

NAIARA GUERRA

**PERSISTÊNCIA DA ATIVIDADE BIOLÓGICA E LIXIVIAÇÃO DOS
HERBICIDAS TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOBAC-
SODIUM EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DO SOLO**

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2011**

NAIARA GUERRA

**PERSISTÊNCIA DA ATIVIDADE BIOLÓGICA E LIXIVIAÇÃO DOS
HERBICIDAS TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOBAC-
SODIUM EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DO SOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Proteção de Plantas, para obtenção do título de Mestre.

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação
(CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

G934p Guerra, Naiara, 1987-
Persistência da atividade biológica e lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da variação do pH do solo / Naiara Guerra. -- Maringá, 2011.
xiii, 70 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rubem Silvério de Oliveira Jr.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2011.

1. Trifloxysulfuron-sodium - Persistência e lixiviação - Solo. 2. Pyriithiobac-sodium - Persistência e lixiviação - Solo. 3. Herbicidas - Comportamento - Solo. 4. Algodão (*Gossypium hirsutum*) - Herbicidas de pós-emergência. 5. Bioindicadores - Herbicidas. I. Oliveira Júnior, Rubem Silvério de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 21.ed. 632.954

NAIARA GUERRA

PERSISTÊNCIA DA ATIVIDADE BIOLÓGICA E LIXIVIAÇÃO DOS
HERBICIDAS TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOBAC-
SODIUM EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DO SOLO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Proteção de Plantas, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de Fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Alberto Leão de Lemos Barros

Prof. Dr. Jamil Constantin

Prof. Dr. Rubem Silvério de Oliveira Jr.
(Orientador)

Aos meus queridos pais Claudinei Guerra e Norma Néspolo Guerra, pelo amor e dedicação em todos os momentos, pelo apoio incondicional e carinho que foram decisivos para atingir mais este objetivo.

Ao meu amado marido Eng. Agr. Antonio Mendes de Oliveira Neto, pelo apoio, carinho, companheirismo e compreensão em todos os momentos de minha vida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos nessa caminhada e me dar forças para enfrentar as dificuldades.

À Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Departamento de Agronomia, pela oportunidade concedida para a realização do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (Capes), pela ajuda financeira por meio da bolsa de estudos concedida.

Ao professor Dr. Rubem Silvério de Oliveira Júnior, pela orientação, oportunidade, estímulo e amizade que servirão de exemplo para minha vida profissional e pessoal.

Ao professor Dr. Jamil Constantin, pela co-orientação e ensinamentos passados durante este período.

Ao meu marido Eng. Agr. Antonio Mendes de Oliveira Neto, pela amizade, companheirismo e apoio durante todos estes anos e pelo indispensável auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Agronomia/UEM, Milton Lopes da Silva e Luis Machado Homem, pela presteza e apoio na condução dos experimentos.

Aos amigos membros do Núcleo de Estudos Avançados em Ciência das Plantas Daninhas da Universidade Estadual de Maringá (NAPD/UEM), Alessandra Constantin Francischini, Alexandre Gemelli, Denis Fernando Biffe, Diego Gonçalves Alonso, Éder Blainski, Eliezer Antonio Gheno, Fabiano Aparecido Rios, Gizelly Santos, Guilherme Braga Pereira Braz, Hugo de Almeida Dan,

Jethro Barros Osipe, João Guilherme Zanetti de Arantes, Luis Henrique Moraes Franchini, Michel Alex Raimondi, Pedro Martini e Talita Mayara de Campos Jumes, pela amizade e companheirismo durante este período e indispensável colaboração nos trabalhos desenvolvidos.

À secretária do Programa de Pós-graduação em Agronomia, Érika Cristina T. Sato, pelo atendimento profissional e competente durante este período de convivência.

A todas as pessoas que não foram citadas, mas de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada.

BIOGRAFIA

NAIARA GUERRA, filha de Claudinei Guerra e Norma Néspolo Guerra, nasceu no município de Paraguaçu Paulista, estado de São Paulo, aos 27 dias do mês de Setembro do ano de 1987.

Em Fevereiro de 2005, iniciou o curso de Engenharia Agrônômica na Escola Superior de Agronomia de Paraguaçu Paulista – ESAPP. Durante o período de graduação, participou de projetos de pesquisa na área da Ciência das Plantas Daninhas, sob a orientação do Professor Dr. Cleber Daniel de Góes Maciel. Graduou-se em Engenharia Agrônômica em 07 de fevereiro de 2009.

Em Março de 2009, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agronomia em nível de Mestrado, área de concentração em Proteção de Plantas, na Universidade Estadual de Maringá – Maringá – Paraná, sob orientação do professor Dr. Rubem Silvério de Oliveira Júnior.

ÍNDICE

Resumo.....	x
Abstract.....	xii
Introdução Geral.....	1
CAPÍTULO 1.....	3
Seleção de espécies bioindicadoras para os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium.....	3
Resumo.....	3
Abstract.....	4
Introdução.....	5
Material e Métodos.....	7
Resultados e Discussão.....	9
Conclusões.....	18
Referências Bibliográficas.....	19
CAPÍTULO 2.....	21
Persistência da atividade biológica de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da variação do pH do solo.....	21
Resumo.....	21
Abstract.....	22
Introdução.....	23
Material e Métodos.....	25
Resultados e Discussão.....	28
Conclusões.....	38
Referências Bibliográficas.....	39
CAPÍTULO 3.....	42
Lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da calagem do solo.....	42
Resumo.....	42
Abstract.....	43

Introdução.....	44
Material e Métodos.....	46
Resultados e Discussão.....	49
Conclusões.....	60
Referências Bibliográficas.....	61
Considerações Gerais.....	63
Apêndices.....	65

RESUMO

GUERRA, Naiara, M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, Fevereiro-2011, **Persistência da atividade biológica e lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da variação do pH do solo.** Orientador: Prof. Dr. Rubem Silvério de Oliveira Júnior; Co-Orientador: Dr. Jamil Constantin.

No Brasil, a maior parte das áreas cultivadas com algodão encontra-se em regiões de cerrado dos estados do Mato Grosso e Bahia, em áreas que naturalmente apresentam solos ácidos. Uma vez que esta característica pode afetar o comportamento dos herbicidas, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da variação do pH do solo na persistência e lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium. Inicialmente, foram realizados ensaios para selecionar a espécie bioindicadora mais adequada para monitorar a atividade desses herbicidas no solo. As espécies mais sensíveis para ambos os herbicidas foram pepino e milho, sendo adotado o pepino como espécie bioindicadora. A seguir, a persistência da atividade residual destes herbicidas foi avaliada por meio de dois ensaios com o trifloxysulfuron-sodium (7,5 e 15 g ha⁻¹) e dois com o pyriithiobac-sodium (70 e 140 g ha⁻¹). Constatou-se que a persistência do trifloxysulfuron-sodium na dose de 7,5 g ha⁻¹ não foi influenciada pelos níveis de pH. No entanto, na dose de 15 g ha⁻¹, maior persistência da atividade biológica foi verificada no solo com pH mais elevado. A atividade biológica do pyriithiobac-sodium inicialmente foi maior no solo com menor nível de pH. Porém, aos 210 DAA, não foi observada influência do pH na persistência deste herbicida para ambas as doses utilizadas. Por fim, estudou-se a lixiviação dos herbicidas em solos com e sem calagem. Os solos que receberam calagem apresentaram maior movimentação de ambos os herbicidas. Somente a calagem do solo com óxido de cálcio proporcionou lixiviação expressiva de trifloxysulfuron-sodium para

profundidades maiores que 20 cm. O pyriithiobac-sodium é altamente móvel no solo, sendo encontrado até 25 cm de profundidade independente da lâmina de precipitação. Comparando-se os dois herbicidas, observa-se que, apesar do pyriithiobac-sodium apresentar maior persistência, apresenta também maior mobilidade. Embora a lixiviação possa promover a retirada do herbicida das camadas superficiais do solo onde seu efeito sobre as plantas daninhas é mais perceptível, ela também pode implicar na sua migração para profundidades onde há maior limitação na atividade microbiana e, conseqüentemente, menor degradação. Esses fatos podem estar associados aos casos de “carryover” constatados após a aplicação dos herbicidas trifloxysulfuorn-sodium e pyriithiobac-sodium no campo.

Palavras chave: atividade residual, “carryover”, *Gossypium hirsutum*, inibidores de ALS, mobilidade.

ABSTRACT

GUERRA, Naiara, M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, February-2011, **Persistence of biological activity and leaching of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium as a function of soil pH.** Adviser: Prof. Dr. Rubem Silvério de Oliveira Júnior; Co-adviser: Dr. Jamil Constantin.

In Brazil, most of the areas planted with cotton are located in the Cerrado regions of Mato Grosso and Bahia, in areas that have naturally acidic soil. Once this characteristic can affect the behavior of herbicides, this study aimed to evaluate the effect of variation of soil pH on persistence and leaching of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium. Tests were performed to select the most appropriate bioindicator species to monitor the activity of these herbicides in soil. The most susceptible species to both herbicides were cucumber and corn, from which cucumber was adopted as a bioindicator species. Next, the persistence of residual activity of these herbicides was evaluated via two tests with trifloxysulfuron-sodium (7.5 and 15 g ha⁻¹) and two with pyriithiobac-sodium (70 and 140 g ha⁻¹). The persistence of trifloxysulfuron-sodium in rates of 7.5 g ha⁻¹ was not influenced by pH levels. However, at a rate of 15 g ha⁻¹, increased persistence of biological activity was observed in soil with higher pH. The biological activity of pyriithiobac-sodium was initially higher in soil with lower pH. But at 210 DAA there was no influence of pH on the persistence of this herbicide for both rates. Finally, the leaching of herbicides in soils with and without liming was studied. The limed soils showed greater movement of both herbicides. Only the soil liming with calcium oxide provided significant leaching of trifloxysulfuron-sodium to 20 cm of depth. The pyriithiobac-sodium is highly mobile in soil, being found up to 25 cm of depth independent of precipitation. Comparing both herbicides, it is possible to observe that despite showing greater

persistence, pyriithiobac-sodium also presents greater mobility. Although leaching may promote the removal of herbicide from the soil surface layers where its effect on weeds is more noticeable, it can also result in their migration to depths where there is a greater limitation on microbial activity and degradation. This may be linked to cases of carryover found after the application of this herbicide in the field.

Keywords: residual activity, carryover, *Gossypium hirsutum*, ALS inhibitors, mobility.

INTRODUÇÃO GERAL

O algodoeiro (*Gossypium hirsutum*) é muito sensível à interferência exercida pelas plantas daninhas. Além da concorrência por luz, água, nutrientes e outros fatores de produção, algumas espécies infestantes também podem dificultar a colheita e depreciar a qualidade da fibra colhida.

A cotonicultura empresarial praticada no Cerrado brasileiro corresponde a mais de 90% do algodão produzido no Brasil, e o manejo das plantas daninhas por meio de herbicidas é o principal método de controle empregado, tanto no sistema convencional de manejo do solo como no sistema de plantio direto.

A cultura do algodoeiro apresenta particularidades importantes que são decisivas em relação à tomada de decisão para a escolha do método de aplicação do herbicida escolhido. Na maior parte dos casos, torna-se necessária a combinação de mais de um método de aplicação.

O algodoeiro é cultivado num espaçamento que dificulta a cobertura do solo. Além disso, é uma cultura de crescimento inicial relativamente lento, o que o torna muito sensível à interferência imposta pelas plantas daninhas. Essa cultura necessita de um período total sem a interferência das plantas daninhas entre 20 e 80 dias após sua emergência, para que não ocorram quedas de produtividade. Um agravante é a necessidade de colheita no limpo, devido esta operação ser realizada por meio de colhedoras e pelo fato de que a presença de impurezas nas fibras colhidas afeta a qualidade e o preço das mesmas.

Dentre as possibilidades de métodos de aplicação de herbicidas, a aplicação em pré-emergência no início do ciclo do algodoeiro é prática consagrada entre os grandes produtores de algodão. Esta aplicação permite à cultura emergir no limpo e previne a interferência precoce das plantas daninhas. A aplicação em pré-emergência é normalmente complementada por uma ou mais aplicações em pós-emergência, em área total ou em aplicações dirigidas às entrelinhas.

As únicas opções de herbicidas seletivos para controle de espécies dicotiledôneas em pós-emergência em área total da cultura do algodão

convencional são o trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium. Ambos os herbicidas atuam inibindo a enzima acetolactato sintetase (ALS) e pertencem ao grupo químico das sulfoniluréias e ácidos pirimidiniloxibenzóico, respectivamente. A ação inicial inibe o crescimento das plantas daninhas, que posteriormente morrem em períodos de até duas semanas.

Muitos fatores interferem na degradação dos herbicidas inibidores de ALS, destacando-se temperatura, atividade microbiana, textura e pH do solo. Problemas vinculados à persistência da atividade residual destes herbicidas (“carryover”) em espécies cultivadas após a colheita do algodão têm sido observados em culturas como feijão (trifloxysulfuron-sodium) e trigo, soja e sorgo (pyriithiobac-sodium).

O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo selecionar espécies sensíveis aos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium que possam ser utilizadas como bioindicadoras em ensaios de comportamento destes herbicidas no solo. Utilizando-se destas espécies, procurou-se também verificar como o pH do solo interfere na persistência biológica e no potencial de lixiviação destes herbicidas.

CAPÍTULO 1

SELEÇÃO DE ESPÉCIES BIOINDICADORAS PARA OS HERBICIDAS TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOPAC-SODIUM

RESUMO - O uso de espécies bioindicadoras é muito comum em estudos do comportamento de herbicidas no solo. Trifloxysulfuron-sodium e pyriproxyfen-sodium são herbicidas recomendados para o controle de plantas daninhas em pós-emergência da cultura do algodão e apresentam potencial de “carryover” para culturas em sucessão. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a suscetibilidade de espécies vegetais às doses dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriproxyfen-sodium, buscando selecionar espécies que possam ser utilizadas no monitoramento de baixas concentrações destes herbicidas no solo. Dois ensaios foram conduzidos simultaneamente em delineamento inteiramente casualizado, dispostos em esquema fatorial 4x5, constituídos por quatro espécies utilizadas como bioindicadoras (pepino [*Cucumis sativus*], soja [*Glycine max*], milho [*Zea mays*] e feijão [*Phaseolus vulgaris*] e cinco doses dos herbicidas (trifloxysulfuron-sodium – 0,00, 0,94, 1,87, 3,75 e 7,5 g ha⁻¹ e pyriproxyfen-sodium 0,00, 8,75, 17,50, 35,00 e 70,00 g ha⁻¹) aplicadas em pré-emergência, antes da sementeira dos bioindicadores. Aos 21 dias após a aplicação, as plantas foram avaliadas quanto à fitointoxicação, altura e acúmulo de massa da parte aérea, calculando-se o I₅₀ (dose necessária para redução de 50% da variável analisada) visando comparar a sensibilidade das espécies aos herbicidas testados. O pepino e o milho comportaram-se como as espécies mais sensíveis aos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriproxyfen-sodium, tendo potencial para utilização em bioensaios com esses herbicidas.

Palavras-Chave: bioensaios, inibidores de ALS, pepino, comportamento no solo.

Selecting species bioindicators of the herbicides trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium.

ABSTRACT - Using bioindicator species is an ordinary tool in experiments concerning fate of herbicides in soil. Trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium are herbicides recommended for post-emergence weed control in cotton and may present potential carryover to rotational crops. This research was aimed at evaluating the susceptibility of vegetal species to a range of rates of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium, looking for selecting simultaneous experiments were carried out, with four replicates, in a factorial scheme 4x5. Four species were tested as bioindicators (cucumber [*Cucumis sativus*], soybeans [*Glycine max*], corn [*Zea mays*] and beans [*Phaseolus vulgaris*] at five rates of herbicide (trifloxysulfuron-sodium – 0.00, 0.94, 1.87, 3.75 and 7.5 g ha⁻¹ and pyriithiobac-sodium at 0.0, 8.75, 17.5, 35 and 70 g ha⁻¹). Twenty-one days after application (DAA) the biomass of aerial parts was harvested and weighed to provide the calculation of I₅₀ (rate necessary to decrease 50% of biomass accumulation) and permit the comparison of species susceptibility. Cucumber and corn behaved as the most sensitive species both to trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium, and presents potential to be used as bioindicator of for these herbicides.

Key-words: bioassays, ALS inhibitors, cucumber, fate of herbicides in soil.

INTRODUÇÃO

O trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium são herbicidas seletivos recomendados para o controle de plantas daninhas em pós-emergência da cultura do algodão (FREITAS et al., 2006). Ambos inibem a atividade da enzima acetolactato sintetase (ALS), que é responsável por catalisar a primeira reação na produção dos aminoácidos de cadeia ramificada valina, leucina e isoleucina. Após a absorção, herbicidas que inibem esta enzima são rapidamente translocados para a região de crescimento ativo das plantas, inibindo o seu desenvolvimento. As plantas suscetíveis acabam morrendo, devido à incapacidade de produzir os aminoácidos essenciais de que necessitam (OLIVEIRA Jr., 2001).

Embora sejam predominantemente utilizados em pós-emergência, estes herbicidas também possuem atividade no solo (VELETZA et al., 2005; MINTON et al., 2008). Este fato pode acrescentar atividade residual à ação pós-emergente destes herbicidas, mas, por outro lado, pode também representar risco potencial para espécies cultivadas em sucessão. Eventualmente, a persistência destes compostos pode também constituir risco de contaminação do lençol freático (BRIGHENTI et al., 2002).

Em relação ao trifloxysulfuron-sodium, mesmo sendo utilizado em baixas doses (em torno de $7,5 \text{ g ha}^{-1}$), o período de espera para o plantio de culturas sensíveis recomendado pelo fabricante é de, aproximadamente, oito meses a contar de sua aplicação (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). Esse fato pode limitar sua utilização em áreas onde o agricultor cultiva, por exemplo, feijão no inverno (PROCÓPIO et al., 2004), milho e sorgo (MINTON et al., 2008). O pyriithiobac-sodium apresenta atividade biológica superior a 120 dias, o que também pode causar injúrias em culturas de sucessão como sorgo, milho, trigo e arroz (VELETZA et al., 2005). No Brasil, estudos sobre o comportamento destes herbicidas no solo são limitados.

Segundo Inoue et al. (2002), dentre as técnicas analíticas que permitem a identificação e quantificação de resíduos de herbicidas no solo, destacam-se o

uso de radioisótopos e a cromatografia líquida e gasosa. Alternativamente, pode-se utilizar espécies vegetais que apresentam alta sensibilidade ao herbicida de interesse (bioindicadores), sendo esta técnica mais acessível que as citadas anteriormente devido ao menor custo para sua realização (SILVA et al., 2007; NUNES & VIDAL, 2009).

As vantagens dos bioensaios em estudos de comportamento de herbicidas no solo incluem, além da sua simplicidade e versatilidade, a alta sensibilidade (GROVES & KENT FORSTER, 1985), a detecção de metabólitos tóxicos, que pode não ocorrer com métodos químicos altamente específicos (BRATTAIN et al., 1983), e a habilidade de quantificar apenas a fração biologicamente ativa do herbicida, o que tem aplicabilidade direta em condições de campo (APPLEBY, 1985; KOTOULA-SYKA et al., 1993; STORK & HANNAH, 1996; LIMA et al., 1999).

Andrade et al. (2010), comparando resultados de lixiviação de ametryn em colunas de solo por bioensaios e cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, verificaram que, em algumas regiões da coluna onde as plantas indicadoras apresentaram sintomas de intoxicação entre 20 e 40%, não foi possível quantificar o herbicida por cromatografia. Provavelmente isto se deve ao fato de que o herbicida encontrava-se em concentração abaixo do limite de detecção do equipamento ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), e esta pequena quantidade de produto não detectada pela cromatografia pode causar injúrias em espécies sensíveis.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a susceptibilidade de espécies vegetais às doses dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium, buscando selecionar espécies que possam ser utilizadas como bioindicadores em ensaios de comportamento destes herbicidas no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos durante o mês de outubro de 2009, em casa de vegetação na Universidade Estadual de Maringá–UEM.

