

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo
manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus
grandis***

Ricardo Eugenio Cassamassimo

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Recursos Florestais, com opção em
Silvicultura e Manejo Florestal.

**Piracicaba
2005**

**Ricardo Eugenio Cassamassimo
Engenheiro Florestal**

**Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo
manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus grandis***

**Orientador:
Prof. Dr. JOSÉ LEONARDO DE MORAES GONÇALVES**

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre em Recursos Florestais, com opção em
Silvicultura e Manejo Florestal.

**Piracicaba
2005**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/ USP**

Cassamassimo, Ricardo Eugenio

Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em solos com atividades florestais / Ricardo Eugenio Cassamassimo. - - Piracicaba, 2005.
62 p.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.

1. Cultivo mínimo 2. Eucalipto 3. Herbicida 4. Lixiviação do solo 5. Propriedade físico-química 6. Solo florestal 7. Toxicidade do solo I. Título

CDD 632.954

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

À minha esposa, **Joelma** e meus filhos, **Vinícius** e **Gabriel**;

Aos meus pais, **Oswaldo** e **Rully** e aos meus queridos irmãos,
Maria Teresa, Marcelo, Angela, Valdir e **Flávio Assan**;

À minha segunda família, **Gentil** e **Neuza** e meus cunhados,
Osmir, Isabel e **Edna** (e suas famílias).

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho e em especial:

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP), pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

À CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Estudos Agrários “Luiz de Queiroz” – FEALQ, pelo suporte financeiro às análises.

Ao Instituto de Manejo e Pesquisas Florestais – IPEF, através do Programa Temático de Silvicultura e Manejo – PTSM, pelo apoio e suporte técnico.

Ao Prof. Dr. José Leonardo de Moraes Gonçalves, pela amizade, apoio e orientação.

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista, pela inestimável ajuda, confiança e apoio durante todo o trabalho.

Ao Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelo apoio durante todo o trabalho.

Ao Dr. Jean Paul Laclau por viabilizar o projeto de colaboração internacional entre ESALQ/USP (BRASIL) e CIRAD (FRANÇA), projeto do qual este trabalho faz parte.

Ao Dr. Pedro Jacob Christoffoleti pelos ensinamentos e pela inestimável ajuda.

Ao amigo, Dr. André Andrade Franco pelo auxílio durante todo o trabalho.

Ao Eng^o Florestal Marcos Cezar Passos Wichert pela amizade, confiança e auxílio.

Ao Eng^o Florestal Rildo M. Moreira e todos os amigos da Estação Experimental de Itatinga pela recepção, amizade e suporte técnico.

À DowAgro-Sciences pela doação de Herbicidas.

À todos os professores do Departamento de Ciências Florestais e do Setor de Entomologia, pelos ensinamentos recebidos.

Aos colegas dos Programas de Pós-Graduação em Recursos Florestais e Entomologia, especialmente: Gabriela, Javier, Garcia, Márcio, Abílio, Bizon, Cláudio, e demais amigos em todos os momentos.

Aos amigos do Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas, do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola, da ESALQ/USP pela ajuda e convívio.

Aos funcionários da Biblioteca Central da ESALQ/USP, pelo auxílio na elaboração deste trabalho.

Ao Instituto de Certificação e Manejo Florestal e Agrícola – IMAFLORA, pelo incentivo e apoio para o término deste trabalho.

SUMÁRIO:

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 DESENVOLVIMENTO.....	16
2.1 Revisão bibliográfica.....	16
2.1.1 Propriedades físico-químicas.....	16
2.1.2 Glifosato.....	17
2.1.3 Oxifluofen.....	18
2.1.4 Sorção e dessorção de pesticidas no solo.....	19
2.1.5 Adsorção química e física.....	19
2.1.6 Resíduo ligado.....	19
2.1.7 Movimentação de pesticidas no meio ambiente.....	20
2.1.8 Modificação de pesticidas no solo.....	22
2.2 Material e Métodos.....	23
2.2.1 Caracterização da área experimental.....	23
2.2.2 Tratamentos experimentais.....	26
2.2.3 Amostragem da serapilheira e do solo.....	27
2.2.4 Extração e análise de glifosato.....	29
2.2.5 Extração e análise de oxifluorfen.....	33
2.2.6 Cálculo da meia-vida ($t_{1/2}$) dos herbicidas no solo.....	36
2.3 Resultados e Discussão.....	36
2.3.1 Recuperação de resíduos nas amostras fortificadas com glifosato e seu metabólito AMPA (ácido aminometilfosfônico) e oxifluorfen.....	36
2.3.2 Sorção dos herbicidas nos materiais.....	41
2.3.3 Resíduos de glifosato e de AMPA na solução do solo.....	42
2.3.4 Resíduos de glifosato no solo.....	47
2.3.5 Resíduos de AMPA em solo.....	50
2.3.6 Resíduos do herbicida oxifluorfen na solução do solo.....	51

