na solução do solo e a meia-vida reflete sua persistência, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do composto (Oliveira Jr. et al., 2001). A solubilidade é de relevância secundária, embora solubilidade muito baixa possa limitar o transporte com a água (OLIVEIRA JR.; REGITANO, 2009).

A avaliação da lixiviação de pesticidas no solo pode envolver estimativas diretas ou indiretas, estimativas diretas incluem a aplicação dos pesticidas no campo ou em colunas de solo e as estimativas indiretas são baseadas na medida

de parâmetros que utilizam modelos para avaliação do potencial de contaminação dos pesticidas no solo (OLIVEIRA JR et al., 2001). Os principais critérios utilizados para estimar o potencial de lixiviação de um pesticida no solo são o Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) (GUSTAFSON, 1989), Índice LIX (leachability index) (SPADOTTO, 2002), CDFA (California Department of Food and Agriculture) (WIDERSON; KIM, 1986) e COHEN (COHEN et al., 1984).

Por ser cultivada em larga escala e ter o crescimento inicial lento, a utilização do controle químico das plantas daninhas é ferramenta indispensável na condução da cultura da cana-de-açúcar (SOUTHWICK et al., 2002). O intenso uso de herbicidas faz com que nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar seja registrada a maior ocorrência de resíduos de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas em relação a outras culturas (SOUTHWICK et al., 2002, BLANCO et al., 2010).

O aminocyclopyrachlor e indaziflam são novas moléculas herbicidas que encontram-se em fase de desenvolvimento no Brasil para a cultura da cana-de-açúcar. Estes apresentam longa atividade residual no solo (GUERRA, 2014), desta forma podem apresentar potencial risco de lixiviação.

O objetivo deste estudo foi avaliar comparativamente, em colunas de solo, o potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar e das novas moléculas,

aminocyclopyrachlor e indaziflam após a simulação de precipitações de 30 e 60 mm. E também determinar o potencial de lixiviação destes herbicidas segundo os critérios teóricos GUS, LIX, CDFA e COHEN.

MATERIAL E MÉTODOS

Dois ensaios foram conduzidos em casa de vegetação, localizada no Centro de Treinamento em Irrigação da Universidade Estadual de Maringá – UEM. Suas coordenadas geográficas são latitude 23°23'44,4" Sul e longitude 51°57'03,6" Oeste e altitude média de 511 m.

As amostras de solo foram coletadas da profundidade de 0-20 cm, secas ao ar e peneiradas (2 mm). Este solo foi classificado como Latossolo Vermelho, de textura franco argilo arenosa, sendo constituído por 69% de areia, 29% de argila e 2% de silte. Com relação às características químicas, apresentou pH (H₂O) de 5,9; 3,68 cmolc dm⁻³ de H⁺⁺Al³⁺; 3,17 cmolc dm⁻³ de Ca⁺²; 0,67 cmolc dm⁻³ de Mg⁺²; 0,61 cmolc dm⁻³ de K⁺; 47,6 mg dm⁻³ de P e 11,89 g dm⁻³ de C.

Os experimentos consistiram da aplicação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar em colunas de PVC preenchidas com solo, sendo que para cada experimento foi simulada uma precipitação (30 ou 60 mm). Ambos os ensaios foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições, disposto em esquema fatorial 17 x 5. O primeiro fator foi constituído pelos herbicidas (doses em g ha⁻¹) amicarbazone (1050), hexazinone (375), [diuron + hexazinone] ([1106 + 134]) - formulação 1, [diuron + hexazinone] ([936 + 264]) - formulação 2, tebuthiuron (800), imazapic (105), sulfentrazone (600), metribuzin (1440), oxyfluorfen (720), clomazone (900), indaziflam (75, 100 e 125), aminocyclopyrachlor (30, 45 e 60) e uma testemunha sem aplicação de herbicida, utilizada como padrão de comparação.

O segundo fator consistiu de cinco faixas de profundidades nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 e 20-25 cm).

As unidades experimentais foram constituídas de colunas de solo montadas em tubos de PVC de 10 cm de diâmetro e 30 cm de altura, previamente seccionadas longitudinalmente. Para manter as duas metades unidas foram utilizadas fita adesiva e arame liso. Na parte inferior das colunas, foi colocada tela de polietileno com malha de 1 mm, presa por meio de borrachas, a fim de evitar a perda de solo. Cada coluna recebeu aproximadamente 3 kg de solo. Após o acondicionamento do solo, as colunas foram umedecidas por capilaridade por um período de 24 h, quando o solo encontrava-se saturado até o topo da coluna. A seguir, as colunas foram mantidas sobre bancadas em casa de vegetação por 24 h para que o excesso de água fosse drenado (INOUE et al., 2002, 2007, GUERRA et al., 2013).