O solo utilizado como substrato apresentava textura franco-argilo-arenosa (66% de areia; 32% de argila e 2% de silte). Com relação às características químicas, apresentou pH de 5,2 em água, $3,68 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$; $3,90 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Ca^{+2} ; $1,60 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Mg^{+2} ; $0,45 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de K^+ ; $4,30 \text{ mg dm}^{-3}$ de P e $7,75 \text{ g dm}^{-3}$ de C.

Foram conduzidos simultaneamente experimentos para o herbicida trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium. Os tratamentos foram dispostos em esquema fatorial 4x5, sendo os fatores representados por quatro espécies utilizadas como bioindicadoras - pepino cv. Safira (*Cucumis sativus*), soja cv. V max (*Glycine max*), milho DKB 3904 (*Zea mays*) e feijão carioca (*Phaseolus vulgaris*); e cinco doses dos herbicidas (trifloxysulfuron-sodium – 0; 0,94; 1,87; 3,75 e 7,5 g ha^{-1} e pyriithiobac-sodium 0; 8,75; 17,5; 35 e 70 g ha^{-1}). O delineamento experimental utilizado para ambos os ensaios foi inteiramente casualizado, com quatro repetições.

As unidades experimentais foram compostas por vasos de polietileno, com capacidade de 3 dm^3 de solo, nos quais foram semeadas 5 sementes, à profundidade de 1-2 cm. Após a semeadura, os vasos foram irrigados e depois aguardou-se duas horas para proceder a aplicação dos herbicidas. A aplicação foi realizada em 03/10/2009, com um pulverizador costal pressurizado com CO_2 , munido de quatro pontas XR110.02, espaçadas em 0,50 metros, mantido à pressão de trabalho de 2 kgf cm^{-2} , o que resultou em um volume de calda de 200 L ha^{-1} . No momento da aplicação, a temperatura era de 22° C e a umidade relativa do ar era de 85%.

Decorridos 21 dias após a aplicação dos tratamentos (DAA), avaliou-se a porcentagem de intoxicação das espécies por meio da escala visual, em porcentagem, onde 0% corresponde à ausência de injúrias e 100% à morte das plantas, de acordo com recomendações da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas (SBCPD, 1995). Nesta data, também foi avaliado o efeito dos

tratamentos sobre a altura das plantas com auxílio de uma régua milimetrada, sendo realizada a medição da base das plantas até o meristema apical de crescimento. O número de plantas vivas por vaso foi anotado e em seguida foi colhida a parte aérea das mesmas. Este material foi pesado em balança de precisão a fim de se obter a massa fresca. Com base nos dados obtidos, estabeleceu-se o I_{50} (dose necessária para redução de 50% da variável utilizada em relação à testemunha sem herbicida), a fim de comparar a sensibilidade das espécies.

Os resultados de porcentagem de intoxicação, altura de plantas e de massa fresca da parte aérea dos bioindicadores foram submetidos à análise de variância e regressão. Os modelos de regressão foram escolhidos considerando-se a significância dos coeficientes de regressão e o significado biológico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as espécies testadas mostraram-se sensíveis ao herbicida trifloxysulfuron-sodium. As plantas de pepino, soja e milho apresentaram sintomas caracterizados por redução no porte, clorose no limbo foliar e necrose nos bordos foliares, sendo a intensidade proporcional à dose aplicada. Para o feijão, foi observada redução no porte e leve clorose, principalmente na dose de 7,5 g ha⁻¹. Na Figura 1, estão apresentados os resultados da avaliação de fitointoxicação para pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA do herbicida trifloxysulfuron-sodium.

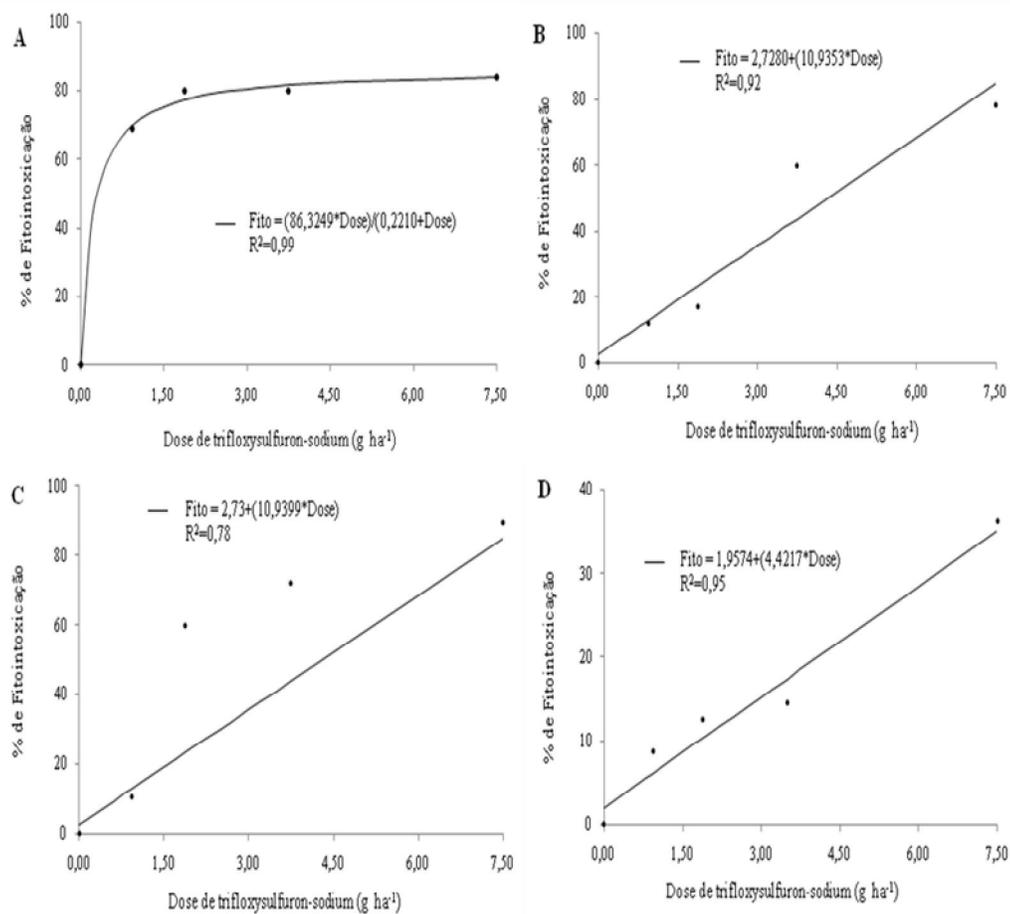


Figura 1. Efeito de doses de trifloxysulfuron-sodium na porcentagem de fitointoxicação das plantas de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

Dentre as espécies estudadas, observa-se que o pepino foi a que apresentou maior sensibilidade, pois a utilização de apenas 0,6 g ha⁻¹ foi suficiente para proporcionar fitointoxicação superior a 60%. A partir da dose de 1,3 g ha⁻¹, os níveis de intoxicação se estabilizaram, ficando entre 74 e 84% (Figura 1). De acordo com a Tabela 1, a utilização de 0,30 g ha⁻¹ de trifloxysulfuron-sodium proporcionou intoxicação de 50% no pepino.

Tabela 1. Valores de I₅₀ para os herbicidas trifloxysulfuron-sodium.

I ₅₀ de trifloxysulfuron-sodium (g ha ⁻¹) ¹			
Espécie	Fitointoxicação	Altura	Massa fresca
Pepino	0,30	2,53	1,66
Soja	4,33	4,41	2,44
Milho	4,32	2,34	2,12
Feijão	>7,50	>7,50	>7,50

¹ Dose necessária para proporcionar 50% de fitointoxicação ou redução de 50% na altura de plantas e massa fresca da parte aérea.

Soja, milho e feijão apresentaram incremento linear da fitointoxicação com o aumento da dose de trifloxysulfuron-sodium. No entanto, para as duas primeiras espécies, a cada grama do herbicida utilizado a intoxicação aumentou em aproximadamente 11%, enquanto que para o feijão, essa taxa foi de 4,4% (Figura 1). Dentro do intervalo de doses estudado, o feijão foi a espécie menos sensível ao trifloxysulfuron-sodium, com níveis máximos de intoxicação de 40%. Isso pode ser comprovado pelos dados dispostos na Tabela 1.

Quando o solo cultivado com milho recebeu a aplicação de 7,5 g ha⁻¹ de trifloxysulfuron-sodium, a intoxicação chegou a níveis próximos a 85% (Figura 1), semelhante ao trabalho realizado em casa de vegetação por Minton et al. (2008).

O principal sintoma de fitointoxicação das plantas de pepino após a aplicação do herbicida pyriithiobac-sodium foi a intensa redução do porte, independentemente da dose utilizada. Essas plantas não se desenvolveram e

permaneceram até o momento da coleta da parte aérea (21 DAA) somente com suas folhas cotiledonares, ao passo que a testemunha nesta mesma época já possuía três folhas verdadeiras. Para o milho, estes sintomas caracterizaram-se por redução do porte, as plantas não emitiam folhas novas, clorose internerval e necrose dos bordos foliares, variável em intensidade com a dose utilizada. A soja e o feijão apresentaram redução no porte e leve clorose.

Os resultados de porcentagem de fitointoxicação para pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA de pyriithiobac-sodium encontram-se na Figura 2. As plantas de pepino e milho apresentaram comportamento semelhante e suas respostas frente à aplicação do herbicida foram ajustadas por meio da equação hiperbólica. Para estas espécies, a utilização de doses a partir de 20 e 12 g ha⁻¹, respectivamente, proporcionaram sintomas severos de intoxicação (>90%). Para a soja e o feijão, o aumento na dose trouxe incrementos lineares nos níveis de intoxicação, com taxa de aumento de 1,2% e 0,49%, respectivamente, para cada grama de pyriithiobac-sodium acrescentada. A análise deste parâmetro evidencia que, embora botanicamente relacionadas, as plantas de feijão e soja apresentam intensidades de resposta variáveis, sendo o feijão mais tolerante que a soja.

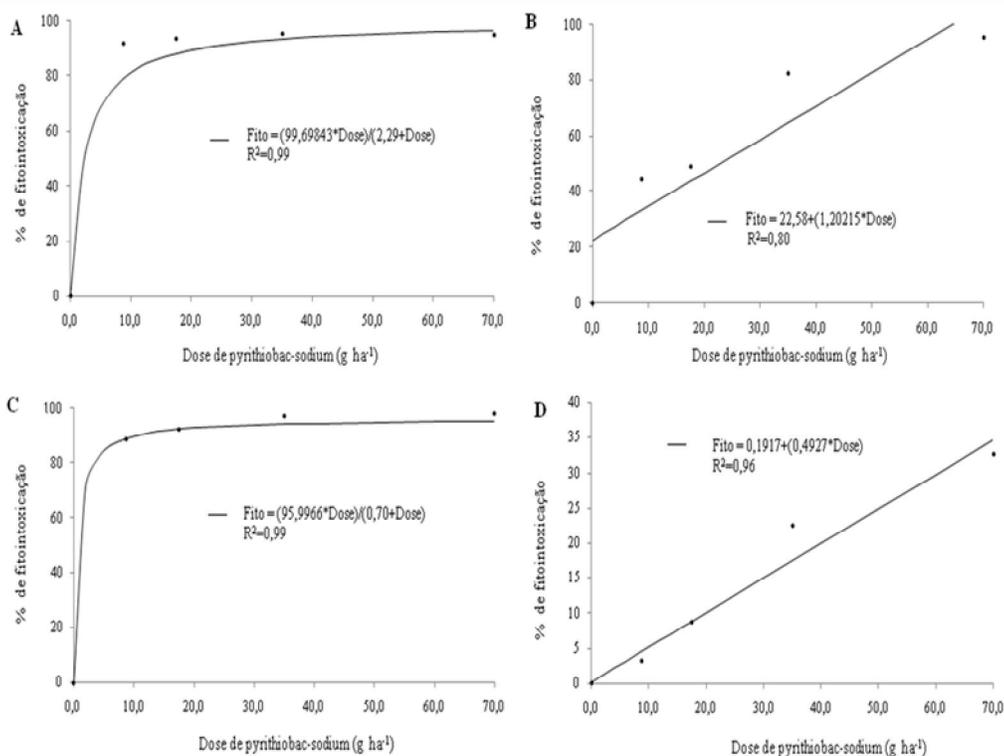


Figura 2. Efeito de doses de pyriithiobac-sodium na porcentagem de fitointoxicação das plantas de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

Comparando os resultados de I_{50} para fitointoxicação obtidos na Tabela 2, verifica-se que as espécies que apresentaram maior sensibilidade foram em ordem decrescente, milho, pepino, soja e feijão.

Tabela 2. Valores de I_{50} para os herbicidas pyriithiobac-sodium.

Espécie	I_{50} de pyriithiobac-sodium (g ha^{-1}) ¹		
	Fitointoxicação	Altura	Massa fresca
Pepino	2,30	2,64	1,85
Soja	22,80	59,40	-
Milho	0,76	2,40	3,40
Feijão	>70,00	>70,00	>70,00

¹ Dose necessária para proporcionar 50% de fitointoxicação ou redução de 50% na altura de plantas e massa fresca da parte aérea.

Constatou-se efeito significativo ($P < 0,05$) das doses de trifloxysulfuron-sodium sobre a altura das plantas de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D). Para estas espécies, o aumento da dose resultou em plantas com menor altura, porém, a intensidade da resposta variou com a espécie testada (Figura 3).

As espécies que apresentaram maior sensibilidade em relação a esta variável foram o pepino e o milho, para as quais a utilização de 2,53 e 2,34 g ha⁻¹ de trifloxysulfuron-sodium, respectivamente, foram suficientes para reduzir em 50% a altura, enquanto que para a soja foi necessário a utilização da dose 4,41 g ha⁻¹ para observar-se efeito semelhante (Tabela 1). Para o feijão, a redução na altura não foi expressiva, pois mesmo a dose de 7,5 g ha⁻¹ deste herbicida não foi suficiente para reduzir em 50% a altura das plantas.

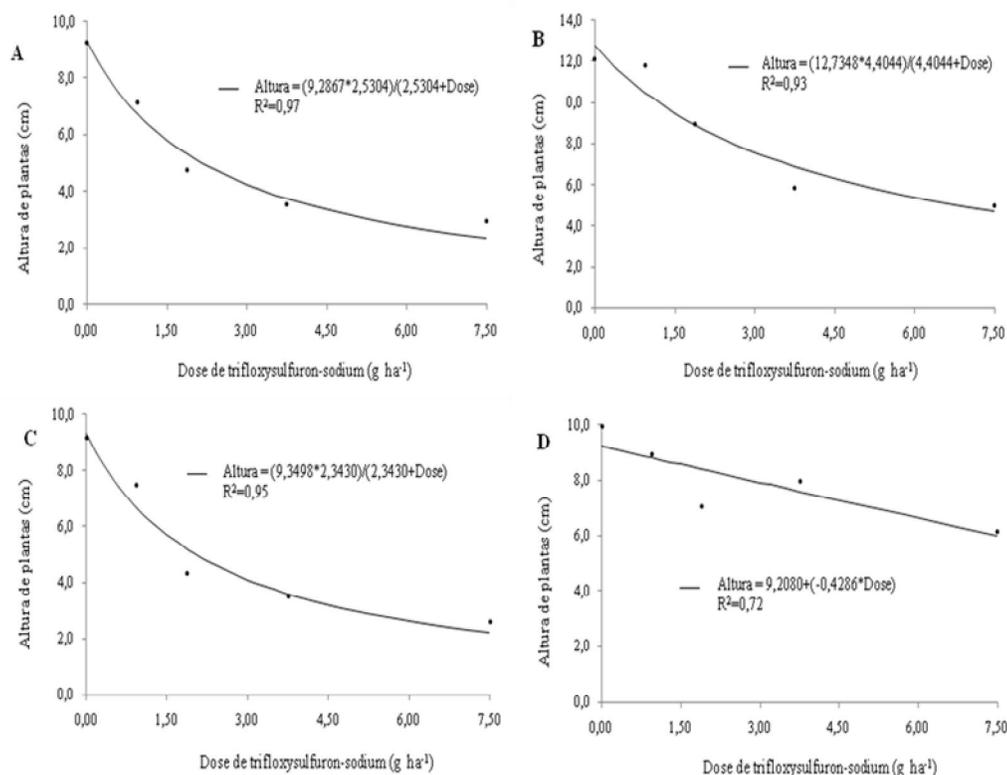


Figura 3. Efeito de doses de trifloxysulfuron-sodium sobre altura das plantas de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

O efeito das doses de pyriithiobac-sodium sobre a altura das espécies encontra-se na Figura 4. Foi possível constatar que o pepino (A) e o milho (C) foram às espécies mais sensíveis a este herbicida, já que doses de 2,64 e 2,40 g ha⁻¹ foram suficientes para reduzir a altura em 50% (Tabela 2). Quando semeado no solo, onde este herbicida havia sido aplicado, o pepino não emitiu folhas verdadeiras, o que explica a intensidade de declive da curva.

Para a soja, o aumento de uma unidade na dose aplicada do herbicida proporcionou redução de 0,09 cm na altura das plantas, já para o feijão, esta redução foi bem menor (0,05 cm), evidenciando novamente que esta espécie não é muito sensível a este herbicida, não sendo, portanto, uma boa alternativa como bioindicador de baixas concentrações deste produto no solo (Figura 4).

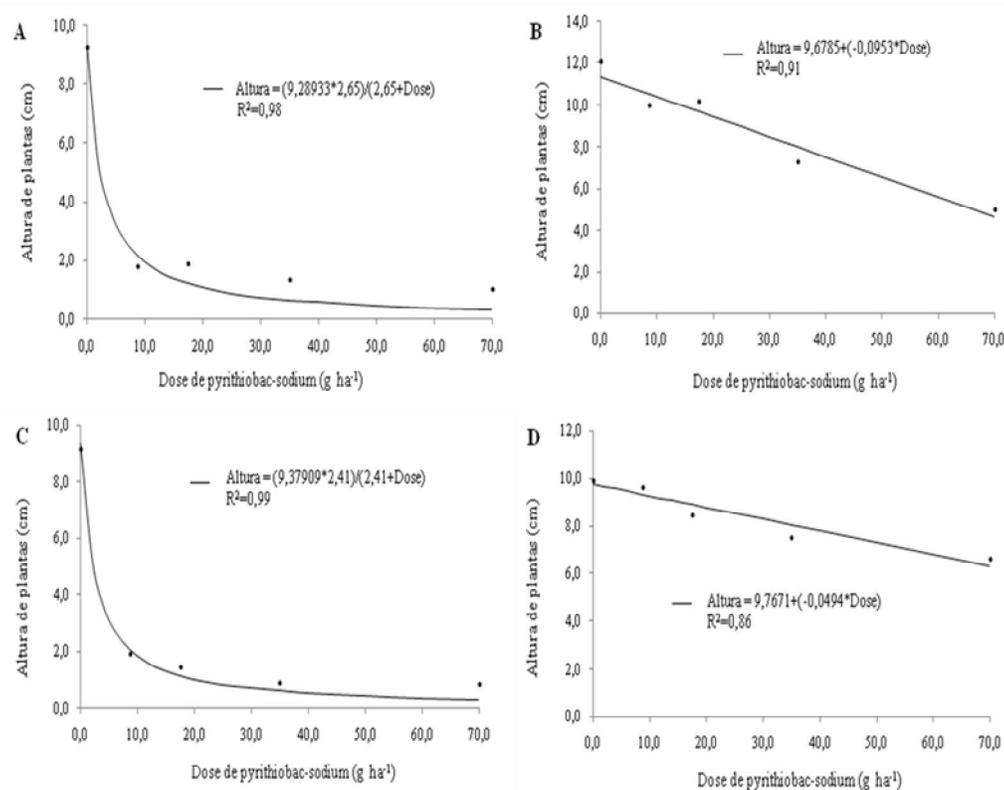


Figura 4. Efeito de doses de pyriithiobac-sodium sobre a altura das plantas de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

Na Figura 5, estão apresentados os dados de massa fresca da parte aérea para pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA de trifloxysulfuron-sodium. Analisando o I_{50} (Tabela 1), verifica-se que o feijão foi a espécie menos sensível, pois a dose mais alta ($7,5 \text{ g ha}^{-1}$) proporcionou uma redução de apenas 23% em relação às plantas semeadas no solo sem herbicida.