2.3.7 Resíduos de oxifluorfen no solo.....	51
2.3.8 Resíduos de oxifluorfen em solo sob sombra.....	53
3 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS.....	56

RESUMO

Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus grandis*

O glifosato e o oxifluorfen têm sido os principais herbicidas para controle de plantas invasoras em plantações florestais. Neste contexto, constituíram em objetivos do presente estudo avaliar as taxas de degradação e de lixiviação de glifosato e oxifluorfen em Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico psamítico, manejados no sistema de cultivo mínimo, florestados com eucalipto. Para tal, foi conduzido um experimento em condições de campo, na Estação Experimental de Ciências Florestais de Itatinga, ESALQ/USP (Itatinga – SP), sendo as análises realizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas (LARP/USP). Aplicou-se o glifosato (1440g i.a. ha⁻¹) e oxifluorfen (960g i.a. ha⁻¹) em três repetições na dosagem recomendada (4,0 L/ha⁻¹) para condição de campo. A dissipação dos herbicidas foi avaliada por cromatografia. Foram analisadas amostras de serapilheira, solo e solução do solo. Para a avaliação dos teores de herbicidas na serapilheira e no solo foram realizadas amostragens 3 dias antes da aplicação dos herbicidas na testemunha e, nos demais tratamentos, no dia da aplicação 0, 1, 3, 7, 15, 30, 60 e 93 dias após a aplicação dos herbicidas. Foram amostradas a serapilheira e as seguintes camadas de solo: 0-1, 1-2, 2-4, 4-6, 6-10, 10-15 e 15-30 cm. Para avaliar a lixiviação dos herbicidas, amostras de solução do solo foram coletadas em lisímetros ativado por gravidade (sem tensão) e outro por vácuo (com tensão). O lisímetro ativado por gravidade foi instalado sob a serapilheira, 15, 50 e 100 cm de profundidade e o outro lisímetro foi instalado 15, 50, 100 e 300 cm. Para avaliar a fotodegradação do oxifluorfen foram instaladas parcelas na sombra (sombrite a 80%). A meia-vida do glifosato no solo sem serapilheira foi de 10 dias e no solo sob serapilheira, de 47 dias. Sua lixiviação no solo sob serapilheira foi 36% menor do que no solo sem serapilheira. Devido a este efeito, os riscos de contaminação de solos manejados no sistema de cultivo mínimo são menores. A concentração do glifosato decresceu enquanto a do seu metabólito (AMPA) aumentou durante as duas primeiras semanas após sua aplicação. E tais resíduos foram detectados na solução do solo após 8 dias de sua aplicação, a 15 cm de profundidade. A meia-vida de oxifluorfen no solo sem serapilheira foi de 25 dias e no solo com serapilheira sua meia-vida foi reduzida para 13 dias. O oxifluorfen no solo com serapilheira lixiviou até 5cm e no solo sem serapilheira até 8cm. Em ambas as situações as concentrações foram muito baixas. O teor de oxifluorfen sob sombra foi sempre maior do que sob pleno sol, comprovando sua fotodegradabilidade.