Os herbicidas foram aplicados ao topo das colunas em 05/10/2011 (30 mm – Experimento 1) e 02/12/2011 (60 mm – Experimento 2), utilizando um pulverizador costal pressurizado com CO₂, munido de quatro pontas XR110.02, mantido à pressão de trabalho de 2 kgf cm⁻², e com taxa de aplicação de 200 L ha⁻¹. No momento da aplicação do primeiro e do segundo ensaio, as condições ambientais eram de temperatura de 28 e 30,4^o C, umidade relativa do ar de 63 e 57%, ventos de 1,3 e 2,7 km h⁻¹, respectivamente, e solo úmido para ambos os ensaios. No momento da aplicação, manteve-se a distância de 50 cm entre as pontas de pulverização e o topo da coluna.

Um dia após a aplicação dos herbicidas foram simuladas no topo das colunas as precipitações equivalentes a 30 e 60 mm, uma para cada experimento. Para a simulação da precipitação determinou-se em ensaios preliminares o período de tempo em que as colunas permaneceriam sob um sistema de irrigação por micro aspersão. As colunas tiveram

as metades separadas longitudinalmente, 24 h após a simulação das precipitações. Cada metade foi dividida em cinco seções de 5 cm a partir da superfície onde o herbicida foi aplicado (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 e 20-25 cm de profundidade). O solo de cada uma destas seções foi transferido para vasos de polietileno com capacidade de 250 cm³. Em seguida, foram semeadas três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) por vaso, para servir de bioindicador da presença dos herbicidas testados. As irrigações para a manutenção da umidade dos vasos foram realizadas duas vezes ao dia em todos os tratamentos, por meio de um sistema de micro aspersão.

Decorridos 21 dias da semeadura do bioindicador, o número de plantas vivas foi anotado e, em seguida, foi feito o corte da parte aérea das plantas de pepino rente ao solo. Este material foi pesado em balança de precisão a fim de se obter a massa fresca da parte aérea. A partir destes dados, foi calculada a porcentagem de inibição em relação à respectiva testemunha sem herbicida. Estes dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e as médias foram comparadas pelo teste de Scott-knott.

Para estimar indiretamente o potencial de lixiviação dos herbicidas foram utilizados os índices GUS, LIX, CDFA e Cohen.

Goundwater Ubiquity Score – GUS:

O índice GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas), proposto por Gustafson (1989), foi calculado a partir dos valores de meia-vida ($t_{1/2}$) do composto no solo e do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Koc). Este índice é empírico e classifica os compostos de acordo com sua tendência de lixiviação:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log Koc)$$

Onde GUS representa um índice adimensional, $t_{1/2}$ representa a meia-vida do herbicida no solo (dias) e Koc representa o coeficiente de sorção normalizado para o teor de

carbono orgânico ($L\ kg^{-1}$). Herbicidas com GUS < 1,8 são considerados não lixiviáveis, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixivadores. Aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados intermediários.

LIX:

O índice de lixiviação (LIX) (SPADOTO, 2002) oferece uma série de valores mais facilmente interpretáveis que o índice GUS, e os resultados em uma escala limitando o potencial de lixiviação máximo e mínimo, enquanto os resultados de GUS em uma série menos definível, inclui valores negativos. A seguinte fórmula descreve o índice LIX, considerando k como a constante de degradação de primeira ordem do agroquímico no solo:

$$LIX = e^{-k \cdot Koc}$$

O índice LIX é considerado apenas para avaliar o potencial de lixiviação do herbicida. Este índice identifica herbicidas não lixiviáveis (LIX = 0) e lixiviáveis (LIX \geq 0,1 - 1,0) (SPADOTTO, 2002).

CDFA:

O critério adotado pelo California Department of Food and Agriculture (CDFA), proposto por Widerson e Kim (1986) estabelece que herbicidas que apresentem Koc menor que 512 $L\ kg^{-1}$ e meia-vida superior a 11 dias são classificados como produtos lixiviáveis.

Cohen:

Cohen et al. (1984) estabeleceram características do herbicida que podem determinar seu potencial de lixiviação. Herbicidas com Koc menores que 300 $L\ kg^{-1}$ e valores de meia-vida superiores a 21 dias são considerados lixiviáveis, ao passo que aqueles com Koc superiores a 500 $L\ kg^{-1}$ e meia-vida inferior a 14 dias representam produtos não lixiviáveis. Os valores de $t_{1/2}$ e Koc utilizados para cálculo dos índices foram baseados em Senseman (2007), Finkelstein et al. (2008) e Bayer (2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Ensaio de lixiviação em colunas de solo:

Na tabela 1 estão apresentados os resultados de porcentagem de inibição da parte aérea das plantas de pepino cultivadas em solo submetido à aplicação de herbicidas, seguida da simulação de precipitação de 30 mm (Experimento 1).