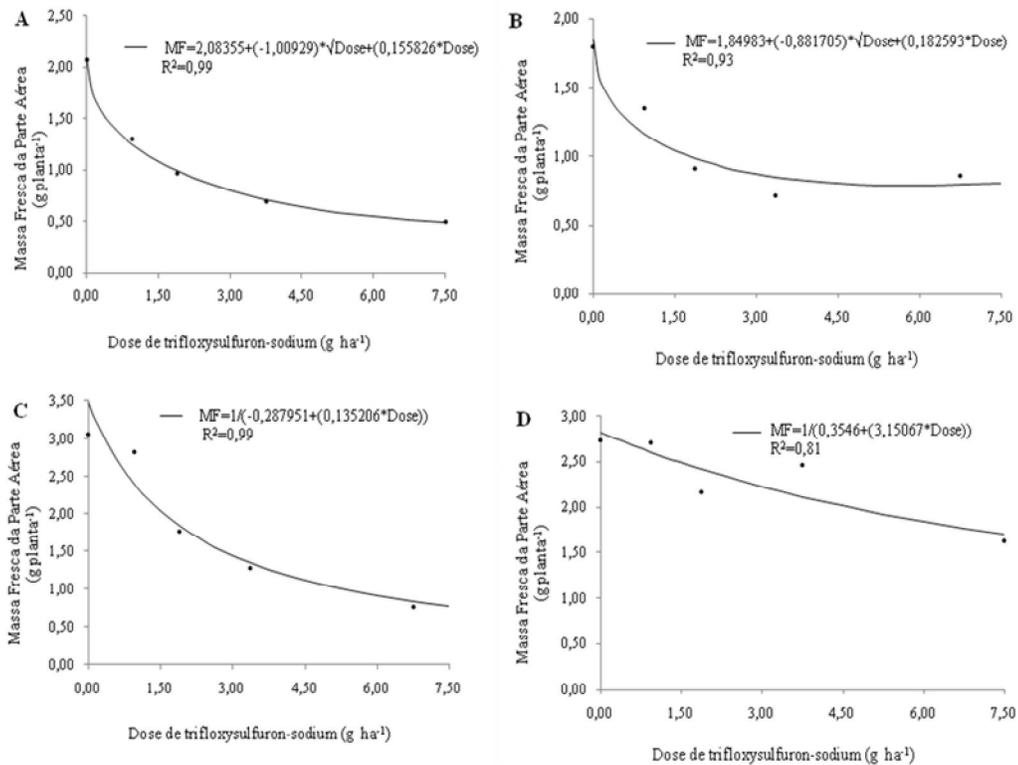


Figura 5. Efeito de doses de trifloxysulfuron-sodium na massa fresca da parte aérea de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

As plantas de soja e milho apresentaram comportamento semelhante (Figura 5, B e C), mostrando alta sensibilidade ao trifloxysulfuron-sodium, com I_{50} de 2,44 e 2,12, respectivamente (Tabela 1). A redução na massa fresca das plantas de milho chegou a 70% quando foi aplicada a dose mais alta, corroborando resultados de Minton et al. (2008), que verificaram redução de 84% na massa fresca da parte aérea do milho quando semeado no mesmo dia da aplicação de $7,5 \text{ g ha}^{-1}$ de trifloxysulfuron-sodium, também em solo de textura franco-argilo-arenosa.

Para o pepino, a dose de 1,66 g ha⁻¹ de trifloxysulfuron-sodium já foi suficiente para inibir em 50% o acúmulo de massa fresca, mostrando ser, dentre as espécies estudadas, aquela com maior sensibilidade às baixas concentrações deste herbicida no solo (Tabela 1).

Os resultados de massa fresca da parte aérea para pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D) após a aplicação de diferentes doses de pyriithiobac-sodium encontram-se na Figura 6. Para a soja, não houve diferença significativa entre as doses, não havendo, então, o ajuste de equação. O feijão demonstrou a menor sensibilidade a este herbicida dentre as espécies utilizadas, apresentando redução máxima de 24% com a dose recomendada (70 g ha⁻¹).

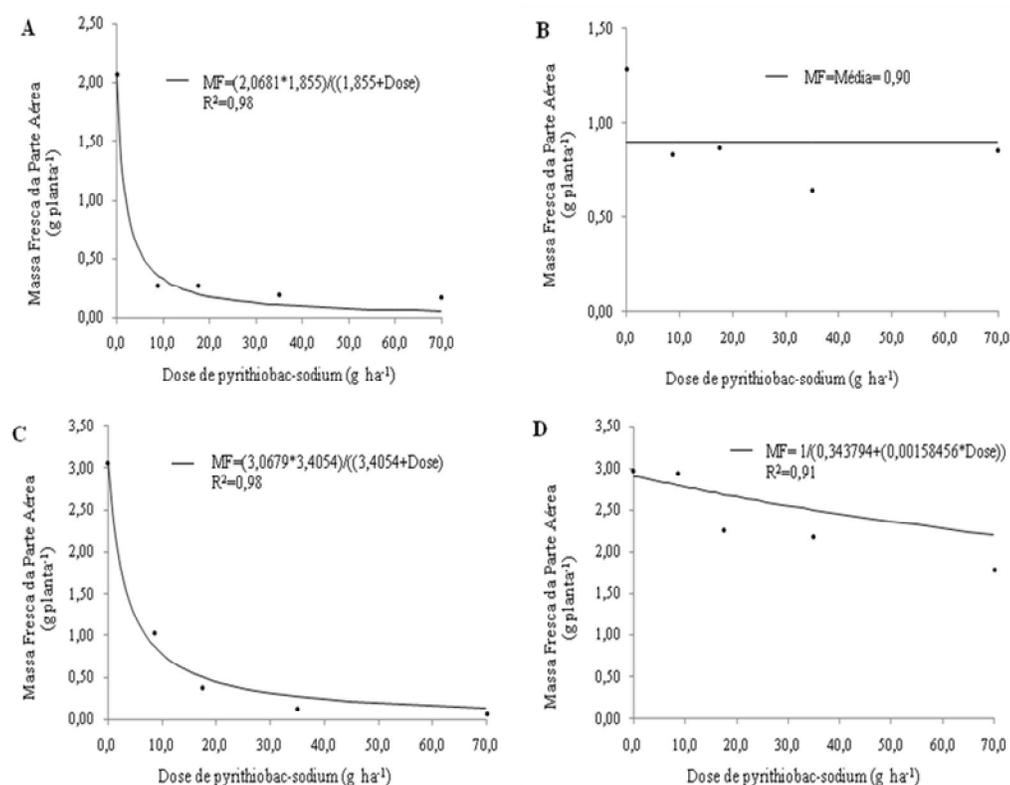


Figura 6. Efeito de doses de pyriithiobac-sodium na massa fresca da parte aérea de pepino (A), soja (B), milho (C) e feijão (D), aos 21 DAA.

O milho mostrou-se sensível ao pyriithiobac-sodium apresentando I₅₀ de 3,40 (Tabela 2). Valetza et al. (2005) também verificaram que o milho foi

sensível e o utilizaram em bioensaios de comportamento deste herbicida no solo.

O pepino foi a espécie mais sensível ao pyriithiobac-sodium, uma vez que doses de 1,85 g ha⁻¹ já foram suficientes para reduzir em 50% o acúmulo de massa fresca (Tabela 2), dose esta 37 vezes inferior à recomendada.

Dentre as espécies estudadas, o pepino e o milho se mostraram bastantes sensíveis aos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium podendo ser utilizadas em bioensaios com estes herbicidas. Ambas as espécies são utilizadas em ensaios com herbicidas inibidores de ALS. Pinto et al. (2009) utilizaram o milho como espécie bioindicadora dos herbicidas imazethapyr+imazapic, assim como Gazziero et al. (1997) para imazethapyr e imazaquin e Valetza et al. (2005) para pyriithiobac-sodium.

A utilização de pepino como espécie bioindicadora de herbicidas inibidores de ALS também é descrita em trabalhos publicados anteriormente. Vários autores utilizaram esta espécie em seus trabalhos, como Inoue et al. (2000; 2002) e Gazziero et al. (1997) para imazethapyr e imazaquin, Monquero et al. (2010) para imazapic, Novo et al. (1997) para imazaquin, Nunes & Vidal (2009) para chloransulan-methyl e imazaquin, Chiang & Chiang (2001) para pyrazosulfuron-ethyl, bensulfuron-ethyl e imazosulfuron e Monquero et al., (2008) para a mistura formulada de ametryn+trifloxysulfuron-sodium.

CONCLUSÕES

Dentre as espécies utilizadas, o feijão foi a que se mostrou menos sensível aos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyrithiobac-sodium, não sendo boa indicadora da presença destes herbicidas no solo.

O pepino e o milho comportaram-se como as espécies mais sensíveis aos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyrithiobac-sodium, tendo grande potencial para utilização como plantas bioindicadoras em ensaios de comportamento destes herbicidas no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, S.R.B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v.28, n.3, p.655-663, 2010.
- APPLEBY, A.P. Factors in examining fate of herbicides in soil with bioassays. **Weed Science**, v.33, p.2-6, 1985.
- BRATTAIN, R.L.; FAY, P.K.; LOCKERMAN, R.N. Comparison of bioassays for atrazine residue in soils. **Agronomy Journal**, v.75, p.192-194, 1983.
- BRIGHENTI, A.M. et al. Persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazine aplicado na cultura do milho sobre a cultura do girassol em sucessão. **Planta Daninha**, v.20, n.2, p.291-297, 2002.
- CHIANG, Y.J.; CHIANG, M.Y. Bioassay for detecting the residual activities of sulfonyleurea herbicides in paddy water. **Weed Science Bull.** v.22, n.2, p.85-99, 2001.
- FREITAS, R.S. et al. Manejo de plantas daninhas na cultura do algodoeiro com s-metolachlor e trifloxysulfuron-sodium em sistema de plantio convencional. **Planta Daninha**, v.24, n.2, p.311-318, 2006.
- GAZZIERO, D.L.P. et al. Persistência dos herbicidas imazaquin e imazethapyr no solo e os efeitos sobre plantas de milho e pepino. **Planta Daninha**, v.15, n.2, p.162-168, 1997.
- GROVES, E.M.; KENT FORSTER, R.K. A corn (*Zea mays* L.) bioassay technique for measuring chlorsulfuron in three Saskatchewan soils. **Weed Science**, v.33, p.825-828, 1985.
- INOUE, M.H. 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. et al. Persistência da atividade biológica de imazaquin e imazethapyr aplicados em duas épocas do ano. **Acta Scientiarum**, v.22, n.4, p.993-997, 2000.
- KOTOULA-SYKA, E. et al. Phytotoxicity and persistence of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, triasulfuron and tribenuron-methyl in three soils. **Weed Research**, v.33, p.355-367, 1993.
- LIMA, R.O. et al. Comportamento do herbicida flumioxazin em solo com diferentes doses de calcário. **Revista Ceres**, v.46, n.268, p.607-613, 1999.

- MINTON, B.W.; MATOCHA, M.A.; SENSEMAN, S.A. Rotational crops response to soil applied trifloxysulfuron. **Weed Technology**, v.22, p.425-430, 2008.
- MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v.28, n.1, p.185-195, 2010.
- MONQUERO, P.A. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v.26, n.2, p.403-408, 2008.
- NOVO, M.C.S.S. et al. Persistência de imazaquin em latossolo roxo cultivado com soja. **Planta Daninha**, v.15, n.1, p.30-38, 1997.
- NUNES, A.L.; VIDAL, R.A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.19, p.19-28, 2009.
- OLIVEIRA JR., R.S. In: Mecanismos de Ação de Herbicidas. OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J. (Coord.) **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001, p.209-260
- PINTO, J.J.O. et al. Milho (*Zea mays*) como espécie bioindicadora da atividade residual de (imazethapyr+imazapic). **Planta Daninha**, v.27, n.esp., p.1005-1014, 2009.
- PROCÓPIO, S.O. et al. Potencial de espécies vegetais para a remediação do herbicida trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v.23, n.1, p.9-16, 2004.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 5 ed. Londrina, PR: 2005. 591 p.
- SILVA, A.A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, 2007. p.189-248.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas**. Londrina: SBCPD, 1995. 42p.
- STORK, P.; HANNAH, M. C. A bioassay method for formulation testing and residue studies of sulfonylurea and sulfonamide herbicides. **Weed Research**, v.36, p.271-281, 1996.
- VELETZA, V.G. et al. Activity, adsorption, mobility and field persistence of pyriproxyfen in three soils. **Weed Science**, v.53, p.212-219, 2005.

CAPÍTULO 2

PERSISTÊNCIA DA ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOPAC-SODIUM EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DO SOLO

RESUMO – No Brasil, a maior parte das áreas cultivadas com algodão encontra-se em regiões de cerrado dos estados do Mato Grosso e Bahia, em áreas que naturalmente apresentam solos ácidos. Buscou-se investigar, neste trabalho, se a acidez do solo afeta a persistência da atividade biológica dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriproxyfen-sodium, utilizando um bioindicador como técnica de detecção. Foram conduzidos quatro experimentos simultaneamente: dois com o herbicida trifloxysulfuron-sodium (7,5 e 15 g ha⁻¹) e dois com o pyriproxyfen-sodium (70 e 140 g ha⁻¹). Para todos os experimentos, foi utilizado delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições, em esquema fatorial (3x8)+3. Os fatores estudados foram três níveis de pH do solo (4,2; 4,9 e 5,5) e oito épocas de semeadura da espécie bioindicadora (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 DAA), além de três testemunhas sem aplicação do herbicida. A persistência do trifloxysulfuron-sodium na dose de 7,5 g ha⁻¹ não foi influenciada pelos níveis de pH. No entanto, na dose de 15 g ha⁻¹, a maior persistência da atividade biológica foi verificada no solo com pH mais elevado. O pyriproxyfen-sodium apresentou intensa atividade biológica até 210 DAA, para as doses de 70 e 140 g ha⁻¹. Sua atividade biológica inicialmente foi maior no solo com menor nível de pH. Porém, aos 210 DAA, não foi observada influência dos níveis de pH na persistência deste herbicida para ambas as doses utilizadas.

Palavras-Chave: bioindicador, “carryover”, inibidores de ALS, residual de herbicidas.

Persistence of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium biological activity in soil as a function of soil pH variation.

ABSTRACT – In Brazil, most of the areas planted with cotton are located in the Cerrado regions of Mato Grosso and Bahia, in areas with naturally acidic soil. In this research, we investigated whether soil acidity may interfere with the persistence of biological activity of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium, using a bioindicator as detection technique. Four experiments were conducted simultaneously: two with trifloxysulfuron-sodium (7.5 and 15 g ha⁻¹) and two with pyriithiobac-sodium (70 and 140 g ha⁻¹), using a completely randomized design with four replications in a factorial scheme (3x8)+3 for all experiments. Treatments were composed by three levels of soil pH (4.2, 4.9, and 5.5), eight sowing periods of the bioindicator (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, and 210 DAA), and three control treatments without herbicide application. The persistence of trifloxysulfuron-sodium in rates of 7.5 g ha⁻¹ was not influenced by pH levels. However, at 15 g ha⁻¹ an increase in the persistence of biological activity was observed under higher pH soil. Pyriithiobac-sodium showed intense biological activity until 210 DAA for rates of 70 and 140 g ha⁻¹. Its biological activity was initially higher in soil with lower pH. But at 210 DAA there was no influence of pH levels in the persistence of this herbicide for both rates.

Key-words: bioindicator, carryover, ALS inhibitors, residual activity.

INTRODUÇÃO

Os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium são as únicas opções de herbicidas seletivos para aplicação em pós-emergência em área total, para controle de plantas daninhas dicotiledôneas, na cultura do algodão convencional. Estes herbicidas apresentam a inibição da enzima acetolactato sintetase (ALS) como mecanismo de ação (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

O trifloxysulfuron-sodium é um herbicida do grupo das sulfoniluréias, que apresenta solubilidade em água de 63 mg L⁻¹ em pH 5,0 e 5016 mg L⁻¹ em pH 7,0. Possui um grupo funcional ionizável com um pKa de 4,76. É considerado um ácido fraco, predominando na forma neutra quando o pH do meio encontra-se abaixo do seu pKa e na forma aniônica quando o pH do meio é mais alto do que o pKa (MATOCHA & SENSEMAN, 2007). O pyriithiobac-sodium pertence ao grupo químico dos ácidos pirimidiniloxibenzóicos e também é um ácido fraco, com pKa de 2,34, sendo encontrado predominantemente em sua forma aniônica na maioria dos solos. É fracamente adsorvido pelos colóides do solo, apresentando coeficiente de partição (K_d) entre 0,22 e 0,59 L kg⁻¹, o que sugere que este produto pode mover-se facilmente no perfil do solo (BASKARAN & KENNEDY, 1999). A meia-vida média do pyriithiobac-sodium em condições de campo é de 62 dias, sendo que sua atividade residual no solo pode causar injúrias em culturas em sucessão como soja, trigo e sorgo (WEBSTER & SHAW, 1995). Segundo Smith et al. (2005), problemas de “carryover” relacionados ao pyriithiobac-sodium têm sido observados em solos com elevados teores de argila e baixos valores de pH.

Os herbicidas do grupo das sulfoniluréias são degradados no solo devido aos processos microbiológicos e químicos, sendo estes particularmente importantes em solos ácidos (CAMBON et al., 1992). A degradação deste grupo de herbicidas ocorre mais rapidamente em solos não-estéreis que em solos estéreis (BOSCHIN et al., 2003). Devido à capacidade de dissociação em função da variação do pH, herbicidas com características de ácidos fracos também

apresentam outras propriedades, além da sorção, que variam em função da acidez do meio, entre elas a solubilidade e a persistência.

As sulfoniluréias têm muitos grupos funcionais susceptíveis a diferentes reações de hidrólise. A principal reação de degradação química desse grupo de herbicidas é a clivagem das pontes destas moléculas, a qual depende do pH do meio em que elas se encontram (SARMAH et al., 2000).

Segundo Sarmah & Sbadie (2002), os herbicidas do grupo das sulfoniluréias são hidrolisados mais rapidamente quando estão em solução aquosa ácida e ficam em sua forma estável quando em soluções aquosas neutras ou alcalinas. Estes resultados são confirmados por Matocha & Senseman (2007), os quais verificaram que o herbicida trifloxysulfuron-sodium é hidrolisado mais rapidamente em soluções aquosas com pH 5,0 se comparado com soluções com pH 7,0 e 9,0.