Palavras Chave: lixiviação do solo, propriedades físico-químicas, solo florestal, toxicidade do solo, análises cromatográficas

ABSTRACT

Dissipation and mobility of the herbicides glyphosate and oxyfluorfen in soil managed by minimum cultivation and forested with *Eucalyptus grandis*

Glyphosate and oxyfluorfen have been the main herbicides used for the control for the weed control in forest plantations. In this context, to evaluate the degradation and the leaching of glyphosate and oxyfluorfen in red-yellow latosols (oxisol) under minimum cultivation of the soil and planted with eucalyptus were the objectives of the present study. To do so, an experiment was carried out under field conditions in the Experimental Forest Science Station at Itatinga, ESALQ/USP (Itatinga – SP). The analyses were performed under laboratory conditions at LARP/USP – a laboratory of pesticide residues and chromatographic analyses. Oxyfluorfen was applied (960g a. i. ha⁻¹) in (three repetitions) at the recommended dosage (4.0 L./ha⁻¹) for the field conditions. Glyphosate (1440g a. i. ha⁻¹) and oxyfluorfen (960g a. i. ha⁻¹) were applied in three repetitions at the recommended dosage (4.0 L./ha⁻¹) for the filed condition. The dissipation of the herbicides was evaluated by means of chromatography. Samples of litter, soil and soil solution were analyzed. In order to evaluate the herbicide rates in litter and in soil, samplings were performed three days before the herbicides application in the control and, in the other treatments, at the day of application (0), and at 1, 3, 7, 15, 30, 60, and 93 days after the application. litter and the following soil layer were sampled: 0-1, 1-2, 2-4, 4-6, 6-10, 10-15, and 15-30 cm deep. In order to evaluate the herbicides leaching, samples of soil solution were collected in lisimeters activated by gravity (without tension) and by vacuum (with tension). The lisimeter activated by gravity was installed under the litter at 15, 50, and 100 cm deep; the other was installed at 15, 50, 100, and 300 cm deep. In order to evaluate the photodegradation of oxyfluorfen, the plots were installed under shade (shading net at 80%). The half-life of glyphosate in soil without litter was 10 days and in soil under litter was 47 days. The leaching of glyphosate in soil under litter was 36% smaller than in soil without litter. Because this effect, the risk of contamination of soils that have minimum cultivation are small. The concentration of glyphosate decrease while concentration of your principal metabolite (AMPA) increase during the first two week after application. Glyphosate was found in soil solution 8 days after application up to 15cm deep. The half-life of oxyfluorfen in soil without litter was 25 days and in soil under litter was 13 days. Oxyfluorfen was found at 5 cm deep in soil with litter and at 8 cm deep in soil without litter. In both situations the concentration was very low. Along the experiment, oxyfluorfen under shade was always higher than under sun, this proves the photo-degradation.

Key words: chromatographic analyses, leaching, photo-degradation, forest soil, toxicity on soil, pesticide proprieties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Precipitação pluviométrica durante o período de amostragem no campo.....	25
Figura 2 - Umidade relativa do ar, temperatura máxima e mínima durante o período de amostragem no campo.....	25
Figura 3 - Croqui do experimento, parcelas onde foram amostrados serapilheira e solo. Os quadrados brancos mostram as sub-parcelas sem serapilheira e os quadrados em preto mostram as sub-parcelas com serapilheira.....	28
Figura 4 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 µL).....	38
Figura 5 - Cromatograma da amostra testemunha de água com massa teórica de 0,1 mg (volume injetado 20,0 µL).....	38
Figura 6 - Cromatograma de extrato de água / fortificação glifosato e AMPA. Fortificação de 0,05 mg L ⁻¹ - 20 µL - 0,1 mg - 0,01 ng (mt).....	38
Figura 7 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 µL).....	39
Figura 8 - Cromatograma da amostra testemunha de solo com massa teórica de 1,0 mg (volume injetado 20,0 µL).....	39
Figura 9 - Cromatograma de extrato de solo / fortificação glifosato e AMPA Fortificação de 0,01 mg.kg ⁻¹ - 20 µL - 1 mg - 0,01 ng (mt).....	39
Figura 10 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 µL).....	40

Figura 11 - Cromatograma da amostra testemunha de serapilheira com massa teórica de 1,0 mg (volume injetado 20,0 µL)	40
Figura 12 - Cromatograma de extrato de serapilheira / fortificação glifosato e AMPA. Fortificação de 0,01 mg.kg ⁻¹ - 20 µL - 1 mg - 0,01 ng (mt).....	40
Figura 13 - Cromatograma do padrão de 200 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 µL).....	44
Figura 14 - Cromatograma da amostra testemunha de água com massa teórica de 4,0 mg (volume injetado 2,0 µL).....	44
Figura 15 - Cromatograma de extrato de água / fortificação oxifluorfen. Fortificação de 0,05 mg L ⁻¹ - 2 µL - 4,0 mg - 0,2 ng (mt).....	44
Figura 16 - Cromatograma do padrão de 5 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 µL).....	45
Figura 17 - Cromatograma da amostra testemunha de solo com massa teórica de 0,5 mg (volume injetado 2,0 µL)	45
Figura 18 - Cromatograma de extrato de solo / fortificação oxifluorfen. Fortificação de 0,01 mg.kg ⁻¹ - 2 µL - 0,5 mg - 0,005 ng (mt)	45
Figura 19 - Cromatograma do padrão de 5 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 µL).....	46
Figura 20 - Cromatograma da amostra testemunha de serapilheira com massa teórica de 0,5 mg (volume injetado 2,0 µL)	46