Dos herbicidas avaliados neste experimento, o indaziflam e o aminocyclopyrachlor são moléculas que se encontram em fase de desenvolvimento no Brasil, por isso, praticamente, não existem informações disponíveis para as condições tropicais.

Verificou-se que os herbicidas indaziflam (75 e 100 g ha⁻¹) e aminocyclopyrachlor (30 e 45 g ha⁻¹) não proporcionaram redução na massa

fresca da parte aérea das plantas de pepino em nenhuma das profundidades da coluna. Isso provavelmente ocorreu pela baixa sensibilidade do bioindicador às menores doses destes herbicidas, pois quando se aplicaram as doses de 125 g ha⁻¹ de indaziflam e 60 g ha⁻¹ de aminocyclopyrachlor foi perceptível a mobilidade por toda a coluna. Guerra et al. (2014) estudando diferentes bioindicadores para estes herbicidas, verificaram que para ocorrer 50% de redução no acúmulo de massa fresca do pepino são necessários 39,5 g ha⁻¹ de aminocyclopyrachlor e 2,30 g ha⁻¹ de indaziflam.

Tabela 1. Porcentagem de inibição da parte aérea das plantas de pepino cultivadas em solo provenientes de colunas submetidas à aplicação de herbicidas, seguida da simulação de precipitação de 30 mm.

Herbicidas	Doses (g ha ⁻¹)	% de Inibição na massa fresca em relação à testemunha				
		Profundidades (cm)				
		0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 20	20 - 25
Amicarbazone	1125	93,2 Aa	63,6 Bb	54,5 Ca	51,0 Ca	26,8 Da
Hexazinone	375	82,8 Ab	44,5 Bc	45,6 Ba	21,6 Cb	21,6 Ca
[diuron+hexazinone] ¹	[1106+134]	55,6 Ad	30,7 Bd	27,7 Bb	24,8 Bb	14,8 Cb
[diuron+hexazinone] ²	[936+264]	94,4 Aa	28,6 Bd	30,9 Bb	32,1 Bb	9,6 Cb
Tebuthiuron	800	46,2 Ae	11,4 Be	10,2 Bc	17,9 Bc	17,0 Bb
Imazapic	105	80,8 Ab	37,2 Bc	28,8 Cb	24,4 Cb	10,1 Db
Sulfentrazone	600	23,5 Af	0 Bf	0 Bd	0 Bd	0 Bc
Metribuzin	1440	98,6 Aa	83,6 Ba	20,3 Cb	0 Dd	0 Dc
Oxyfluorfen	480	4,5 Ag	0 Af	0 Ad	0 Ad	0 Ac
Clomazone	900	13,4 Ag	9,6 Ae	3,3 Bd	0 Bd	0 Bc
Indaziflam	75	0 Ag	0 Af	0 Ad	0 Ad	0 Ac
Indaziflam	100	0 Ag	0 Af	0 Ad	0 Ad	0 Ac
Indaziflam	125	67,6 Ac	27,8 Bd	25,1 Bb	26,1 Bb	7,4 Cc
Aminocyclopyrachlor	30	0 Ag	0 Af	0 Ad	0 Ad	0 Ac
Aminocyclopyrachlor	45	0 Ag	0 Af	0 Ad	0 Ad	0 Ac
Aminocyclopyrachlor	60	43,8 Ae	24,0 Bd	15,1 Bc	14,3 Bc	16,5 Bb
CV (%)		33,43				

[] mistura formulada. ¹Formulação 1, ² Formulação 2. Médias seguidas por letras maiúsculas iguais na linha e minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Scott-knott a 5% de probabilidade.

Os herbicidas sulfentrazone e oxyfluorfen não ultrapassaram os 5 cm iniciais da coluna, enquanto, que o clomazone e metribuzin foram detectados pelo pepino até 15 cm de profundidade, quando foi simulada a precipitação de 30 mm.

Para esta lâmina de precipitação, os herbicidas que apresentaram maior mobilidade foram amicarbazone, hexazinone, [diuron+hexazinone] [1106+14] e [936+264], tebuthiuron, imazapic, indaziflam (125 g ha⁻¹) e aminocyclopyrachlor (60 g ha⁻¹), sendo detectados

pelo bioindicador por toda a extensão da coluna (25 cm).

Na Tabela 2 estão expostos os resultados de porcentagem de inibição da parte aérea das plantas de pepino cultivadas em solo submetido à aplicação de herbicidas, seguido da simulação de precipitação de 60 mm (Experimento 2). Todos os herbicidas foram detectados em alguma seção da coluna com 60 mm de precipitação.

Tabela 2. Porcentagem de inibição da parte aérea das plantas de pepino cultivadas em solo provenientes de colunas submetidas à aplicação de herbicidas, seguida da simulação de precipitação de 60 mm.