No Brasil, tem-se observado frequentemente a ocorrência de intoxicação em culturas sensíveis semeadas após a utilização de herbicidas nas culturas antecessoras (OLIVEIRA Jr. 2001; BRIGHENTI et al., 2002a, b; PINTO et al., 2009). A maioria das áreas cultivadas com algodão no Brasil encontra-se em regiões de cerrado dos estados do Mato Grosso e Bahia, em áreas que naturalmente apresentam solos ácidos. Buscou-se investigar, neste trabalho, se a acidez do solo pode interferir na persistência da atividade biológica dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium, utilizando um bioindicador como técnica de detecção.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos simultaneamente durante os meses de novembro de 2009 a julho de 2010, em casa de vegetação localizada no campus da Universidade Estadual de Maringá-UEM.

O solo utilizado como substrato foi classificado como sendo de textura franco-argilo-arenosa, sendo constituído por 71% de areia, 27% de argila e 2% de silte. Com relação às características químicas, apresentou pH (H₂O) de 4,2, 6,64 cmol_c dm⁻³ de H⁺+Al³⁺, 0,43 cmol_c dm⁻³ de Ca⁺², 0,11 cmol_c dm⁻³ de Mg⁺², 0,02 cmol_c dm⁻³ de K⁺, 1,2 mg dm⁻³ de P e 6,97g dm⁻³ de C. Amostras deste solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm, sendo posteriormente secas ao ar, peneiradas (2 mm) e acondicionadas em sacos plásticos. A acidez do solo foi neutralizada mediante aplicações de calcário dolomítico (PRNT de 87%) correspondentes a 2250 e 4500 kg ha⁻¹. Após a homogeneização do calcário ao solo, as amostras foram incubadas por 90 dias, com umidade suficiente para permitir a reação do solo. Os valores de pH (H₂O), após o período de incubação, foram de 4,2 (solo sem calcário), 4,9 (2250 kg de calcário dolomítico ha⁻¹) e 5,5 (4500 kg de calcário dolomítico ha⁻¹).

Foram conduzidos simultaneamente quatro experimentos: dois com o herbicida trifloxysulfuron-sodium (o primeiro aplicando-se o herbicida na dose de 7,5 g ha⁻¹ e o segundo aplicando-se 15 g ha⁻¹) e dois com o pyriithiobac-sodium (o primeiro com a dose de 70 g ha⁻¹ e o segundo com 140 g ha⁻¹). Para todos os experimentos, foi utilizado delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições, em esquema fatorial (3x8)+3. Os fatores estudados em cada experimento foram compostos por três níveis de pH do solo (4,2, 4,9 e 5,5) e oito épocas de semeadura da espécie bioindicadora (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias após a aplicação dos herbicidas - DAA), além de três testemunhas sem aplicação do herbicida, uma para cada pH. A espécie bioindicadora utilizada foi o pepino (*Cucumis sativus*), escolhida com base no resultado prévio (GUERRA et al., 2010).

A aplicação dos tratamentos herbicidas foi realizada em 02/11/2009, com um pulverizador costal pressurizado com CO₂, munido de quatro pontas XR110.02, mantido à pressão de trabalho de 2 kgf cm⁻², o que resultou em um volume de calda de 200 L ha⁻¹. No momento da aplicação, as condições ambientais eram temperatura de 27° C, umidade relativa do ar de 75%, vento de 1,5 km h⁻¹ e solo úmido.

Durante o período de tempo compreendido entre a aplicação dos herbicidas e a sementeira do bioindicador, os vasos que aguardavam a sementeira receberam irrigação equivalente a uma precipitação de 15 mm semanais, sendo a aplicação parcelada em duas vezes por semana. Após cada período de tempo pré-determinado, foram semeadas cinco sementes do bioindicador por unidade experimental (vasos de polietileno com capacidade de 0,75 dm³ de solo), à profundidade de 1,5 cm.

Decorridos 21 dias da sementeira do bioindicador, foram avaliadas a porcentagem de intoxicação por meio de método visual (onde 0% equivale a nenhum sintoma de intoxicação e 100% à morte total das plantas), de acordo com recomendações da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas (SBCPD, 1995), e a altura das plantas. O número de plantas vivas foi anotado e em seguida foi feito o corte da parte aérea. Este material foi pesado em balança de precisão a fim de se obter a massa fresca da parte aérea. Para os dados de altura e massa fresca da parte aérea, foram calculadas as porcentagens de inibição em relação à respectiva testemunha sem herbicida para cada nível de pH do solo.

Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F e à análise de regressão. Os modelos foram escolhidos considerando-se o coeficiente de determinação e o significado biológico. Para o herbicida trifloxysulfuron-sodium, utilizou-se o modelo exponencial e, para o pyriithiobac-sodium, os modelos linear e Broken-Stick (COLWELL et al., 1988).

O modelo exponencial utilizado neste trabalho é representado pela equação $Y=A^{(-B*X)}$, na qual Y representa a estimativa da variável em questão, A é a inibição máxima, B é o valor de declínio constante e X a época de sementeira do bioindicador.

O modelo Broken-Stick é expresso na forma original pela equação $Y=A+B(X-P)-(|X-P|)$ e na forma adaptada pela equação $Y=A+B(X-P)+(|X-P|)$, em que Y representa a estimativa da variável em questão, A é a inibição máxima, B é a metade do ângulo entre a projeção do patamar máximo e a reta inclinada, $|$ representa módulo, P é o valor de X quando a curva muda seu comportamento, ou seja, é o valor de X no qual tem início a redução na porcentagem de inibição e X é a época de semeadura do bioindicador. O modelo linear é representado pela equação $Y=A+(-B*X)$, na qual Y representa a estimativa da variável em questão, A é a inibição máxima, B é a taxa de declínio da variável analisada e X representa a época de semeadura do bioindicador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais sintomas de fitointoxicação observados nas plantas de pepino após a semeadura em solo tratado com trifloxysulfuron-sodium caracterizaram-se por clorose no limbo foliar seguida de necrose nos bordos foliares, havendo também supressão do crescimento do bioindicador. As notas das avaliações visuais consideraram ambos os sintomas.

A dose utilizada influenciou diretamente a persistência da atividade biológica do trifloxysulfuron-sodium em todos os níveis de pH. Para a dose de 7,5 g ha⁻¹ (Figura 1A), notou-se sintomas mais intensos de intoxicação quando a semeadura ocorreu até 30 DAA, e nenhum sintoma a partir dos 90 DAA, ao passo que para a dose de 15 g ha⁻¹ (Figura 1B), os sintomas mais evidentes ocorreram até os 60 DAA (pH 4,2 e 4,9) ou 90 DAA (pH 5,5), e nenhum sintoma foi observado a partir de 150 DAA.

Quando o bioindicador foi semeado imediatamente após a aplicação da dose recomendada do trifloxysulfuron-sodium, foram observadas diferenças na intoxicação das plantas, sendo as maiores injúrias observadas no solo com pH 4,2. No entanto, um período em torno de 60 DAA foi suficiente para reduzir as porcentagens de intoxicação para menos de 3% (Figura 1A).

Na dose de 15 g ha⁻¹ (Figura 1B), o comportamento foi diferente em relação aos níveis de pH, sendo que as injúrias mais severas ocorreram no solo com maior pH. Aos 40 DAA, os solos com níveis de pH 4,2 e 4,9 apresentaram injúrias próximas a 11%. Contrariamente, para que esse mesmo valor de intoxicação fosse atingido no pH 5,5, foi necessário um período de 70 DAA.

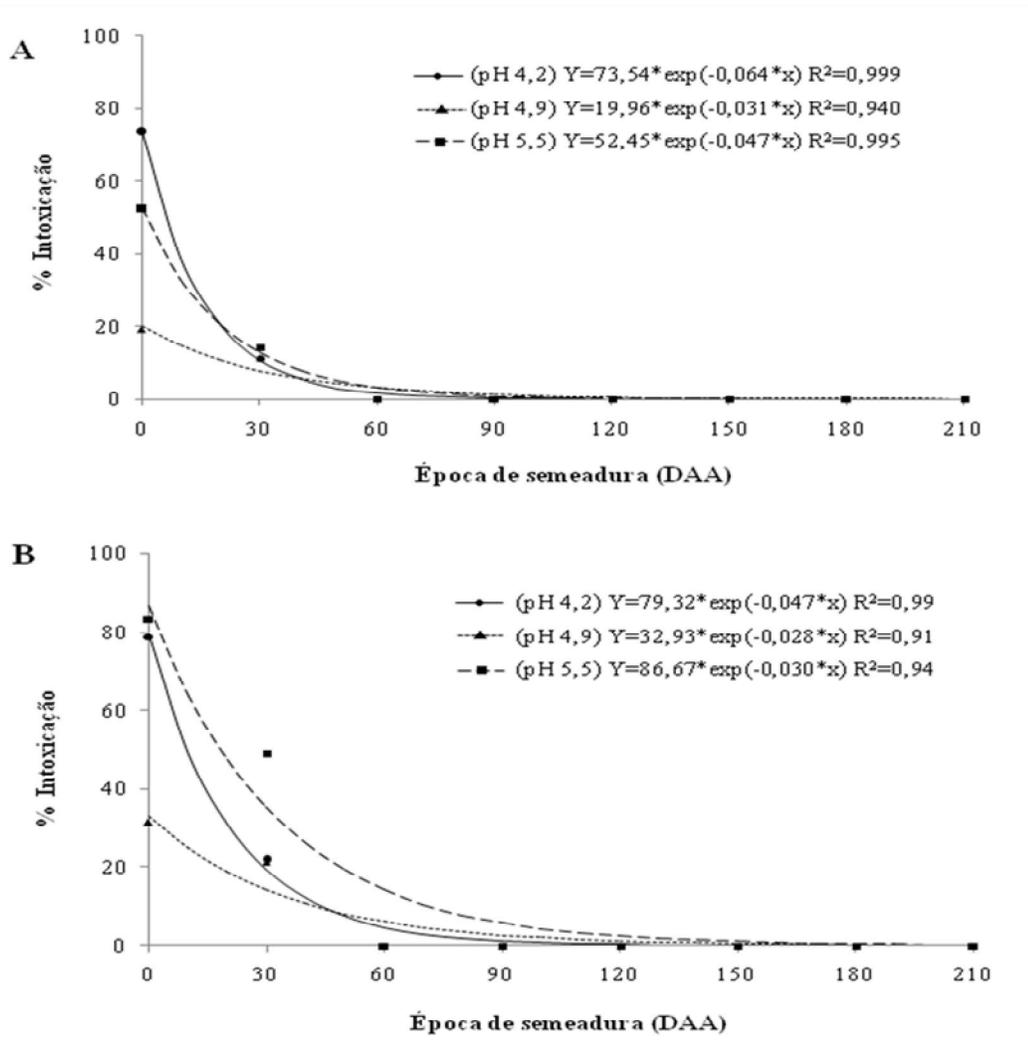


Figura 1. Porcentagem de intoxicação das plantas de pepino após a aplicação de trifloxysulfuron-sodium nas doses de $7,5 \text{ g ha}^{-1}$ (A) e 15 g ha^{-1} (B).

Na Figura 2, estão apresentados os dados referentes à porcentagem de inibição da altura do bioindicador em relação à testemunha. Para a dose de $7,5 \text{ g ha}^{-1}$ (Figura 2A), as maiores porcentagens de inibição foram observadas no solo mais ácido. Por outro lado, quando foi aplicada a maior dose do herbicida (Figura 2B), as inibições mais intensas ocorreram no solo mais próximo da neutralidade.

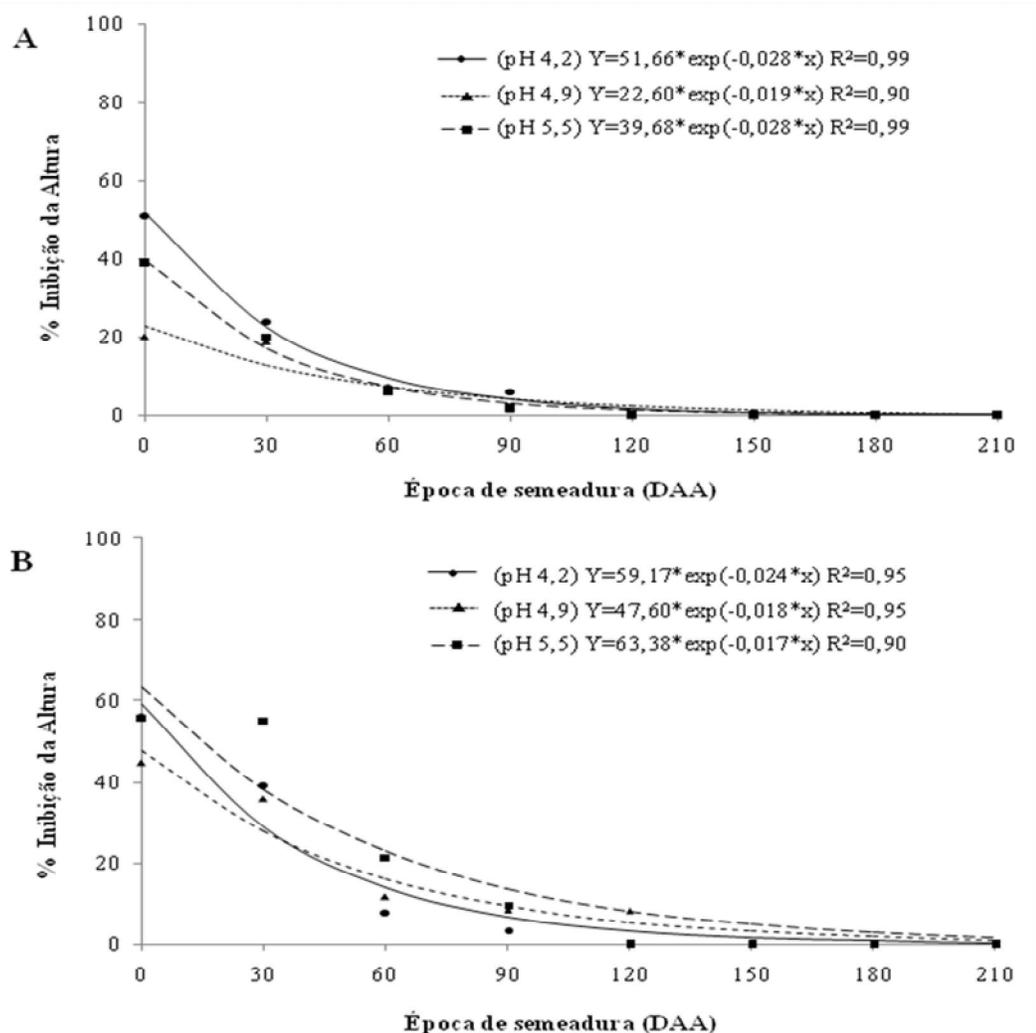


Figura 2. Inibição da altura (% em relação à testemunha) de pepino após a aplicação de trifloxysulfuron-sodium nas doses de 7,5 g ha⁻¹ (A) e 15 g ha⁻¹ (B).

Na Figura 2A, verifica-se que, aos 60 DAA, todos os níveis de pH apresentaram inibições da altura das plantas inferiores a 10%, não sendo observada diferença na persistência da atividade biológica do trifloxysulfuron-sodium (7,5 g ha⁻¹) entre os níveis de pH a partir deste período.

De acordo com a equação ajustada (Figura 2B), para que ocorram inibições na altura das plantas menores que 10%, foram necessários 75, 90 e 110 dias para os níveis de pH 4,2, 4,9 e 5,5, respectivamente. O aumento do pH de 4,2 para 5,5 fez com que a persistência da atividade biológica deste herbicida fosse percebida pelo indicador por um período 35 dias maior. Isso se deve,

provavelmente, à redução do número de sítios de ligações do solo carregados positivamente, acarretando a menor sorção do herbicida e, conseqüentemente, o aumento da sua concentração na solução do solo, o que possibilita maior absorção pelas raízes das plantas e potencial de lixiviação em solos cujo pH se aproxima da neutralidade (OLIVEIRA et al., 2005).

Os resultados da inibição da massa fresca da parte aérea do bioindicador em relação à testemunha sem herbicida encontram-se na Figura 3. Verificou-se que, a partir de 60 DAA, a porcentagem de inibição da massa fresca foi inferior a 10% para todos os níveis de pH (Figura 3A), sendo que esta variável comportou-se de forma semelhante à altura de plantas.

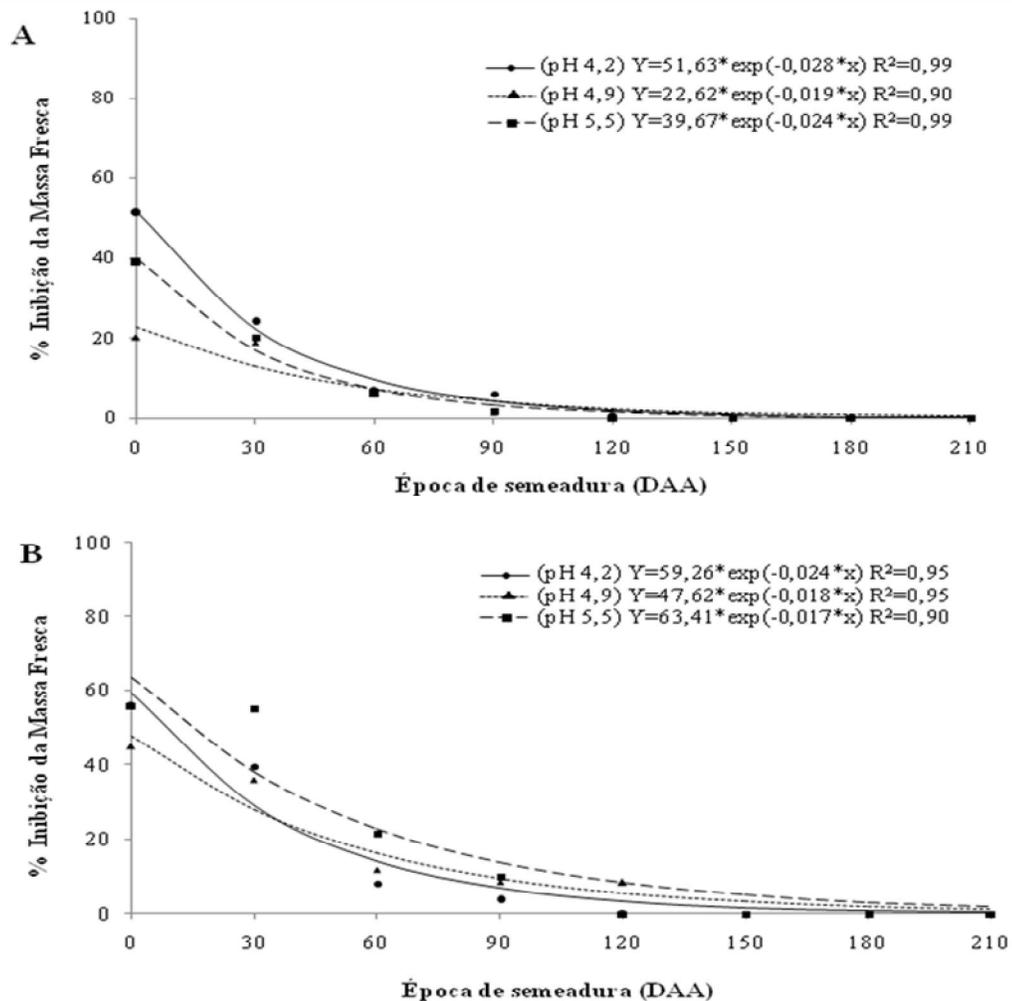


Figura 3. Inibição da massa fresca (% em relação à testemunha) de pepino após a aplicação de trifloxysulfuron-sodium nas doses de 7,5 g ha⁻¹ (A) e 15 g ha⁻¹ (B).