- Figura 21 - Cromatograma de extrato de serapilheira / fortificação oxifluorfen.
Fortificação de $0,01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $2\ \mu\text{L}$ - $0,5\ \text{mg}$ - $0,005\ \text{ng (mt)}$46
- Figura 22 - Resíduos de glifosato em solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado $8,93\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ de glifosato, equivalente a $4\ \text{L}\ \text{ha}^{-1}$ do produto comercial. As barras junto às médias são seus desvios padrões.....48
- Figura 23 - Distribuição de glifosato no perfil de solo sem (a) e sob (b) serapilheira em diferentes dias após o tratamento (DAT).....49
- Figura 24 - Resíduos de glifosato e de seu metabólito AMPA ($\text{mg}\ \text{kg}^{-1}$) em solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado $8,93\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ de glifosato, equivalente a $4\ \text{L}\ \text{ha}^{-1}$ do produto comercial.....50
- Figura 25 - Resíduos de oxifluorfen em diferentes camadas de solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado $5,95\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ de oxifluorfen, equivalente a $4\ \text{L}\ \text{ha}^{-1}$ do produto comercial.....52
- Figura 26 - Lixiviação de oxifluorfen no perfil do solo sem (a) e com (b) serapilheira depois de diferentes dias após o tratamento (DAT).....53
- Figura 27 - Resíduos de oxifluorfen no solo sob sombra e a pleno sol sem (a) e com (b) a serapilheira.....54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos do solo.....	24
Tabela 2 - Recuperação média ($\pm s$) de resíduos de glifosato em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira.....	37
Tabela 3 - Recuperação média ($\pm s$) de resíduos de AMPA em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira.....	37
Tabela 4 - Recuperação média ($\pm s$) de resíduos de oxifluorfen em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira.....	41
Tabela 5 - Recuperação média ($\pm s$) dos herbicidas nos dois lisímetros.....	42
Tabela 6 - Teores médios ($\pm s$) de glifosato e de ácido aminometilfosfônico (AMPA) nas amostras de solução do solo decorridos 3 e 8 dias após o tratamento (DAT) em diferentes posições do perfil de solo.....	43
Tabela 7 - Valores iniciais de glifosato no solo (Q_0), constante de velocidade da reação (K), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de correlação (R^2), obtidos pela equação $Q=Q_0 e^{-KT}$	49
Tabela 8 - Valores iniciais de oxifluorfen no solo (Q_0), constante de velocidade da reação (K), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de correlação (R^2), obtidos pela equação $Q=Q_0 e^{-KT}$	53

1 INTRODUÇÃO

A silvicultura brasileira tem passado por importantes mudanças nos últimos quinze anos, sobretudo, com a adoção do cultivo mínimo de solos como técnica conservacionista para implantação florestal. O uso de herbicidas tem sido um fator técnico crucial, porque nesta técnica não há inversão de leiva, ficando o banco de sementes das plantas invasoras nas camadas superficiais do solo (não-soterrado, como no sistema convencional). Isto pode causar aumento da infestação destas plantas, dificultando ou inviabilizando, operacionalmente ou economicamente, o controle manual (GONÇALVES et al., 2002).

O glifosato e o oxifluorfen têm sido os principais herbicidas para controle de plantas invasoras em sistemas de produção florestal (MACHADO NETO, 2001). Com a intensificação do uso desses herbicidas, faz-se necessário estudos de monitoramento ambiental em plantações florestais. No Brasil, há poucos estudos sobre sorção, degradação e mobilidade destes pesticidas em solos florestais.