Tratamentos	Doses (g i.a. ha ⁻¹)	% Inibição na Massa fresca em relação à testemunha				
		Profundidades (cm)				
		0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 20	20 - 25
Amicarbazone	1125	89,7 Ab	90,4 Aa	96,4 Aa	100,0 Aa	97,0 Aa
Hexazinone	375	81,1 Ab	96,4 Aa	96,1 Aa	90,5 Aa	0 Bb
[diuron+hexazinone] ¹	[1106+134]	87,9 Ab	87,6 Aa	96,0 Aa	55,5 Bb	0 Cb
[diuron+hexazinone] ²	[936+264]	100,0 Aa	100,0 Aa	99,4 Aa	92,6 Aa	0 Bb
Tebuthiuron	800	100,0 Aa	100,0 Aa	79,1 Bb	0 Ce	0 Cb
Imazapic	105	47,6 Ac	47,1 Ac	17,5 Bf	0 Ce	0 Cb
Sulfentrazone	600	53,3 Ac	67,1 Bb	31,6 Ce	14,9 Dd	0 Eb
Metribuzin	1440	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	33,5 Bc	0 Cb
Oxyfluorfen	480	35,2 Ad	0 Be	0 Bg	0 Be	0 Bb
Clomazone	900	46,3 Ac	38,5 Ac	30,2 Ae	0 Be	0 Bb
Indaziflam	75	96,7 Aa	49,4 Bc	26,1 Ce	23,1 Cd	0 Db
Indaziflam	100	100,0 Aa	45,5 Bc	29,9 Ce	14,8 Dd	0 Eb
Indaziflam	125	100,0 Aa	38,5 Bc	22,0 Ce	18,8 Cd	0 Db
Aminocyclopyrachlor	30	55,7 Ac	47,4 Ac	45,5 Ad	33,3 Bc	0 Cb
Aminocyclopyrachlor	45	43,4 Ac	50,0 Ac	37,3 Ad	31,7 Ac	0 Bb
Aminocyclopyrachlor	60	47,3 Ac	45,1 Ac	58,5 Ac	48,5 Ab	0 Bb
CV (%)		21,77				

[] mistura formulada. ¹Formulação 1, ² Formulação 2. Médias seguidas por letras maiúsculas iguais na linha e minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Scott-knott a 5% de probabilidade.

O indaziflam e aminocyclopyrachlor, independentemente da dose testada, apresentaram mobilidade até 20 cm, diferente do observado com a lâmina de 30 mm, em que apenas a maior dose de cada um destes herbicidas foi detectada em maiores

profundidades. Entretanto, segundo Oliveira Jr. et al. (2011), os resultados de coeficientes de sorção do aminocyclopyrachlor sugerem que este apresenta elevada mobilidade.

Jhala e Singh (2012) verificaram que o volume de precipitação tem influência direta

sobre a mobilidade do indaziflam. Estes autores observaram lixiviação deste herbicida até os 12 e 27 cm de profundidade após a simulação de 50 e 150 mm de precipitação. Em outro trabalho, desenvolvido por Jhala et al. (2012), a lixiviação de indaziflam foi detectada com *Lolium multiflorum* até 30 cm de profundidade após simulação de 150 mm de precipitação em solo com 4% de argila. Estudos desenvolvidos por Alonso et al. (2011) classificaram o indaziflam, unicamente com base no coeficiente de sorção, como um produto com baixa a moderada mobilidade.

O herbicida que proporcionou as maiores porcentagens de inibição do bioindicador ao longo de toda a extensão da coluna foi o amicarbazone, nas duas lâminas de precipitação simulada (Tabelas 1 e 2). Na lâmina de 60 mm, notaram-se porcentagens de inibição superiores a 89,7% em todas as seções da coluna.

O oxyfluorfen novamente apresentou pequena mobilidade, ficando apenas nos primeiros 5 cm da coluna. Segundo Rodrigues e Almeida (2011), o oxyfluorfen é um herbicida pouco solúvel em água (< 0,1 ppm), apresentando índice de adsorção (Koc) de 10.000 mg g⁻¹ de solo e persistência média de 30 dias. Por essas características, este herbicida dificilmente será lixiviado, o que representa significativa vantagem nas regiões tropicais, onde altas precipitações são comuns. A possibilidade de contaminação de água subterrânea por oxyfluorfen é muito baixa, o que torna esse herbicida ambientalmente seguro quanto à percolação no perfil do solo (MELLO et al., 2010).

A movimentação do sulfentrazone ocorreu até 20 cm de profundidade na lâmina de 60 mm, superior à observada para a de 30 mm (5 cm). Segundo Mello et al. (2010), a intensidade de precipitação influencia diretamente a dinâmica e a lixiviação do sulfentrazone no solo, a qual pode ser elevada em casos de grande volume de precipitação.