Quando foi aplicada a dose mais alta, foram necessários períodos de 75, 87 e 110 dias após a aplicação para que fossem atingidos valores de inibição inferiores a 10%, respectivamente para os níveis de pH 4,2, 4,9 e 5,5. Com isso, verifica-se novamente uma diferença de 35 dias entre a persistência da atividade deste herbicida em solos com pH 4,2 e 5,5. O trifloxysulfuron-sodium sofre degradação mais rápida em solos ácidos, apresentando meia-vida de 6, 20 e 21 dias em soluções aquosas com pH 5, 7 e 9, respectivamente (MINTON et al., 2008). O mesmo foi observado para outros herbicidas do grupo das sulfoniluréias como sulfosulfuron (SAHA & KULSHRESTHA, 2002), triflusulfuron-methyl (VEGA et al., 2000), chlorsulfuron e metsulfuron-methyl (WALKER et al., 1989), chlorimuron-ethyl (KIRKSEY et al., 1992) e flazasulfuron (OLIVEIRA et al., 2005). Tais constatações apresentam coerência com os resultados obtidos no experimento em que se utilizou 15 g ha^{-1} de trifloxysulfuron-sodium, uma vez que se observou maior persistência da atividade biológica deste herbicida no solo com pH mais elevado.

Quando o pH do solo é maior que o pKa, um ácido fraco está predominantemente em sua forma aniônica, diminuindo as forças de atração entre a molécula herbicida e os colóides do solo. Além disso, os íons presentes no solo, principalmente Ca^{+2} , podem formar complexos com as formas aniônicas dos herbicidas presentes na solução do solo, enfraquecendo as forças de ligação com os colóides do solo, facilitando o processo de dessorção (VIVIAN et al., 2007). Inoue et al. (2002) verificaram que, em solos com maiores níveis de calagem, ocorre lixiviação mais intensa do herbicida imazaquin, cuja dissociação no solo ocorre de forma semelhante ao trifloxysulfuron-sodium, evidenciando que o aumento no pH proporciona menor sorção deste herbicida ao solo.

O trifloxysulfuron-sodium (15 g ha^{-1}) apresenta maior persistência em solos com pH mais próximo da neutralidade do que em solos ácidos. Esse fato pode implicar em aumento no risco de “carryover” para culturas sensíveis a este herbicida, como feijão (PROCÓPIO et al., 2004), milho e sorgo (MINTON et al., 2008), pois para a maioria destas culturas se desenvolvem melhor em solos com níveis de pH entre 5,5-6,5.

Na Figura 4, encontram-se as equações ajustadas para a porcentagem de intoxicação das plantas de pepino após a semeadura em solo tratado com pyriithiobac-sodium. O sintoma de intoxicação observado no bioindicador foi a intensa redução do porte.

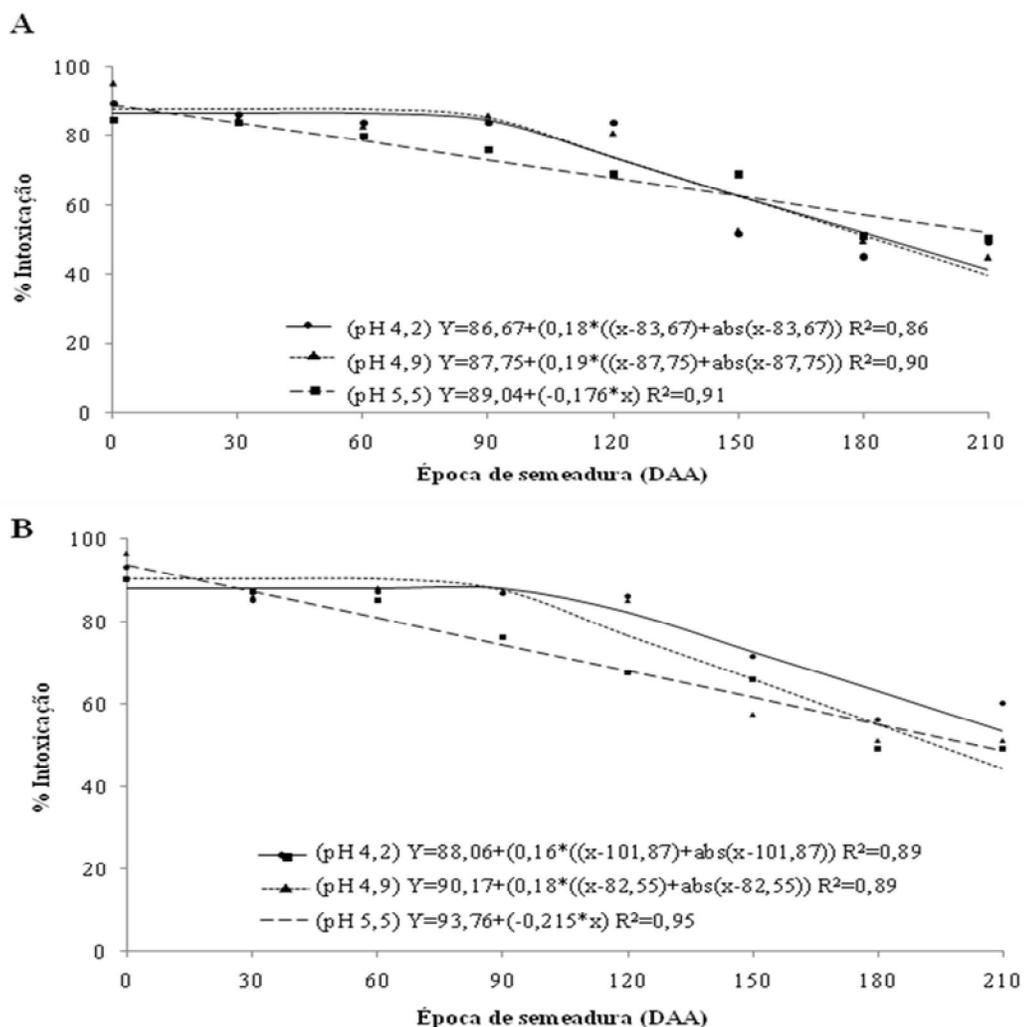


Figura 4. Porcentagem de intoxicação das plantas de pepino após a aplicação de pyriithiobac-sodium nas doses de 70 g ha⁻¹ (A) e 140 g ha⁻¹ (B).

Não foram observadas diferenças marcantes entre as doses de 70 e 140 g ha⁻¹ em nenhum dos níveis de pH do solo quando a semeadura do bioindicador foi feita no intervalo entre 0 e 90 DAA, ficando a intoxicação entre 73,20-89,04% e 74,40-93,80%, respectivamente para a maior e menor dose.

A porcentagem de intoxicação das plantas de pepino semeadas no solo com pH 5,5 apresentou decréscimo linear, para ambas as doses de pyriithiobac-sodium. A taxa diária de decréscimo na intoxicação foi de 0,18 e 0,22%, respectivamente para as doses de 70 e 140 g ha⁻¹.

De acordo com o parâmetro P do modelo de Broken-Stick, notou-se que os níveis de intoxicação começaram a decrescer a partir de 83 e 87 DAA de 70 g ha⁻¹, para os níveis de pH 4,2 e 4,9, respectivamente. Quando foi utilizada a maior dose do herbicida, foram necessários 102 DAA para que pudesse ser observada a redução da intoxicação no solo com pH 4,2, enquanto que para o solo com pH 4,9 foram necessários 83 dias, semelhante ao observado na dose de 70 g ha⁻¹. Estes resultados estão de acordo com Smith et al. (2005), que verificaram que o pyriithiobac-sodium possui maior potencial de “carryover” quando aplicado em solos com baixos valores de pH.

Na Figura 5, estão expostos os resultados de porcentagem de inibição da altura das plantas de pepino semeadas em diferentes épocas após a aplicação de pyriithiobac-sodium nas doses de 70 (Figura 5A) e 140 g ha⁻¹ (Figura 5B). Na Figura 5A, observa-se decréscimo linear da porcentagem de inibição da altura do pepino no solo com pH 5,5, numa taxa diária de 0,15%, quando comparado à testemunha. Para os demais níveis de pH, os dados foram ajustados pelo modelo de Broken-Stick. Para os níveis de pH 4,2 e 4,9, foram necessários 108 e 75 DAA para que fossem observados decréscimos na inibição da altura das plantas de pepino, ocorrendo diferença de 33 dias entre estes dois níveis de pH.

Apesar do solo com menor pH precisar de um período mais longo para iniciar a redução na inibição da altura das plantas do bioindicador, após este período, ocorreu uma redução mais acentuada, chegando aos 210 DAA com porcentagens de inibição muito próximas aos solos com pH de 4,9 e 5,5.

Mesmo quando semeado 210 DAA de 70 g ha⁻¹ de pyriithiobac-sodium, o pepino ainda apresentava entre 49,3 e 53,4% de inibição da altura das plantas. Para a dose de 140 g ha⁻¹, a inibição estava entre 37,0 e 50,0%, o que demonstra que este herbicida possui longa persistência no solo. Estes resultados mostram também que esta espécie apresentou grande sensibilidade ao herbicida estudado,

sendo uma ótima opção para uso como indicador biológico da presença deste herbicida no solo.

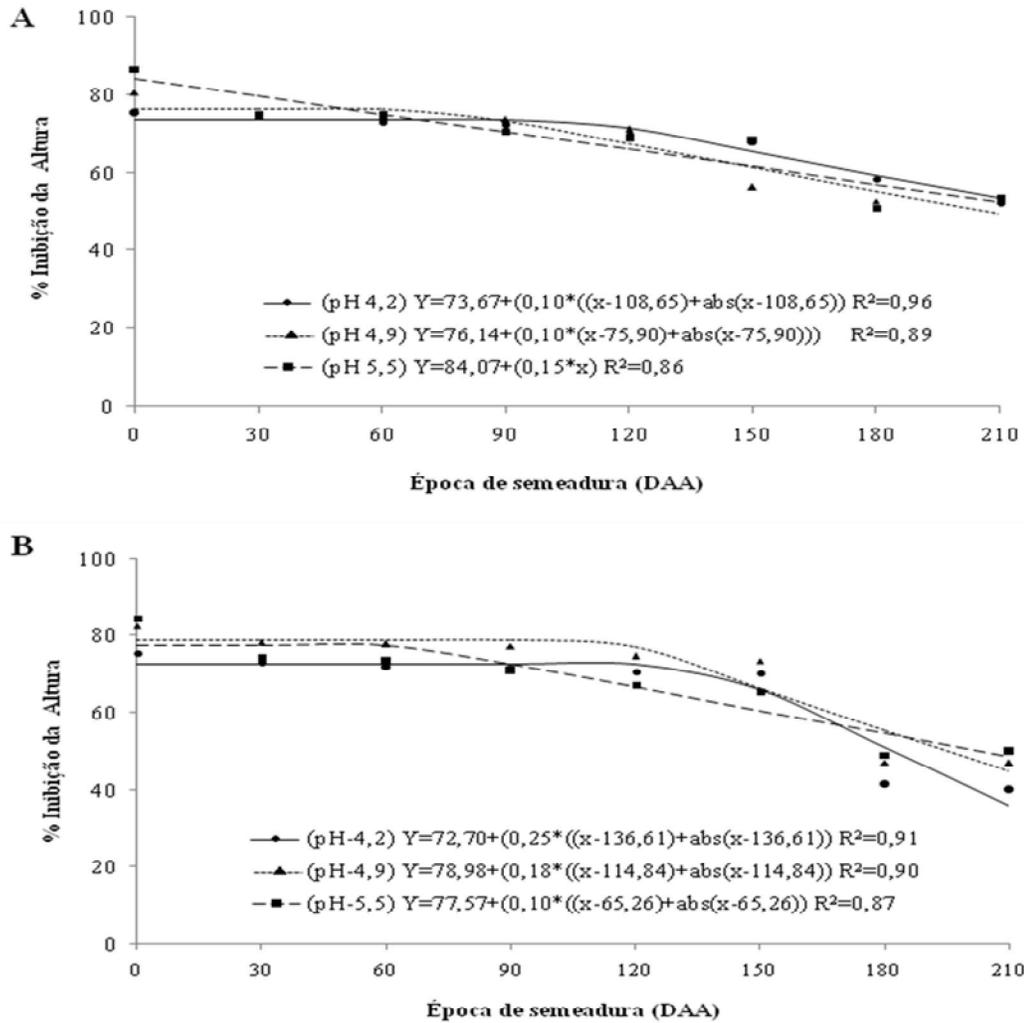


Figura 5. Inibição da altura (% em relação à testemunha) de pepino após a aplicação de pyriithobac-sodium nas doses de 70 g ha⁻¹ (A) e 140 g ha⁻¹ (B).

Para os níveis de pH 4,2, 4,9 e 5,5, foram necessários 136, 114 e 65 DAA para iniciar a redução na porcentagem de inibição da altura para a dose de 140 g ha⁻¹. Sob pH 4,2, foi necessário um período de tempo 71 dias maior do que sob pH 5,5 para que a persistência da atividade biológica começasse a ser efetivamente reduzida (Figura 5B). No entanto, após o período em que a porcentagem de inibição foi constante, para o pH de 4,2, o decréscimo passou a

ser mais acentuado, chegando aos 210 DAA com porcentagem de inibição menor que os solos com pH de 4,9 e 5,5.

Para a porcentagem de inibição da massa fresca da parte aérea, notou-se que, quando a semeadura foi realizada no mesmo dia da aplicação de pyriithiobac-sodium (70 g ha^{-1}) (Figura 6A), não ocorreram diferenças marcantes entre os níveis de pH. As porcentagens de inibição mantiveram-se constantes até os 108, 75 e 94 DAA para os níveis de pH 4,2, 4,9 e 5,5, respectivamente. Após este período, os valores se mantiveram muito próximos, praticamente não havendo diferença entre os níveis de pH aos 210 DAA.

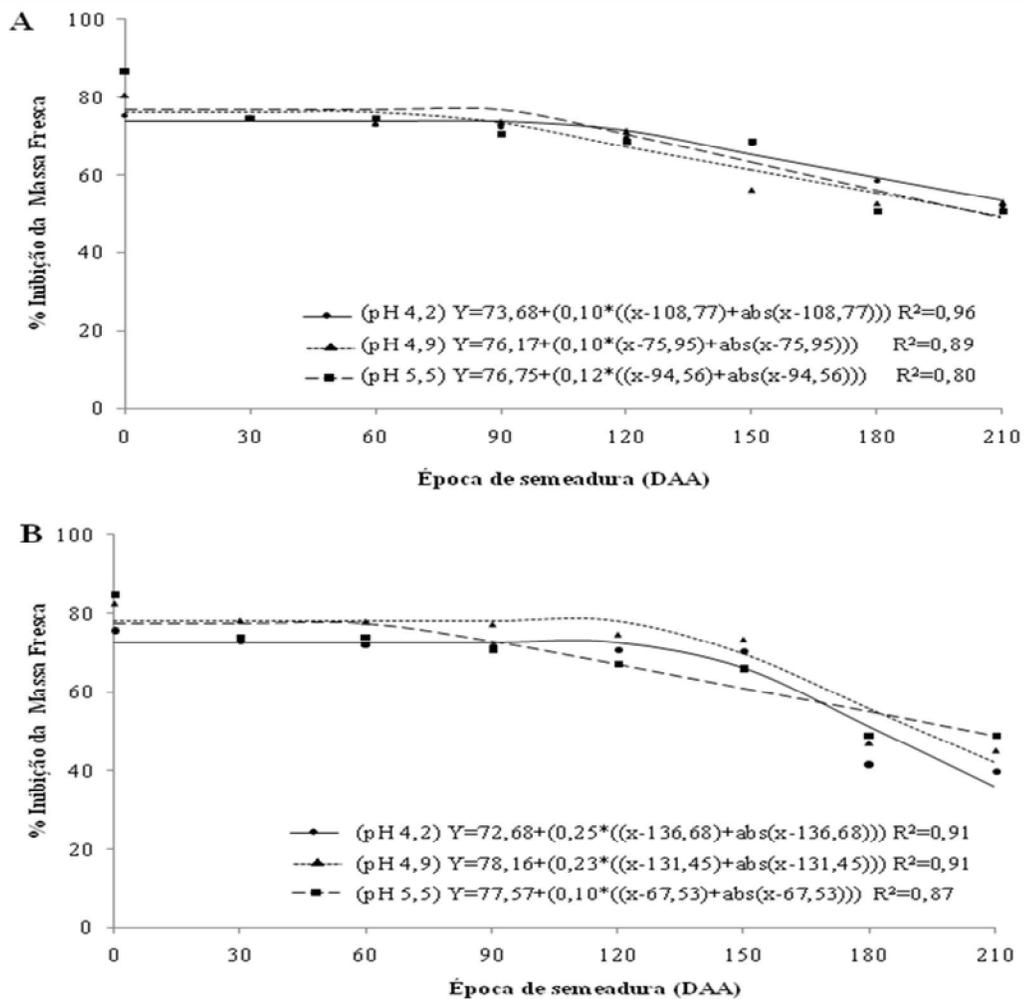


Figura 6. Inibição da massa fresca (% em relação à testemunha) de pepino após a aplicação de pyriithiobac-sodium nas doses de 70 g ha^{-1} (A) e 140 g ha^{-1} (B).

No experimento com a maior dose de pyriithiobac-sodium (Figura 6B), o comportamento da inibição na massa fresca da parte aérea foi semelhante ao observado para a altura de plantas. Quando a sementeira foi realizada imediatamente após a aplicação do herbicida, a menor porcentagem de inibição foi observada para o pH 4,2 (72,68%) e, para os outros níveis de pH, este valor ficou em torno de 78%. Estas porcentagens de inibição mantiveram-se constantes até os 136, 131 e 67 DAA, para os níveis de pH 4,2, 4,9 e 5,5, respectivamente. A persistência da atividade biológica do pyriithiobac-sodium no solo com pH 4,2 manteve-se constante por um período de 69 dias a mais que o pH 5,5.

No entanto, na última época de sementeira (210 DAA), a porcentagem de inibição foi maior para o solo com pH 5,5 (49%), seguida do pH 4,9 (42%) e 4,2 (36%), mostrando que mesmo o solo com pH 4,2 demorando 69 dias mais que o com pH 5,5 para iniciar a redução da inibição da massa fresca, após este período, este apresentou redução mais intensa que os demais níveis de pH.

Mesmo aos 210 DAA de pyriithiobac-sodium (independente da dose utilizada), ainda foi possível detectar sua atividade no solo. No entanto, em condições de campo, a persistência deste herbicida não é observada por períodos tão longos, o que pode ser resultado da alta mobilidade do herbicida no perfil do solo (MATOCHA & HOSSNER, 1998; 1999; VELETZA et al., 2005), o que não ocorreu neste experimento devido à baixa lâmina de água utilizada.

CONCLUSÕES

Nas condições em que foram conduzidos os ensaios, pode-se concluir que a persistência da atividade biológica do trifloxysulfuron-sodium avaliada com base no bioindicador foi proporcional à dose utilizada, sendo perceptível até os 90 DAA (7,5 g ha⁻¹) e 150 DAA (15 g ha⁻¹).

A persistência do trifloxysulfuron-sodium na dose de 7,5 g ha⁻¹ não foi influenciada pelos níveis de pH. No entanto, na dose de 15 g ha⁻¹, maior persistência da atividade biológica foi verificada no solo com pH mais alto.

O pyrithiobac-sodium apresentou intensa atividade biológica até 210 DAA para as doses de 70 e 140 g ha⁻¹.

A atividade biológica do pyrithiobac-sodium inicialmente foi maior no solo com pH mais baixo. Porém, aos 210 DAA, não foi observada influência dos níveis de pH na persistência deste herbicida para ambas as doses utilizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASKARAN, S.; KENNEDY, I.R. Sorption and desorption kinetics of diuron, fluometuron, prometryn, and pyriithiobac-sodium in soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agriculture Wastes**, v.34, p.943-963, 1999.