A aplicação destes herbicidas costuma variar de acordo com a intensidade e variedade de plantas invasoras (AMARANTE JR.; SANTOS, 2002). Em sistemas de produção florestal, as doses recomendadas pelos fabricantes, em bula, são de 2,0 a 4,0 L ha⁻¹, para ambos os herbicidas. O oxifluorfen, pré-emergente, é aplicado diretamente no solo, e o glifosato, pós-emergente, aplicado nas plantas daninhas, que posteriormente terão como destino o solo (PRATA et al., 2001). Estes herbicidas tendem a sorver no solo e por este motivo são classificados como não-lixiviados.

Devido às características físico-químicos, estes herbicidas são mais retidos em solos com maior quantidade de matéria orgânica e argila (INOUE et al., 2003). Segundo Spadotto; Gomes e Hornsby (2000), a dinâmica do pesticida no solo é governada por processos de retenção, transformação e transporte, e pela interação entre estes. Além da variedade de processos envolvidos na determinação do comportamento do pesticida, muitos fatores podem afetar a cinética dos processos. Alguns latossolos apresentam agregados muito estáveis e a condutividade hidráulica em muitos casos é

considerável. As propriedades do solo que afetam a sorção de pesticidas são variáveis e dependem também da composição específica do produto. Entretanto, a literatura indica a matéria orgânica como sendo a mais importante propriedade do solo que afeta a sorção de pesticidas.

A análise de resíduos de pesticidas, por meio de cromatografia, líquida ou gasosa, tem se mostrado de alta relevância para culturas e eco-sistema agrônômicos (RISSATO 2004). Assim, é possível que esta técnica também seja útil para avaliar o comportamento de glifosato e oxifluorfen em solos florestais.

Neste contexto, constituíram em objetivos do presente estudo avaliar as taxas de degradação e de lixiviação de glifosato e oxifluorfen em solos manejados no sistema de cultivo mínimo, florestados com eucalipto.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas de um pesticida, relacionadas ao seu comportamento ambiental, são:

Solubilidade em água: concentração máxima da molécula pura que pode ser solubilizada em água a uma determinada temperatura. Tal característica está relacionada diretamente com a lixiviação (KOLLMAN; SEGAWA,1995).

Pressão de vapor: é a medida de tendência de volatilização no seu estado normal puro, sendo função direta da temperatura. Segundo Deuber (1992), pesticidas com pressão de vapor maiores que 10-2 mm Hg à temperatura ambiente, são considerados muito voláteis; entre 10-3 e 10-4 mediamente voláteis, entre 10-5 e 10-7 pouco voláteis e menores que 10-8 são considerados não voláteis.

Coefficiente de partição n-octanol água (K_{ow}): é a relação da concentração de um pesticida na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Valores de K_{ow} normalmente são expressos por $\log K_{ow}$. Tal coeficiente é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados ao destino de moléculas orgânicas no ambiente, caracterizando-se como hidrofílico ($\log K_{ow} < 4,0$) ou lipofílico ($\log K_{ow} > 4,0$), estas com tendência a bioacumulação, principalmente nos ecossistemas aquáticos. Tal parâmetro também é importante quanto a interação hidrofóbica, que diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo (KOLLMAN; SEGAWA,1995).

Constante de equilíbrio de ionização ácido ou base: indica dentro de que faixa de pH da solução do solo um pesticida tem possibilidade de ionizar-se. É um parâmetro

muito importante, pois as formas ionizadas de pesticidas se comportam de maneira diferente das não ionizadas (PRATA, 2002).

Constante da lei de Henry (KH): refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido; é obtida pela relação entre a pressão parcial e a concentração na interface ar-água. Quanto maior o valor, maior é o potencial de volatilização. De acordo com Lyman; Reehl e Rosenblat (1982), valores de $KH < 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ caracterizam uma molécula de baixa volatilidade; para KH entre 10^{-7} e 10^{-5} volatilidade média e a partir de 10^{-5} a volatilização torna-se extremamente importante.

2.1.2 Glifosato

O glifosato [*N*-(fosfonometil)glicina], o herbicida mais comercializado no mundo (MENDELSON, 1998), é uma molécula não seletiva amplamente utilizada no Brasil como pós-emergente, dessecante em cultivos sobre plantio direto, nas entre linhas de culturas perenes e na eliminação de plantas daninhas de ambientes aquáticos (RODRIGUES; ALMEIDA, 1995).