O herbicida hexazinone (350 g ha⁻¹) e as duas formulações da mistura pronta de [diuron+hexazinone] ([1106 + 134] g ha⁻¹ - formulação 1 e [936 + 264] g ha⁻¹ - formulação 2) foram detectadas até 20 cm de profundidade, quando simulado 60 mm de precipitação. No entanto, pode-se observar que o hexazinone isolado e a formulação 2, provocaram maior inibição nas plantas de pepino, atingindo porcentagens superiores a 90% a 20 cm de profundidade, enquanto que a formulação 1 para esta mesma profundidade promoveu inibição de 55%. Isso provavelmente ocorreu pela formulação 2 conter maior concentração de hexazinone, que é um ingrediente ativo de alta solubilidade necessitando de menos umidade no solo para se movimentar, quando comparado ao diuron (MONQUERO et al., 2008, BOUCHARD et al., 1985) e sendo semelhante ao hexazinone isolado em uma maior dose. Na Georgia (EUA), foi detectado hexazinone tanto na água de escoamento superficial quanto no fluxo descendente de água no solo por vários meses após a aplicação de uma dose de 1,62 kg ha⁻¹ (BOUCHARD et al., 1985).

A lixiviação do metribuzin foi perceptível pelas plantas de pepino até a profundidade de 20 cm, quando houve a simulação da lâmina de 60 mm. Nos 15 cm superficiais da coluna, este bioindicador apresentou 100% de inibição da massa fresca, ou seja, as plantas morreram pela alta concentração do herbicida nesta região. Quando comparado com a lâmina de 30 mm (Tabela 1), verificou-se que o maior volume de água acarretou maior movimentação do metribuzin ao longo da coluna, o que corrobora com os resultados encontrados por Oliveira et al. (1999), que observaram que a simulação de 90 mm de precipitação promoveu maior lixiviação do metribuzin se comparado com a lâmina de 45 mm. Segundo Savage (1976), lâminas de precipitação maiores proporcionam a diluição do metribuzin ao longo da coluna, pela sua alta solubilidade (1.200 mg L⁻¹ a 20 °C), com isso há menor adsorção devido aos sítios adsortivos do

solo estarem ocupados pela água, resultando em maior movimentação da molécula no perfil do solo.

A movimentação de tebuthiuron após a simulação de 60 mm de precipitação ocorreu até 15 cm de profundidade. Nos 10 cm superficiais da coluna, o bioindicador foi inibido totalmente. Mesmo na profundidade de 15 cm, observaram-se porcentagens de inibição das plantas de pepino de 79,1% (Tabela 2). Quando houve a simulação de 30 mm de precipitação (Tabela 1), verificou-se que o herbicida tebuthiuron alcançou maiores profundidades (25 cm), todavia, a porcentagem de inibição não ultrapassou os 46,2%.

O clomazone foi detectado pelas plantas de pepino nos 15 cm iniciais da coluna, para ambas as lâminas de precipitação simuladas. No entanto, notaram-se maiores porcentagens de inibição na lâmina de 60 mm. Segundo Silva et al. (2011), a dissipação, adsorção e translocação do clomazone em diferentes solos apresenta correlação negativa com a CTC, carbono

orgânico, argila e Kd. E sob condição de chuva simulada (200 mm), apenas 4,2% do clomazone aplicado na superfície do solo ultrapassou 20 cm de profundidade.

A lixiviação de imazapic foi notada até os 15 cm superficiais da coluna na precipitação de 60 mm. Trabalhos de Inoue et al. (2007) demonstraram que quando se simula precipitação de 40 mm em um solo classificado como Latossolo Vermelho distrófico (880, 20 e 100 g kg⁻¹ de areia, silte e argila, respectivamente; pH (CaCl₂)= 4,5 e 5,19 g dm⁻³ de C), dependendo da dose e do bioindicador utilizado, a movimentação deste herbicida foi verificada até a camada de 10-15 ou 15-20 cm.

b) Avaliação comparativa do potencial teórico de contaminação do lençol freático:

Na Tabela 3 encontra-se a avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas utilizados nestes experimentos, segundo os critérios teóricos GUS (GUSTAFSON, 1989), LIX (SPADOTO, 2002), CDFA (WIDERSON; KIM 1986) e Cohen (COHEN et al. 1984).

Tabela 3. Critérios utilizados para determinar o potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cana-de-açúcar.

Herbicidas	t _{1/2} (dias)*	Koc (mg g ⁻¹)*	Índices			
			GUS	LIX	CDFA	COHEN
Amicarbazone	21	30	L	L	L	L
Hexazinone	90	54	L	L	L	L
Tebuthiuron	127	80	L	L	L	L
Imazapic	120	112	L	L	L	L
Sulfentrazone	212	43	L	L	L	L
Metribuzin	45	60	L	L	L	L
Oxyfluorfen	35	10000	NL	NL	NL	NL
Clomazone	24	300	I	I	L	L
Indaziflam	150	1000	I	L	L	L
Aminocyclopyrachlor	74	28	L	L	L	L

L=Lixiviável; I=Intermediário e NL= Não lixiviável. *Baseado nos dados de Senseman (2007), Bayer (2010), Rodrigues e Almeida (2011), Alonso et al. (2011) e Oliveira Jr. et al. (2011).