BOSCHIN, G. et al. Biodegradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl by *Aspergillus niger* in laboratory conditions. **Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agriculture Wastes**, v.38, n.6, p.737-746, 2003.

BRIGHENTI, A.M. et al. Persistência e fitotoxicidade de herbicidas aplicados na soja sobre o girassol em sucessão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.4, p.559-565, 2002a.

BRIGHENTI, A.M. et al. Persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazine aplicado na cultura do milho sobre a cultura do girassol em sucessão. **Planta Daninha**, v.20, n.2, p.291-297, 2002b.

CAMBON, J.P.; ZHENG, S.Q.; BASTIDE, J. Chemical or microbiological degradation of sulfonylurea herbicides in soil. I. The case of sulfometuron-methyl. **Weed Research**, v.32, p.1-7, 1992.

COLWEELL, J.D.; SUHET, A.R.; RAIJ, B. **Statistical procedures for developing general soil fertility models for variable regions**. Australia: CSIRO, 1988. 68p.

GUERRA, N. et al. Avaliação de espécies bioindicadoras para os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 27, Ribeirão Preto-SP, 2010, **Resumos...** Ribeirão Preto: Funep, 2010. p.281-285.

INOUE, M.H. et al. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.20, n.1, p.125-132, 2002.

KIRKSEY, K.B. et al. Effects of soil pH on imidazolinone and sulfonylurea persistence. **Tennessee Farm and Home Science**, n.163, p.4-8, 1992.

MATOCHA, C.J.; HOSSNER, L.R. Mobility of the herbicide pyriithiobac through intact soil columns. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.47, p.1755-1759, 1999.

- MATOCHA, C.J.; HOSSNER, L.R. Pyriithiobac sorption on reference sorbents and soils. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.46, p.4435-4440, 1998.
- MATOCHA, M.A.; SENSEMAN, S.A. Trifloxysulfuron dissipation at selected pH levels and efficacy on Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*). **Weed Technology**, v.21, p.674-677, 2007.
- MINTON, B.W.; MATOCHA, M.A.; SENSEMAN, S.A. Rotational crops response to soil applied trifloxysulfuron. **Weed Technology**, v.22, p.425-430, 2008.
- OLIVEIRA JR, R.S. Atividade residual no solo de imazaquin e alachlor+atrazine visando plantio sequencial de canola. **Ciência Rural**, v.31, n.2, p.217-222, 2001.
- OLIVEIRA, M.F.; PRATES, H.T.; SANS, L.M.A. Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. **Planta Daninha**, v.23, n.1, p.101-113, 2005.
- PINTO, J.J.O. et al. Milho (*Zea mays*) como espécie bioindicadora da atividade residual de (imazethapyr+imazapic). **Planta Daninha**, v.27, n.esp., p.1005-1014, 2009.
- PROCÓPIO, S.O. et al. Potencial de espécies vegetais para a remediação do herbicida trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v.23, n.1, p.09-16, 2004.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 5 ed. Londrina, PR: , 2005. 591 p.
- SAHA, A.; KULSHRESTHA, G. Degradation of sulfosulfuron, a sulfonylurea herbicide, as influenced by abiotics factors. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.50, p.4572-4575, 2002.
- SARMAH, A.K. et al. Hydrolysis of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in alkaline soil and aqueous solution. **Pest Management Science**, v.56, p.63-471. 2000.
- SARMAH, A.K.; SABADIE, J. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: a review. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.50, p.6253-6265. 2002.
- SMITH, M.C.; SHAW, D.R.; MILLER, D.K. In-field bioassay to investigate the persistence of imazaquin and pyriithiobac. **Weed Science**, v.53, p.121-129, 2005.

SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas**. Londrina: SBCPD, 1995. 42p.

VEGA, D. et al. Triflusaluron-methyl dissipation in water and soil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.48, n.8, p.3733-3737, 2000.

VELETZA, V.G. et al. Activity, adsorption, mobility and field persistence of pyriithiobac in three soils. **Weed Science**, v.53, p.212-219, 2005.

VIVIAN, R. et al. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuorn-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.97-109, 2007.

WALKER, A.; COTTERILL, E.G.; WELCH, S.J. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. **Weed Research**, v.29, p.281-287, 1989.

WEBSTER, E. P.; SHAW, D.R. Carryover potential of pyriithiobac to rotational crops on a Mississippi black belt region clay soil. **Weed Technology**, v.10, p.140–144, 1995.

CAPÍTULO 3

LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS TRIFLOXYSULFURON-SODIUM E PYRITHIOPAC-SODIUM EM FUNÇÃO DA CALAGEM DO SOLO

RESUMO – Em razão da escassez de informações a respeito de como o pH do solo interfere no potencial de lixiviação de herbicidas em solos tropicais, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a influência da calagem do solo na lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium, após simulação de diferentes lâminas de precipitações. Para isso, foram realizados dois ensaios simultaneamente, um para o trifloxysulfuron-sodium ($7,5 \text{ g ha}^{-1}$) e outro para o pyriithiobac-sodium (70 g ha^{-1}), em esquema fatorial $2 \times 4 \times 5$, sendo os fatores duas condições de calagem do solo (com e sem calagem), quatro lâminas de irrigação (0, 15, 30 e 45 mm) e cinco profundidades na coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 e 20-25 cm). Os experimentos foram repetidos no tempo, mudando-se apenas a fonte utilizada para neutralização do solo (calcário dolomítico e óxido de cálcio, respectivamente). O herbicida pyriithiobac-sodium apresentou maior potencial de lixiviação que o trifloxysulfuron-sodium. Em solos submetidos à calagem, há maior movimentação de ambos herbicidas. Somente a calagem do solo com óxido de cálcio proporcionou lixiviação expressiva de trifloxysulfuron-sodium para profundidades maiores do que 20 cm. Lâminas a partir de 15 mm proporcionaram acentuada lixiviação de pyriithiobac-sodium em solos com pH próximo da neutralidade, sendo este herbicida detectado até 25 cm de profundidade.

Palavras-Chave: mobilidade, *Gossypium hirsutum*, pH do solo

Trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium leaching as a
function of soil liming

ABSTRACT - Due to the lack of information regarding how soil pH affects the leaching potential of herbicides in tropical soils, tests were performed to evaluate the influence of soil liming on leaching of trifloxysulfuron-sodium and pyriithiobac-sodium after simulated rainfall and at different depths. For this purpose two experiments were performed simultaneously, one for trifloxysulfuron-sodium (7.5 g ha^{-1}) and another for pyriithiobac-sodium (70 g ha^{-1}). Both were conducted in a randomized design with four replications in $2 \times 4 \times 5$ factorial scheme, in which the factors corresponded to two soil liming conditions (with or without liming), four water levels (0, 15, 30, and 45 mm) and five depths in the column (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, and 20-25 cm). The experiments were repeated at different periods. In experiment 1 and 2 soil correction was carried out with dolomitic limestone and calcium oxide, respectively. The herbicide pyriithiobac-sodium has a greater potential for leaching than trifloxysulfuron-sodium. In soils subjected to liming, there is greater movement of both herbicides. Only the liming with calcium oxide provided significant leaching of trifloxysulfuron-sodium for depths greater than 20 cm. Water levels from 15 mm provides a high potential for pyriithiobac-sodium leaching in soil with pH near neutrality, this herbicide being detected at 25 cm of depth, regardless of the applied depths.

Key-words: mobility, *Gossypium hirsutum*, soil pH

INTRODUÇÃO

O comportamento de um herbicida no solo é influenciado por processos de retenção, transformação e transporte. A mobilidade do herbicida no solo afeta diretamente o seu desempenho no controle de plantas daninhas e sua dissipação no ambiente (SILVA et al., 2007).

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não-voláteis e solúveis em água. Essas moléculas se movimentam no perfil do solo, acompanhando o fluxo de água, pela diferença de potencial hídrico entre dois pontos (PRATA et al., 2003). Esse processo é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, fazendo-os atingir sementes ou plântulas em germinação. No entanto, quando excessiva, pode carregá-los para camadas mais profundas do solo, limitando a sua ação e inclusive, promovendo a contaminação do lençol freático.

A dinâmica e o destino dos herbicidas no ambiente são influenciados principalmente pela sorção às partículas do solo, a qual determina a disponibilidade da molécula na solução do solo, ocorrendo geralmente relação inversa entre a sorção e o potencial de lixiviação desses compostos (ROCHA et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2005).

O movimento descendente de herbicidas no solo é influenciado pelo conteúdo e composição da matéria orgânica, textura, pH, densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros, além da solubilidade das moléculas dos herbicidas e do índice pluviométrico da região (OLIVEIRA JR. et al., 2001; SPADOTTO & HORNSBY, 2003; PRATA et al., 2003; SPADOTTO et al., 2005; INOUE et al., 2008; 2009, 2010). Segundo Monquero et al. (2008), precipitações intensas podem promover a lixiviação de herbicidas e contaminação de águas subsuperficiais.

Segundo Inoue et al. (2002), pouco se sabe a respeito da influência que a calagem exerce sobre a retenção e o movimento de herbicidas e, por consequência, na sua eficácia e no potencial de lixiviação, principalmente em solos tropicais.

Com relação ao trifloxysulfuron-sodium e pyrithiobac-sodium, os estudos sobre estes herbicidas em amostras de solos oriundas de clima tropical são escassos, sendo urgentes e necessários para o entendimento da dinâmica destes herbicidas no ambiente.

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em colunas de solo, o potencial de lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyrithiobac-sodium em solos com e sem calagem.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação no Centro de Treinamento de Irrigação (CTI) na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Dois ensaios foram realizados simultaneamente, um para o herbicida trifloxysulfuron-sodium (aplicado a $7,5 \text{ g ha}^{-1}$) e outro para o pyriithiobac-sodium (70 g ha^{-1}). Ambos os ensaios foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições, em esquema fatorial $2 \times 4 \times 5$. O primeiro fator foi constituído por duas condições de calagem do solo (com e sem calagem); o segundo, por quatro lâminas de irrigação (0, 15, 30 e 45 mm) e o terceiro, por cinco faixas de profundidades nas colunas (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 e 20-25 cm).

Ambos os ensaios foram conduzidos por duas vezes em épocas distintas, sendo a primeira época (experimento 1) nos meses de maio e junho e a segunda (experimento 2) em outubro e novembro de 2010.

Amostras de solo foram coletadas da profundidade de 0-20 cm, sendo posteriormente secas ao ar, peneiradas (2 mm) e acondicionadas em sacos plásticos. O solo utilizado como substrato para ambos os ensaios foi classificado como sendo de textura franco-argilo-arenosa, sendo constituído por 79% de areia, 20% de argila e 1% de silte. Com relação às características químicas, apresentou pH (H_2O) de 4,2, $4,06 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$, $0,45 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Ca^{+2} , $0,21 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Mg^{+2} , $0,07 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de K^+ , $1,4 \text{ mg dm}^{-3}$ de P e $9,21 \text{ g dm}^{-3}$ de C.

No experimento 1, a acidez do solo foi neutralizada mediante aplicação de calcário dolomítico (PRNT de 87%) correspondente à 4500 kg ha^{-1} (considerando uma profundidade de 20 cm). Após a homogeneização do calcário no solo, as amostras foram incubadas por 90 dias, com umidade suficiente para permitir a reação do solo. O valor de pH (H_2O) após o período de incubação foi de 5,5.

No experimento 2, a neutralização ocorreu pela aplicação de óxido de cálcio (PRNT de 125%) correspondente à 3500 kg ha^{-1} (profundidade de 20 cm). Após a homogeneização do óxido de cálcio no solo, as amostras foram incubadas

por 30 dias, com umidade suficiente para permitir a reação do solo. O valor de pH (H₂O) após o período de incubação foi 7,2.

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, de forma similar à proposta por Inoue et al. (2010). 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. Para manter as duas metades unidas, elas foram fixadas com fita adesiva e amarradas com arame liso. Cada coluna recebeu aproximadamente 3 kg de solo. Após o acondicionamento do solo, as colunas foram umedecidas por capilaridade por um período de 24 horas, 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 horas para que o excesso de água fosse drenado.

Os herbicidas trifloxysulfuron-sodium (7,5 g ha⁻¹) e pyriithiobac-sodium (70 g ha⁻¹) foram aplicados ao topo das colunas em 16/05/2010 (experimento 1) e 07/10/2010 (experimento 2), ambas as vezes com um pulverizador costal pressurizado com CO₂, munido de quatro pontas XR110.02, mantido à pressão de trabalho de 2 kgf cm⁻², o que resultou em um volume de calda de 200 L ha⁻¹. No momento da aplicação do primeiro e do segundo ensaio, as condições ambientais eram de temperatura de 22 e 18° C, umidade relativa do ar de 78 e 85%, ventos de 1,0 e 1,4 km h⁻¹, respectivamente, e solo úmido para ambos os ensaios.

Vinte e quatro horas após a aplicação dos herbicidas, foram simuladas no topo das colunas as precipitações equivalentes a 0, 15, 30 e 45 mm. Um dia após a simulação das precipitações, as colunas tiveram as duas metades separadas longitudinalmente. 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, escolhendo-se este bioindicador em função de resultados preliminares (GUERRA et al., 2010). As irrigações para

a manutenção da umidade dos vasos foram feitas duas vezes ao dia em todos os tratamentos, por meio de um sistema de microaspersão. Nas figuras que apresentam os resultados dos ensaios, cada intervalo de 5 cm das colunas é representado numericamente pelo maior valor absoluto.

Decorridos 21 dias da semeadura do bioindicador, o número de plantas vivas foi anotado e em seguida foi feito o corte da parte aérea 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 para cada condição de calagem do solo.

Como os experimentos foram realizados em duas épocas, realizou-se a análise conjunta. Para isso, adotaram-se critérios preliminares que possibilitariam essa análise, como experimentos com mesma estrutura e obedecendo a ordem de grandeza dos quadrados médios dos resíduos das análises individuais. Nesta análise, os experimentos individuais apresentaram variâncias residuais uniformes, de forma que os quadrados médios residuais não ultrapassaram uma relação de 7:1 (BANZATTO & KRONKA, 2008). A análise conjunta levou à constatação de que o fator experimento apresentou efeito significativo, portanto os experimentos 1 e 2 foram analisados individualmente.

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e à análise de regressão. Os modelos foram escolhidos considerando-se o coeficiente de determinação e o significado biológico. Também foi realizado o teste F a 5% de probabilidade para o desdobramento do efeito da calagem dentro das diferentes profundidades e lâminas de irrigação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve interação significativa entre a calagem do solo, a precipitação simulada e a profundidade de coluna avaliada para a porcentagem de inibição da massa fresca da parte aérea, para os dois herbicidas e experimentos. Observou-se lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium ao longo do perfil do solo nos dois experimentos.

A mobilidade do trifloxysulfuron-sodium no solo sem calagem (experimento 1 - Figura 1A) foi observada nos 15 cm iniciais da coluna, para as lâminas de irrigação de 30 e 45 mm. As lâminas de 0 e 15 mm não promoveram o deslocamento deste herbicida para profundidades superiores a 10 cm.

Para o experimento 2 (Figura 1B), a lixiviação do trifloxysulfuron-sodium na ausência de precipitação ficou restrita à camada compreendida de 0 a 10 cm. Por outro lado, com a simulação de qualquer um dos níveis de precipitação, observou-se lixiviação até 20 cm de profundidade, sem que houvesse diferenças importantes entre os níveis de precipitação.

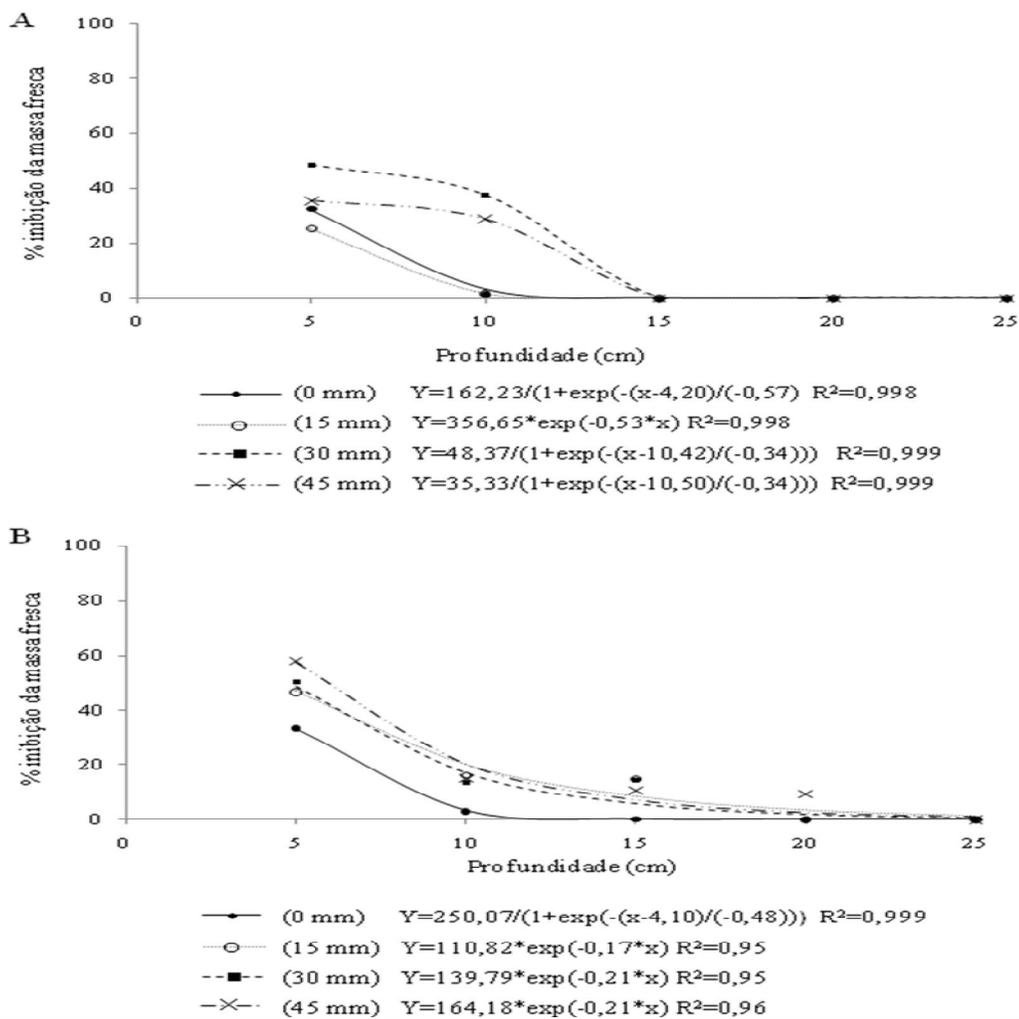


Figura 1. Porcentagem de inibição da massa fresca das plantas de pepino proporcionada pelo trifloxysulfuron-sodium, em relação à testemunha sem herbicida, cultivada em solos sem calagem (pH 4,2) no experimento 1(A) e no experimento 2 (B).

Quando o solo recebeu calagem (pH 5,5) (Figura 2A), somente a precipitação de 45 mm proporcionou mudança na magnitude e na profundidade de lixiviação do herbicida. Enquanto que nas lâminas de 0, 15 e 30 mm, praticamente não houve inibição da massa fresca a partir de 15 cm, para a lâmina de 45 mm a inibição nesta profundidade foi superior a 43%.

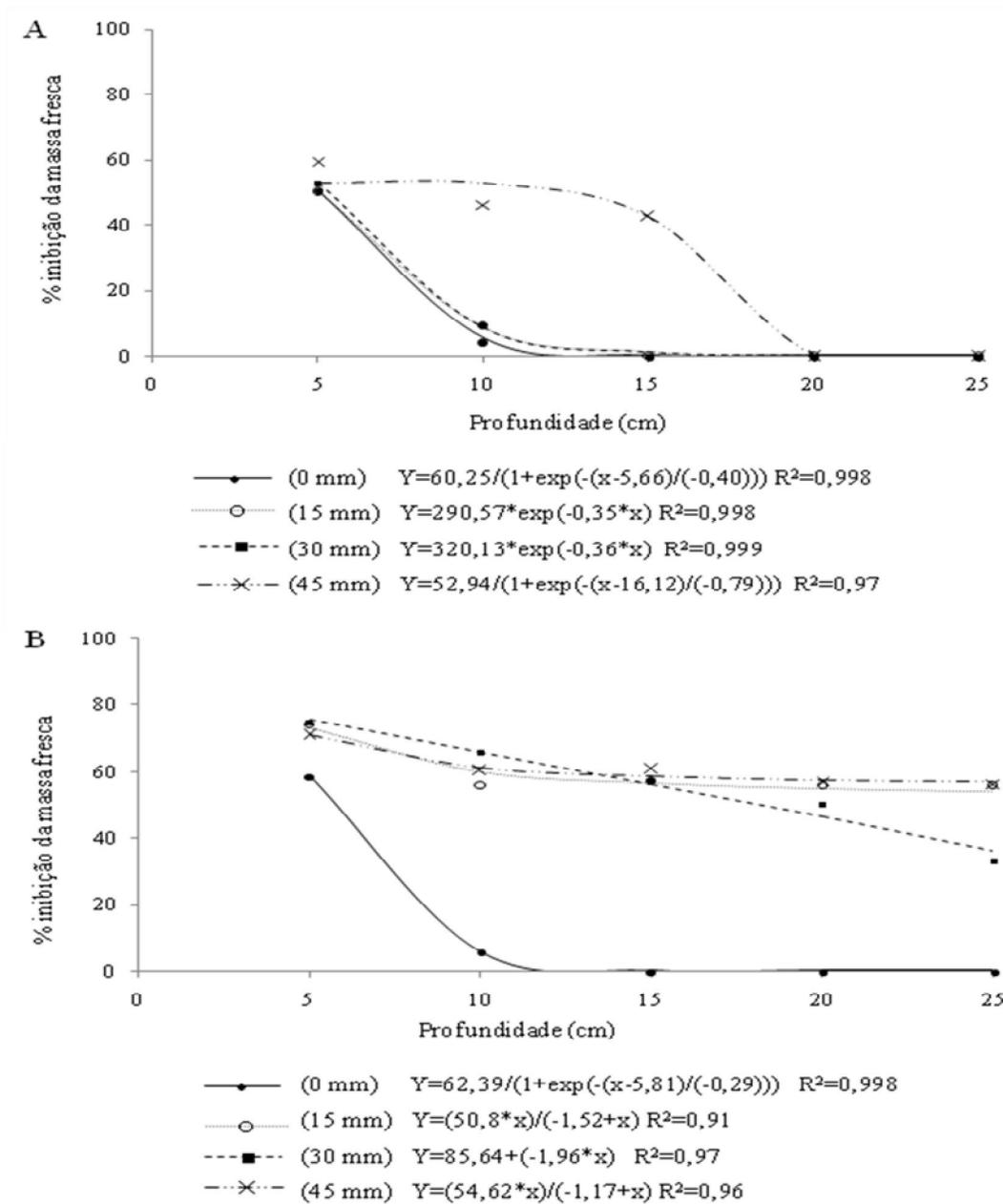


Figura 2. Porcentagem de inibição da massa fresca das plantas de pepino proporcionada pelo trifloxysulfuron-sodium, em relação à testemunha sem herbicida, cultivada em solos com calagem no experimento 1-pH 5,5(A) e no experimento 2 - pH 7,2 (B).

Quando o trifloxysulfuron-sodium foi aplicado no solo corrigido com óxido de cálcio (pH 7,2), a movimentação ocorreu até 12 cm de profundidade quando na ausência de precipitação (Figura 2B). Precipitações de 15, 30 e 45 mm fizeram com que a atividade deste herbicida fosse detectável até 25 cm de

profundidade, o que evidencia que em solos com pH próximo à neutralidade, a ocorrência de precipitação proporciona lixiviação deste herbicida para camadas mais profundas. Resultados semelhantes aos observados por Vivian et al. (2007), que verificaram que solos com elevados teores de cálcio e quantidade de óxido e hidróxidos de ferro e alumínio reduzida, ou seja, solos corrigidos, proporcionam redução da adsorção do trifloxysulfuron-sodium, possibilitando maior movimentação do herbicida no perfil do solo e, conseqüentemente, redução na sua atividade herbicida em condições de elevada precipitação.

Na Tabela 1, encontram-se a comparação das porcentagens de inibição da massa fresca entre os experimentos em relação à calagem do solo. Observou-se que, de maneira geral, no solo que recebeu calagem as porcentagens de inibição foram semelhantes ou maiores que no solo sem calagem, independente do experimento. Embora existam diferenças nos resultados dos experimentos, de modo geral, o aumento da lâmina de precipitação implicou no aumento da lixiviação do herbicida no perfil da coluna. De acordo com Beyer et al. (1988) e Goetz et al. (1986), as sulfoniluréias são relativamente móveis no solo, apresentando incremento na mobilidade com o aumento do pH do solo.

Outro efeito observado na Tabela 1 é o efeito da época em que os experimentos foram conduzidos na profundidade de lixiviação do herbicida trifloxysulfuron-sodium. Quando conduzidos entre os meses de outubro e novembro (Experimento 2), notou-se maior movimentação do trifloxysulfuron-sodium para camadas mais profundas do que nos meses de maio e junho (Experimento 1), independente da condição de calagem do solo. Isso pode ser um indício de que, em condições de temperaturas mais elevadas como as observadas durante os meses de outubro e novembro, pode haver incremento da solubilidade da molécula de herbicida, promovendo sua maior lixiviação.

Tabela 1. Porcentagem de inibição da massa fresca da parte aérea das plantas de pepino em relação à testemunha sem herbicida, cultivadas em solos com e sem calagem, submetidos à aplicação de trifloxysulfuron-sodium.

Lâmina (mm)	Profundidade (cm)	Trifloxysulfuron-sodium			
		Experimento 1		Experimento 2	
		Sem calagem	Com calagem	Sem calagem	Com calagem
0	5	32,50 b	50,75 a	33,48 b	58,77 a
	10	3,00 a	0,00 a	2,55 a	0,00 a
	15	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a
	20	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a
	25	0,00 a	0,00 a	0,00 a	0,00 a
15	5	25,00 b	50,50 a	46,78 b	73,95 a
	10	2,00 a	9,25 a	15,90 b	55,80 a
	15	0,00 a	0,00 a	14,67 b	57,18 a
	20	0,00 a	0,00 a	0,00 b	55,90 a
	25	0,00 a	0,00 a	0,00 b	55,80 a
30	5	48,50 b	52,50 a	50,60 b	74,48 a
	10	9,00 b	37,50 a	13,28 b	65,78 a
	15	0,00 a	0,00 a	14,12 b	57,47 a
	20	0,00 a	0,00 a	0,00 b	50,03 a
	25	0,00 a	0,00 a	0,00 b	33,23 a
45	5	35,25 b	59,25 a	58,02 a	71,05 a
	10	28,50 b	46,25 a	15,00 b	60,50 a
	15	0,00 b	42,75 a	10,48 b	60,95 a
	20	0,00 a	0,00 a	9,25 b	57,25 a
	25	0,00 a	0,00 a	0,00 b	56,40 a
CV (%)	-	35,53			

Médias seguidas da mesma letra nas linhas em cada experimento não diferem entre si pelo Teste F a 5% de probabilidade.

Para o pyriithiobac-sodium aplicado no solo sem calagem (pH 4,2) (Experimento 1 - Figura 3A), independente da lâmina de irrigação simulada, foi verificada movimentação deste herbicida até a profundidade de 25 cm. Quando foram simuladas lâminas de 0, 15 e 30 mm, ocorreu inibição da massa fresca das plantas de pepino na profundidade de 25 cm entre 6 e 21%, já para 45 mm a inibição foi de 45%. Isso evidencia que maiores lâminas de irrigação proporcionam o carreamento de maior quantidade deste herbicida para camadas mais profundas.

No experimento 2, para o solo sem calagem (pH 4,2) (Figura 3B), a atividade do pyriithiobac-sodium foi detectável somente nos 11 cm iniciais da coluna quando não houve precipitação. As demais lâminas proporcionaram movimentação do herbicida até 25 cm. Para 15 e 30 mm, praticamente não houve diferença na porcentagem de inibição aos 25 cm de profundidade, ficando com valores de 9 e 13%, respectivamente. Ao simular 45 mm, a inibição para esta profundidade foi de 32%.

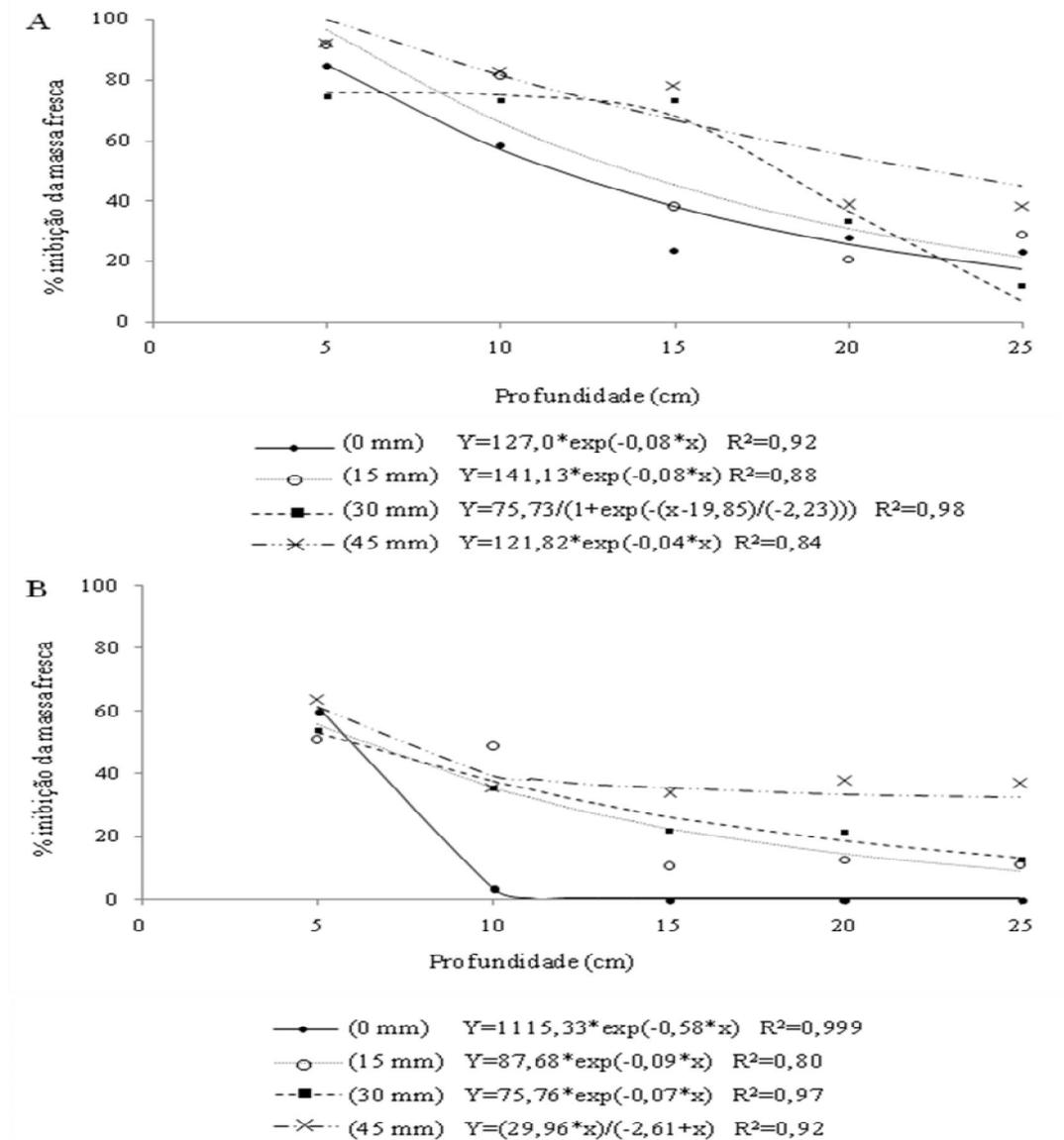


Figura 3. Porcentagem de inibição da massa fresca das plantas de pepino proporcionada pelo pyriithiobac-sodium, em relação à testemunha sem herbicida, cultivada em solos sem calagem (pH 4,2) no experimento 1(A) e no experimento 2 (B).

Quando a aplicação do pyriithiobac-sodium foi realizada no solo que recebeu calagem, verificou-se comportamento semelhante independente do corretivo utilizado (Figuras 4A e B). Quando não houve precipitação, o herbicida se concentrou na seção inicial da coluna, causando as maiores porcentagens de inibição no biondicador. No entanto, mesmo a 25 cm de profundidade, foi detectada a presença do herbicida, proporcionando 46 e 52% de inibição para os experimentos 1 (pH 5,5) e 2 (pH 7,2), respectivamente.

Para as lâminas de 15, 30 e 45 mm, não foram observadas diferenças na porcentagem de inibição da massa fresca do bioindicador ao longo da coluna, por isso não foram ajustados modelos para nenhum dos experimentos com calagem do solo. Para o experimento 1 (pH 5,5), as lâminas de 15, 30 e 45 mm proporcionaram inibições ao longo da coluna de 55, 59 e 57%, respectivamente e, no experimento 2 (pH 7,2), as inibições foram de 67, 71 e 83%. Notou-se que, no experimento 2 (pH 7,2), as inibições da massa fresca do bioindicador foram superiores às observadas no experimento 1 (pH 5,5) para todas as lâminas simuladas.

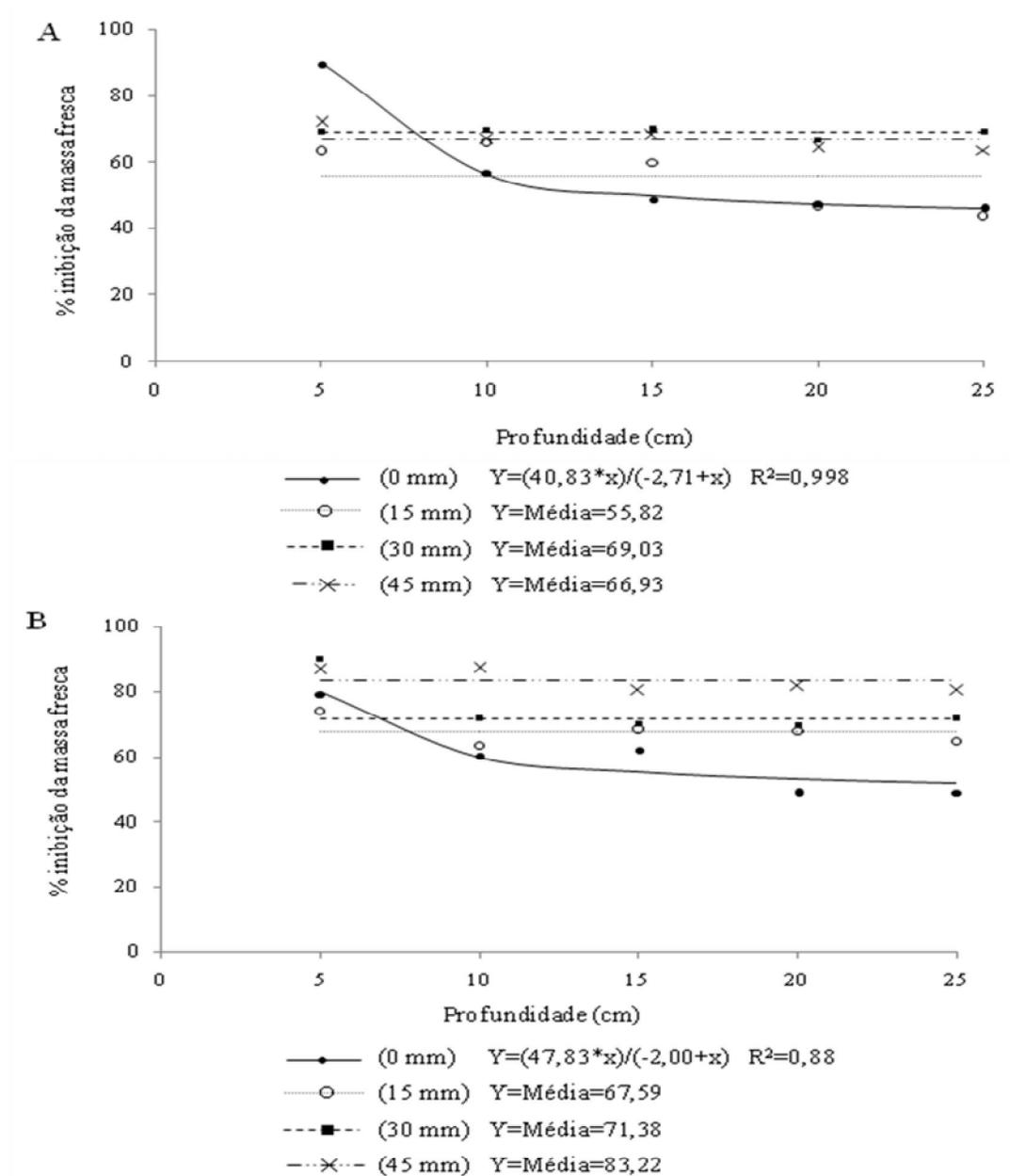


Figura 4. Porcentagem de inibição da massa fresca das plantas de pepino proporcionada pelo pyriithiobac-sodium, em relação à testemunha sem herbicida, cultivada em solos com calagem no experimento 1 - pH 5,5(A) e no experimento 2 - pH 7,2 (B).

Na Tabela 2, encontram-se as comparações entre as porcentagens de inibição da massa fresca após semeadura do bioindicador nos solos com e sem calagem e aplicação de pyriithiobac-sodium. Verificou-se que, no solo corrigido (calcário dolomítico ou óxido de cálcio), houve inibição da biomassa do

bioindicador semelhante ou superior ao solo sem calagem, para todas as faixas de profundidade analisadas.

Tabela 2. Porcentagem de inibição da massa fresca da parte aérea das plantas de pepino em relação à testemunha sem herbicida, cultivadas em solos com e sem calagem, submetidos à aplicação de pyriithiobac-sodium.

Lâmina (mm)	Profundidade (cm)	Pyriithiobac-sodium			
		Experimento 1		Experimento 2	
		Sem calagem	Com calagem	Sem calagem	Com calagem
0	5	70,68 a	89,50 a	59,92 a	79,25 b
	10	30,80 a	56,92 b	3,25 a	60,50 b
	15	11,65 a	48,77 b	0,00 a	62,13 b
	20	13,90 a	47,36 b	0,00 a	48,98 b
	25	11,54 a	46,00 b	0,00 a	49,00 b
15	5	63,25 a	71,21 a	51,08 a	73,90 b
	10	65,15 a	65,92 a	48,92 a	63,32 a
	15	24,40 a	59,57 b	10,65 a	68,35 b
	20	16,38 a	46,62 b	12,32 a	67,65 b
	25	19,82 a	43,55 b	11,02 a	64,65 b
30	5	64,01 a	69,10 a	53,85 a	73,22 b
	10	54,26 a	69,82 a	35,50 a	71,95 b
	15	47,35 a	70,03 b	21,85 a	70,23 b
	20	27,47 a	66,75 b	21,70 a	69,65 b
	25	12,24 a	69,18 b	12,70 a	71,95 b
45	5	72,08 a	77,76 a	63,45 a	86,65 b
	10	59,36 a	66,67 a	35,80 a	87,37 b
	15	56,08 a	68,03 a	33,98 a	80,35 b
	20	38,16 a	64,30 b	37,95 a	81,57 b
	25	37,70 a	63,62 b	36,90 a	80,17 b
CV (%)		22,70			

Médias seguidas da mesma letra nas linhas em cada experimento não diferem entre si pelo Teste F a 5% de probabilidade.