O ranqueamento demonstrou que os herbicidas amicarbazone, hexazinone, tebuthiuron, sulfentrazone, metribuzin e aminocyclopyrachlor apresentam potencial de contaminação do lençol freático segundo os

quatro critérios utilizados. Além destes, o indaziflam e o clomazone apresentaram potencial de lixiviação em três e dois dos critérios utilizados, respectivamente. Segundo Alonso et al. (2011) pela longa persistência do indaziflam

em solos brasileiros este seria classificado como lixiviável.

O único herbicida que não apresentou risco de contaminação de águas subsuperficiais foi o oxyfluorfen, para todos os critérios utilizados. Os experimentos de lixiviação confirmam estes índices, pois este herbicida permaneceu na secção superficial da coluna independente da lâmina de precipitação simulada (Tabelas 1 e 2).

Na Figura 1 é apresentado um resumo dos resultados obtidos, sendo possível comparar a lixiviação dos herbicidas testados neste estudo.

É relevante destacar que a sensibilidade do bioindicador talvez não seja a mesma para todos os herbicidas testados, podendo esta ser maior ou menor dependendo do herbicida. Apesar de não existir uma espécie única capaz de ser adequada para vários herbicidas (COLE; CONNING 1993), o pepino tem sido constantemente utilizado para esse fim (CAETANO et al., 1995).

Para a lâmina de 30 mm, a ordem decrescente de potencial de lixiviação foi a seguinte: hexazinone, amicarbazone, tebuthiuron, [diuron + hexazinone] [836 +264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], imazapic, aminocyclopyrachlor (60 g ha⁻¹), indaziflam (125 g ha⁻¹), metribuzin, clomazone, sulfentrazone e oxyfluorfen (Figura 1 A). O aminocyclopyrachlor e o indaziflam nas maiores doses testadas (60 e 125 g ha⁻¹, respectivamente) apresentaram comportamento semelhante à maioria das moléculas que possuem registro para

a cultura da cana-de-açúcar quando se simulou 30 mm de precipitação, concentrando-se na camada superficial da coluna (5 cm).

Quando a lâmina de precipitação foi de 60 mm, notou-se modificação na ordem de classificação dos herbicidas ficando na seguinte ordem decrescente: amicarbazone, hexazinone, aminocyclopyrachlor (30, 45 e 60 g ha⁻¹), sulfentrazone, [diuron + hexazinone] [836 +264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], metribuzin, indaziflam (75, 100 e 125 g ha⁻¹), tebuthiuron, imazapic, clomazone e oxyfluorfen (Figura 1 B). Para esta lâmina de precipitação, o aminocyclopyrachlor apresentou maior lixiviação do que o indaziflam. O aminocyclopyrachlor comportou-se de forma semelhante aos demais herbicidas, ou seja, o aumento da precipitação causou maior movimentação deste no perfil da coluna. Já o indaziflam, mesmo com a lâmina de precipitação de 60 mm, concentrou-se nos 5 cm iniciais da coluna, sendo uma molécula interessante para o controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar, pois mesmo após maiores intensidades de chuvas este fica na camada do solo onde se encontra a maior parte das sementes de plantas daninhas.

O movimento dos herbicidas no solo tem grande influência na sua performance no campo. Para os herbicidas que agem na germinação de sementes ou sobre plântulas, pequena lixiviação é desejável, pois pode tornar este mais eficiente, movendo-o da superfície do solo para onde estão concentradas as sementes de plantas daninhas com potencial de germinação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