Independente da correção do solo e do experimento, quando não houve simulação de precipitação, o trifloxysulfuron-sodium foi detectado até a profundidade de 10 cm. Para o solo sem calagem, as lâminas de 30 e 45 mm promoveram a lixiviação do herbicida até 15 e 20 cm de profundidade para os experimento 1 e 2, respectivamente. Quando o solo recebeu calagem, ocorreram diferenças entre os dois experimentos, sendo que no experimento 1 a lixiviação

foi detectada até 15 cm de profundidade para as lâminas de 15 e 30 mm e até 20 cm para 45 mm. No experimento 2, lâminas de 15, 30 e 45 mm promoveram o carreamento deste herbicida por toda a extensão da coluna.

Quando o pyriithiobac-sodium foi aplicado no solo sem calagem, foram observadas diferenças no comportamento da inibição da massa fresca nas lâminas de 0 e 30 mm de irrigação entre os experimentos 1 e 2. Já no solo com calagem, estas diferenças não ocorreram.

Comparando os dois herbicidas avaliados, constatou-se que o pyriithiobac-sodium apresentou maior potencial de lixiviação do que o trifloxysulfuron-sodium, independente da fonte de calagem do solo e da lâmina de irrigação aplicada. Somente quando o solo foi corrigido com óxido de cálcio e lâminas de 15 a 45 mm foram simuladas, ocorreu lixiviação do trifloxysulfuron-sodium até 25 cm de profundidade, porém a porcentagem de inibição da massa fresca continuou inferior à observada com pyriithiobac-sodium. Conclui-se, portanto, que ambos os herbicidas estão sujeitos à lixiviação. No entanto, o pyriithiobac-sodium possui maior potencial de movimentação no perfil do solo, uma vez que foi facilmente detectado em profundidades de 25 cm. Tais resultados apresentam semelhança com aqueles obtidos por Veletza et al. (2005), que verificaram a movimentação do pyriithiobac-sodium até 30 cm de profundidade em solos de diferentes texturas sob simulação de precipitação de 35 mm.

Herbicidas ionizáveis, como é o caso do trifloxysulfuron-sodium e do pyriithiobac-sodium, podem apresentar duas formas em relação à sua carga líquida. Abaixo do pKa, a forma predominante é a molecular cuja carga líquida é zero. Quando o pH do solo se aproxima da neutralidade, passa a predominar a forma aniônica, diminuindo a força de atração entre as moléculas do herbicida e as cargas predominantes do solo (INOUE et al., 2002). Desse comportamento resulta a menor sorção do herbicida e, conseqüentemente, maior lixiviação destes no solo.

Carter (2000) sugere que, em condições normais, a quantidade de herbicida perdida pelo movimento da molécula no perfil do solo seja bastante

restrita, sendo geralmente inferior a 1% do total aplicado. Entretanto, para herbicidas derivados de ácidos fracos, como o imazaquin, ocorre lixiviação muito mais significativa em solos com pH próximos à neutralidade, o que pode afetar tanto a atividade do herbicida com relação ao controle das plantas daninhas, como também a sua persistência no ambiente (INOUE et al., 2002). O aumento do pH do solo também proporciona incremento na mobilidade de outras imidazolinonas como imazaquin, imazethapyr e imazapic (STOUGAARD & MARTIN, 1990; INOUE et al., 2007; 2009)

Outra característica que favorece a lixiviação do herbicida é a solubilidade em água da molécula. Beyer et al. (1988) mencionam que a solubilidade de herbicidas sulfoniluréias tem relação positiva com o pH. Segundo Matocha & Senseman (2007), a solubilidade do trifloxysulfuron-sodium é 63 mg L⁻¹ em pH de 5,0 e 5016 mg L⁻¹ em pH de 7,0, ou seja, aumenta em quase 100 vezes com o aumento de duas unidades de pH. Para o pyriithiobac-sodium, estes valores são de 264 g L⁻¹ em pH 5,0 e 705 g L⁻¹ em pH 7,0 (MATOCHA & HOSSNER, 1998). Abertnathy & Wax (1973) verificaram que o herbicida bentazon, herbicida com característica ácida e pKa de 3,2, possui elevada mobilidade em solos neutros. Este fato foi atribuído aos efeitos combinados da solubilidade em água relativamente alta e das características do composto ácido.

CONCLUSÕES

Nas condições em que foram conduzidos os ensaios, pode-se concluir que o pyriithiobac-sodium possui maior potencial de lixiviação que o trifloxysulfuron-sodium.

Há maior lixiviação de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em solos corrigidos, quando comparados aos solos ácidos.

Somente a calagem do solo com óxido de cálcio proporcionou lixiviação expressiva de trifloxysulfuron-sodium para camadas superiores a 20 cm de profundidade.

O pyriithiobac-sodium é altamente móvel no solo, sendo possível detectar sua atividade até 25 cm de profundidade independente da lâmina de precipitação simulada após a aplicação do herbicida.

Lâminas a partir de 15 mm proporcionam grande lixiviação de pyriithiobac-sodium em solos com pH próximos à neutralidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABERNATHY, J.R.; WAX, L.M. Bentazon mobility and absorption in twelve Illinois soils. **Weed Science**, v.21, p.224-227, 1973.
- BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. 4. Ed. Jaboticabal: FUNEP, 2008. 237p.
- BEYER, E.M. et al. Sulfonylureas. In: KEARNEY, P.C.; KAUFMAN, D.D. (ed.) **Herbicides: Chemistry, degradation, and mode of action**. v.3. Marcel Dekker, p.117-189, 1988.
- CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathway and processes. **Weed Research**, v.40, n. 1, p.22-113, 2000.
- GOETZ, A.J. et al. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, v.34, p.788-793, 1986.
- GUERRA, N. et al. Avaliação de espécies bioindicadoras para os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 27, Ribeirão Preto-SP, 2010, **Resumos...** Ribeirão Preto: Funep, 2010. p.281-285.
- INOUE, M.H. et al. Bioavailability of diuron, imazapic, and isoxaflutole in soils of contrasting textures. **Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agriculture Wastes**, v.44, n.8, p.757-763, 2009.
- INOUE, M.H. 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. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de texturas contrastantes. **Acta Scientiarum**, v.30, supl., p.631-638, 2008.
- INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.28, n.4, p.825-833, 2010.
- INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.25, n.3, p.547-555, 2007.
- MATOCHA, C. J.; HOSSNER L. R. Pyriithiobac sorption on reference sorbents and soils. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.46, p.4435-4440, 1998.

MATOCHA, M.A.; SENSEMAN, S.A. Trifloxysulfuron dissipation at selected pH levels and efficacy on Palmer amaranth (*Amaranthus palmari*). **Weed Technology**, v.21, p.674-677. Jul-Set. 2007.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone+ametryn, diuron+hexazinona e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v.26, n.2, p.685-691, 2008.

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

OLIVEIRA, M.F.; PRATES, H.T.; SANS, L.M.A. Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. **Planta Daninha**, v.23, n.1, p.101-113, 2005.

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorus levels. **Scientia Agricola**, v.60, n.1, p.175-180, 2003.

ROCHA, W.S.D.; ALLEONI, L.R.; REGITANO, J.B. Energia livre de sorção de imazaquin em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.3, p.239-246, 2003.

SILVA, A.A., VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R.S. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F., (Eds) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007, p.189-248.

SPADOTTO, C.A.; HORNSBY, A.G. Soil Sorption of acidic pesticides: Modeling pH effects. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.949-956, 2003.

SPADOTTO, C.A.; HORNSBY, A.G.; GOMES, M.A.F. Sorption and leaching potential of herbicides in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agriculture Wastes**, v.40, n.1, p.29-37, 2005.

STOUGAARD, R.N.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, v.38, p.67-73, 1990.

VELETZA, V.G. et al. Activity, adsorption, mobility, and field persistence of pyriithiobac in three soils. **Weed Science**, v.53, p.212-219, 2005.

VIVIAN, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.111-124, 2007.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A utilização do pepino como bioindicador dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium mostrou-se uma técnica adequada e eficiente para a detecção da atividade destes herbicidas no solo.

Os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium apresentaram períodos de persistência da atividade biológica diferentes. Para o trifloxysulfuron-sodium, a persistência foi proporcional à dose utilizada, sendo perceptível até os 90 DAA ($7,5 \text{ g ha}^{-1}$) ou 150 DAA (15 g ha^{-1}). Para o pyriithiobac-sodium, foi observada atividade residual até 210 DAA, independente da dose.

A persistência do trifloxysulfuron-sodium na dose de $7,5 \text{ g ha}^{-1}$ não foi influenciada pelos níveis de pH. No entanto, na dose de 15 g ha^{-1} , maior persistência da atividade biológica foi verificada no solo com pH mais elevado.

O pyriithiobac-sodium apresentou intensa atividade biológica até 210 DAA, para as doses de 70 e 140 g ha^{-1} . Sua atividade biológica foi inicialmente maior no solo com menor nível de pH. Porém, aos 210 DAA, não foi observada influencia dos níveis de pH na persistência deste herbicida para ambas as doses utilizadas.

O pyriithiobac-sodium apresentou maior potencial de lixiviação do que trifloxysulfuron-sodium. Quando aplicados em solos corrigidos, a lixiviação de ambos os herbicidas é intensificada.

Somente a calagem do solo com óxido de cálcio proporcionou lixiviação expressiva de trifloxysulfuron-sodium para camadas superiores a 20 cm de profundidade. O pyriithiobac-sodium é altamente móvel no solo, sendo encontrado até 25 cm de profundidade independente da lâmina de precipitação simulada após a aplicação do herbicida.

Comparando-se os dois herbicidas, observa-se que o pyriithiobac-sodium apresenta maior persistência e, também, maior mobilidade.

Embora a lixiviação possa promover a retirada do herbicida das camadas superficiais do solo onde seu efeito sobre as plantas daninhas é mais

perceptível, ela também pode implicar na sua migração para profundidades onde há maior limitação na atividade microbiana e na degradação. Tal fato pode estar associado aos casos de “carryover” constatados após a aplicação deste herbicida no campo.

APÊNDICES

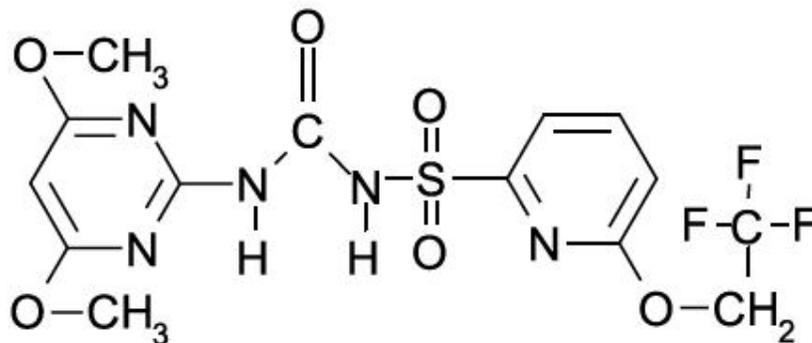


Figura 1. Estrutura química do herbicida trifloxysulfuron-sodium

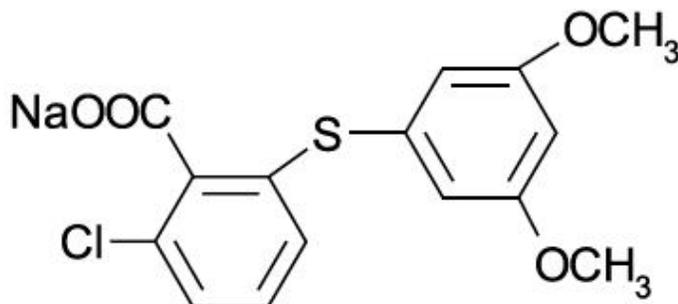


Figura 2. Estrutura química do herbicida pyriithiobac-sodium

Apêndice A

Capítulo 1

Seleção de espécies bioindicadoras para os herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium

Tabela 1A. Resumos da análise de variância, referente às variáveis analisadas após a aplicação de diferentes doses de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em pepino, milho, soja e feijão.

FV	GL	QMR					
		Trifloxysulfuron			Pyriithiobac		
		% fito	Altura	MF	% fito	Altura	MF
Dose (D)	4	12489,45*	99,24*	5,65*	16279,35*	108,05*	7,13*
Espécie (E)	3	8286,54*	57,28*	7,51*	16975,41*	218,96*	13,59*
DxE	12	1305,13*	3,94*	0,45*	1403,29*	10,03*	1,02*
Resíduo	60	19,80	1,20	0,13	10,67	0,83	0,11
Total	79	-	-	-	-	-	-
Dose/pepino	4	5009,37*	27,97*	1,52*	7075,42*	48,76*	2,72*
Dose/milho	4	6121,80*	31,02*	3,86*	7128,67*	50,76*	6,20*
Dose/soja	4	4553,37*	43,19*	0,79*	5533,32*	30,97*	0,22 ^{ns}
Dose/feijão	4	720,32*	8,88*	0,84*	751,82*	7,65*	1,05*
C.V. (%)	-	11,35	15,82	22,16	6,00	15,72	27,55

* Significativo no nível de 5% de probabilidade

^{ns} Não significativo no nível de 5% de probabilidade

% Fito: % de fitointoxicação

MF: massa fresca

Apêndice B

Capítulo 2

Persistência da atividade biológica de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da variação do pH do solo

Tabela 1B. Resumos da análise de variância referente às variáveis analisadas após a aplicação de 7,5 e 15 g ha⁻¹ de trifloxysulfuron-sodium.

FV	GL	QMR Trifloxysulfuron-sodium					
		7,5 g ha ⁻¹			15 g ha ⁻¹		
		% fito	Altura	MF	% fito	Altura	MF
Época (E)	7	3475,51*	3617,77*	2190,44*	6859,26*	7622,66*	5179,23*
pH	2	381,01*	137,24*	213,76*	826,07*	139,99*	299,85*
E x pH	14	374,30*	94,55*	117,86*	511,97*	122,98*	87,34*
Resíduo	72	14,20	22,52	12,14	19,17	18,67	25,91
Total	95	-	-	-	-	-	-
Época/pH 4,2	7	2646,28*	1584,17*	1320,88*	3114,21*	2410,56*	15785,43*
Época/pH 4,9	7	217,63*	605,53*	303,69*	619,20*	1982,14*	1191,70*
Época/pH 5,5	7	1360,20*	1617,16*	801,59*	4149,78*	3475,91*	2255,06*
C.V. (%)	-	49,77	54,64	41,13	36,65	33,11	33,20

*Significativo no nível de 5% de probabilidade

% Fito: % de fitointoxicação

MF: massa fresca

Tabela 2B. Resumos da análise de variância referente às variáveis analisadas após a aplicação de 70 e 140 g ha⁻¹ de pyriithiobac-sodium.

FV	GL	QMR Pyriithiobac-sodium					
		70 g ha ⁻¹			140 g ha ⁻¹		
		% fito	Altura	MF	% fito	Altura	MF
Época (E)	7	6791,92*	3111,79*	1191,34*	5232,43*	735,59*	1457,76*
pH	2	337,16*	11,41 ^{ns}	24,42 ^{ns}	597,47*	69,73 ^{ns}	191,58*
E x pH	14	469,31*	79,11*	55,35 ^{ns}	357,48*	55,76*	28,31 ^{ns}
Resíduo	72	71,34	42,16	32,19	13,55	30,23	24,38
Total	95	-	-	-	-	-	-
Época/pH 4,2	7	1472,10*	1559,39*	272,53*	769,43*	136,64*	511,93*
Época/pH 4,9	7	2437,32*	850,25*	489,96*	1845,39*	292,74*	543,27*
Época/pH 5,5	7	3821,13*	860,37*	539,55*	3332,57*	417,75*	459,18*
C.V. (%)	-	12,39	9,15	8,37	4,99	7,20	7,17

* Significativo no nível de 5% de probabilidade

^{ns} - Não significativo a 5% de probabilidade

% Fito: % de fitointoxicação

MF: massa fresca

Apêndice C

Capítulo 3

Lixiviação dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium em função da calagem do solo

Tabela 1C. Resumos da análise conjunta dos experimentos 1 e 2 após a aplicação de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium.

FV	GL	QMR	
		Trifloxysulfuron	Pyriithiobac
Rep dentro Exp.	6	12,81 ^{ns}	32,83 ^{ns}
Tratamentos (T)	39	3658,69*	3802,18*
Experimentos (E)	1	24213,84*	6528,69*
T x E	39	1030,97*	911,02*
Resíduo	234	60,84	147,35
Total	319	-	-
C.V. (%)	-	35,53	22,70

* Significativo no nível de 5% de probabilidade

^{ns} - Não significativo a 5% de probabilidade

Tabela 3C. Resumos da análise de variância, referente à porcentagem de inibição da massa fresca do bioindicador após a aplicação de trifloxysulfuron-sodium e pyriithiobac-sodium, Experimento 1 e 2.

FV	GL	QMR			
		Trifloxysulfuron		Pyriithiobac	
		Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2
Calagem (C)	1	1232,10*	43950,27*	3069,50*	74537,32*
Lâmina (L)	3	1475,17*	8269,49*	2049,53*	4706,35*
Profundidade (P)	4	11100,35*	8222,58*	8951,17*	3830,79*
C x L	3	808,78*	3528,72*	567,35*	105,26 ^{ns}
C x P	4	565,45*	316,20*	3016,42 ^{ns}	1343,90*
L x P	12	505,66*	216,97*	617,60*	288,44*
C x L x P	12	270,43*	366,52*	347,88 ^{ns}	220,76*
L/C1P5	3	384,22*	423,06*	275,74*	113,08 ^{ns}
L/C1P10	3	1422,00*	221,57*	506,52*	1512,78*
L/C1P15	3	0,00 ^{ns}	185,28*	2842,15*	853,88*
L/C1P20	3	0,00 ^{ns}	85,56 ^{ns}	243,11*	1007,98*
L/C1P25	3	0,00 ^{ns}	0,00 ^{ns}	498,27*	967,30*
L/C2P5	3	67,16 ^{ns}	215,95*	506,79*	154,31 ^{ns}
L/C2P10	3	1687,41*	3749,88*	122,72 ^{ns}	584,02*
L/C2P15	3	1827,56*	3437,89*	373,54 ^{ns}	228,84*
L/C2P20	3	0,00 ^{ns}	2997,80*	461,94 ^{ns}	726,36*
L/C2P25	3	0,00 ^{ns}	2815,19*	648,05*	699,86*
P/C1L0	4	845,00*	896,46*	2969,08*	2526,81*
P/C1L15	4	483,20*	1459,46*	4146,50*	1797,99*
P/C1L30	4	2279,30*	1719,30*	3335,02*	1028,98*
P/C1L45	4	1242,00*	2066,67*	2618,07*	606,88*
P/C2L0	4	2060,45*	2763,60*	1334,99*	616,77*
P/C2L15	4	1921,80*	254,29*	407,86 ^{ns}	67,23 ^{ns}
P/C2L30	4	2080,80*	993,26*	6,96 ^{ns}	8,40 ^{ns}
P/C2L45	4	3081,57*	136,21*	45,57 ^{ns}	49,24 ^{ns}
Resíduo	120	55,37	49,39	220,04	49,40
Total	159	-	-	-	-
C.V. (%)	-	56,21	22,93	25,58	14,36

* Significativo no nível de 5% de probabilidade

^{ns} - Não significativo a 5% de probabilidade