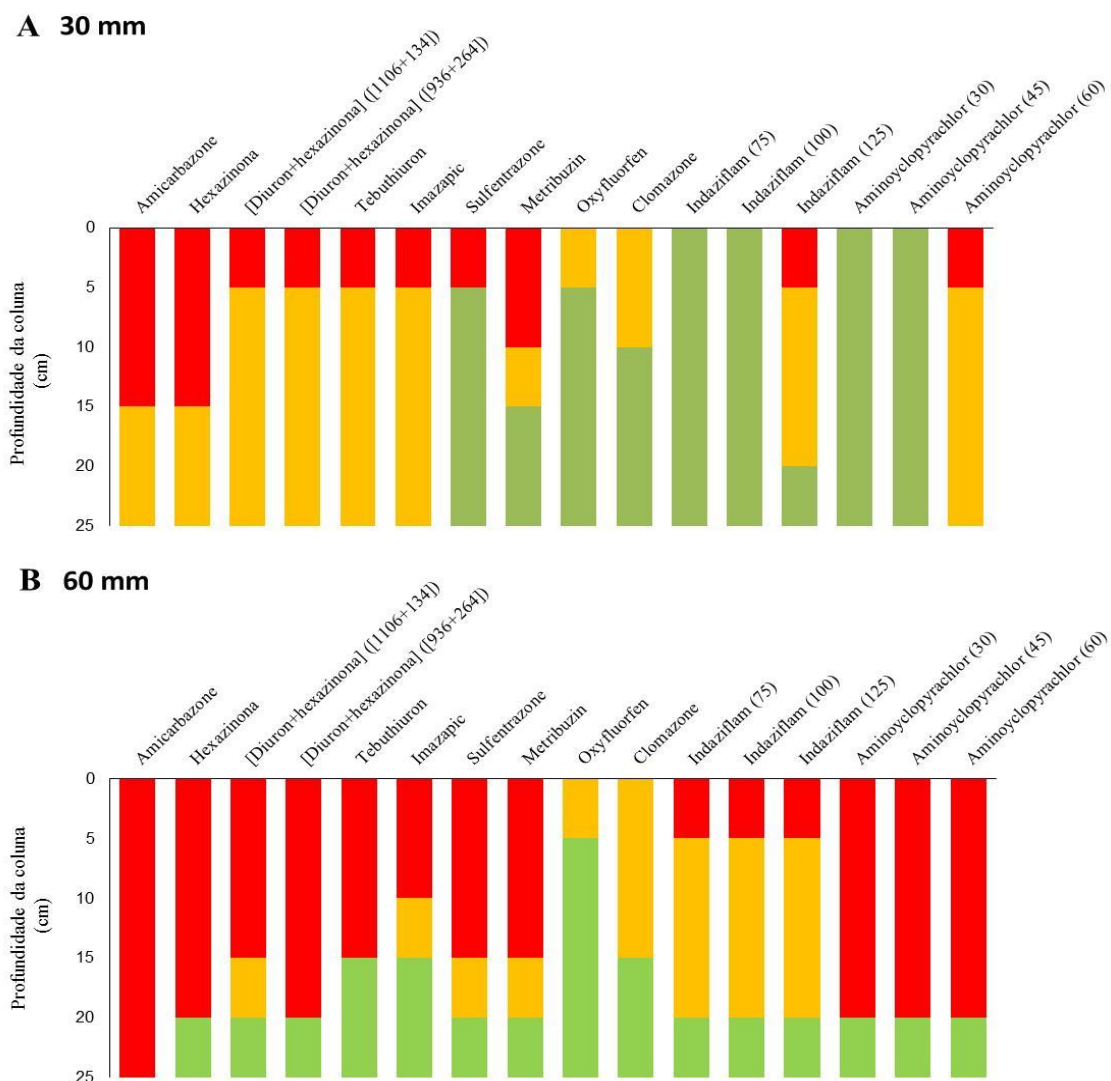


Figura 1. Lixiviação de herbicidas após simulação de lâminas de precipitação de 30 (A) e 60 mm (B). Vermelho: promoveu inibição do bioindicador em relação à testemunha superior a 30%, com sintomas evidentes de intoxicação. Amarelo: inibição do bioindicador em relação à testemunha inferior a 30%. Verde: sem inibição do bioindicador em relação à testemunha.

Quando foi simulada a lâmina de 30 mm após a aplicação dos herbicidas [diuron + hexazinona] [836 +264 g ha⁻¹] e [1106 + 134 g ha⁻¹], tebuthiuron, imazapic, sulfentrazone, oxyfluorfen, indaziflam (125 g ha⁻¹) e aminocyclopyrachlor (90 g ha⁻¹), a maior concentração destes herbicidas permaneceu nos 5 cm iniciais da coluna (Figura 1 A). Desta forma, provavelmente estariam em contato com a maior parte das sementes de plantas daninhas do solo, o que possibilitará maior eficiência de controle. Já com a simulação de 60 mm de precipitação

(Figura 1 B), apenas os herbicidas oxyfluorfen e indaziflam (75, 100 e 125 g ha⁻¹) apresentaram maior concentração nos 5 cm superficiais da coluna, com isso é possível verificar que maiores precipitações promoveram maior percolação para a maioria dos herbicidas testados.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados é possível concluir que as lâminas de precipitação

interferem no potencial de lixiviação dos herbicidas testados.

Para a lâmina de 30 mm, a ordem decrescente de potencial de lixiviação foi: hexazinone, amicarbazone, tebuthiuron, [diuron + hexazinone] [836 + 264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], imazapic, aminocyclopyrachlor (60 g ha⁻¹), indaziflam (125 g ha⁻¹), metribuzin, clomazone, sulfentrazone e

oxyfluorfen. Enquanto para a lâmina de 60 mm tivemos a seguinte ordem decrescente: amicarbazone, hexazinone, aminocyclopyrachlor (30, 45 e 60 g ha⁻¹), sulfentrazone, [diuron + hexazinone] [836 + 264 g ha⁻¹], [diuron + hexazinone] [1106 + 134 g ha⁻¹], metribuzin, indaziflam (75, 100 e 125 g ha⁻¹), tebuthiuron, imazapic, clomazone e oxyfluorfen. Os critérios teóricos serviram para reforçar os resultados obtidos nas colunas de solo.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C.; OLIVEIRA, R.S.; et al. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 3096-3101, 2011.
- BAYER ENVIRONMENTAL SCIENCE. **Specticle herbicide technical bulletin**; 2010; p. 16.
- 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.
- BOUCHARD, D.C.; LAVY, T.L.; LAWSON, E.R. Mobility and persistence of hexazinone in a forest watershed. **Journal Environmental Quality**, v. 14, n. 2, p. 229-233, 1985.
- CAETANO, L.C.S. et al. Adsorção e lixiviação do herbicida napropamida em dois Latossolos. **Ciência Prática**, v.19, n.2, p.129-134, 1995.
- COHEN, S. et al. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural uses. In: KRUEGER, R.F.; SEIBER, J.N., eds. **Treatment and disposal of wastes**. Washington, 1984. p. 297-325. (ACS Symposium Series, 259)
- COLE, J. F. M.; CANNING, L. Rationale for the choice of species in the regulatory testing of the effects of pesticides on terrestrial non-target plants. In: BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE - WEEDS, 1993, Brighton. **Proceedings...** Brighton: 1993. p. 151-156.
- FINKELSTEIN, B.L.; ARMEL, G.R.; BOLGUNAS, S.A.; et al. Discovery of aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28): a new broad spectrum auxinic herbicide. In: Proceedings of the 236th ACS National Meeting in Philadelphia, PA. Washington. **Abstracts...** American Chemical Society, 2008.
- GUERRA, N.; OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J. et al The leaching of trifloxysulfuron and pyriithiobac-sodium in soil columns as a function of soil liming. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 35, n. 2, p.175-181, 2013.
- GUERRA, N.; OLIVEIRA, NETO, A.M.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; et al. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. **Planta Daninha**, v.32, n.3, p. 609-617, 2014.
- GUERRA, N. **Comportamento do aminocyclopyrachlor e indaziflam em materiais de solo de textura contrastante**. 2014, 125f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- GUSTAFSON, D.I. Groudwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, p.339-357, 1989.

- INOUE, M. H.; MARCHIORI, JR, O.; OLIVEIRA JR, R.S.; et al. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 20, n. 1, p. 125-132, 2002.
- INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; et al. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.25, n.3, p. 547-555, 2007.
- JHALA, A.J.; RAMIREZ, A.H.; SINGH, M. Leaching of indaziflam applied of two rates under different rainfall situations in Florida Candler Soil, Florida. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.88, n.3, p. 326-332, 2012.
- JHALA, A.J.; SINGH, M. Leaching of indaziflam compared with residual herbicides commonly used by Florida citrus. **Weed Technology**, v.26, n.3, p. 602-607, 2012.
- MELLO, C.A.D. et al. Lixiviação de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, v.28, n.2, p. 385-392, 2010.
- MONQUERO, P.A. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 403-409, 2008.
- OLIVEIRA JR., R.S.; KOSKINEN, W.S.; FERREIRA, F.A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v.41, p. 97-110, 2001.
- OLIVEIRA JR., R.S. et al. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa-MG, 2009. p.187-248.
- OLIVEIRA JR., R.S.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n.8, p. 4045-4050, 2011.
- OLIVEIRA, M.F. et al. Lixiviação de flumioxazin e metribuzin em dois solos em condições de laboratório. **Planta Daninha**, v.17, n.2, p. 207-215, 1999.
- OLIVEIRA, M.F.; BRIGUENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S. et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, 2011. p. 263-304.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6 ed., Londrina, PR: 2011. p. 697.
- SAVAGE, K.E. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. **Weed Science**, v.24, n.5, p. 525-528, 1976.
- SENSEMAN, S.A. **Herbicide Handbook**, 9. ed., Weed Science Society of America, Lawrence, KS, 2007.
- SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D. et al. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras e arroz irrigado. **Química Nova**, v.34, n.5, p.748-752, 2011.
- SOUTHWICK, L.M.; GRIGG, B.C.; KORNECKI, T.S.; et al. Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.15, p. 4393-4399, 2002.
- SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v.12, n.1, p. 69-78, 2002.
- WIDERSON, M.R.; KIM, K.D. **The pesticide contamination prevention act: setting specific numerical values**. Sacramento, California Dep. Food and Agric., Environmental Monitoring and Pest Management, California, 1986. p. 287.

Recebido: 29/07/2015
Aceito: 11/03/2016