A degradação do glifosato no solo pode seguir duas rotas. A primeira consiste na sua transformação em sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aeroneges* (enzima C-P liase): a sarcosina entra no metabolismo destes microorganismos e de outros, degradando-se Veiga et al. (2001). Esta rota é, no entanto, pouco citada na literatura. A segunda rota consiste na transformação do glifosato em ácido aminometilfosfônico (AMPA) (SANTOS; FLORES, 1995).

O principal mecanismo de ação do glifosato nas plantas está relacionado à interferência na biossíntese de aminoácidos, pela inibição da enzima 5-enolpiruvichiquimato-3-fosfato síntase (EPSPS) (CRISTOFFOLETI; OVEJERO; CARVALHO, 2004).

Dores e De-Lamonica-Freire (2001) estudaram as propriedades físico-químicas do herbicida, relacionadas ao seu comportamento ambiental; assim, ele apresentou constante de ionização ácida (Pka) 3,8; pressão de vapor desprezível; solubilidade em água $900.000 \text{ mg L}^{-1}$; $K_{ow} -\log 0,17 \times 10^{-2}$; $K_{oc} 24.000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; meia-vida (DT_{50}): 47 dias; índice de GUS 2,81.

2.1.3 Oxifluofen

O herbicida oxifluorfen [2-cloro-1-(3-etoxi-4-nitrofenoxi)-4-(trifluormetil) benzeno] é derivado do éter bifenílico, tem classificação toxicológica estabelecida na Classe III. Sua persistência e degradação no ambiente é relativamente curta e o produto apresenta pequeno deslocamento para as regiões vizinhas (FRANK; CLEGG; RITCEY, 1991).

É um herbicida pré-emergente e na solução do solo impossibilita plantas de se desenvolverem podendo, se protegido de raios solares por resíduos de culturas anteriores, permanecer tempo consideravelmente maior no solo. Sendo um herbicida de contato que requer luz para sua atividade é, assim, fortemente adsorvido pela matéria orgânica e pelo solo (FRANK; CLEGG; RITCEY, 1991). A principal rota de dissipação deste herbicida é a fotodegradação, liberando dois principais metabólitos: 2-cloro-1- (3-etoxi-4-hidroxifenoxi) -4- (trifluoro-metil) benzeno e 2-cloro-1- (3-hidroxi-4-nitrofenoxi) -4-(trifluorometil) benzeno (SCRANO et al., 2004).

Algumas propriedades físico-químicas do herbicida, relacionadas a seu comportamento ambiental (US EPA, 2002; ALVES; SILVA; SOUZA, 2000) são: constante de ionização ácida (Pka) 3,8; pressão de vapor $0,0267 \text{ mPa}$; solubilidade em água $0,116 \text{ mg L}^{-1}$; $K_{ow} < 4,47$; $K_{oc} 100.000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; meia-vida (DT_{50}): 35 dias; índice de GUS 2,81.

2.1.4 Sorção e dessorção de pesticidas no solo

A sorção é definida como a adesão ou a atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares a uma superfície. No solo, a soma de todos os tipos de fixação de íons ou moléculas sobre ou dentro da fase sólida é chamada de adsorção (SCHEUNERT, 1993). A adsorção de compostos ao solo pode se dar por meios químicos e/ou físicos.

2.1.5 Adsorção química e física

Segundo Luchini, Peres e Andre (2002), a adsorção de compostos ao solo pode se dar por meios puramente físicos, como através das forças de Van der Waals, ou pode ser química, por ligações eletrostáticas e pontes de hidrogênio ou ambos. São ligações de intensidade intermediária que permitem que os compostos sejam liberados novamente, dependendo do tipo de ligação. Porém, ocorrem ligações químicas fortes e frequentemente irreversíveis, gerando resíduos ligados. Já no caso da adsorção física, os compostos adsorvidos podem ser prontamente dessorvidos ou liberados. A adsorção pode ocorrer sobre a matéria orgânica e sobre fração inorgânica do solo (SCHEUNERT, 1993). A adsorção de um composto ao solo também depende da sua solubilidade em água, do seu coeficiente de partição n-octanol-água, da estrutura e tamanho da molécula.

2.1.6 Resíduo ligado

Quando uma molécula de pesticida encontra-se sorvida aos colóides, dependendo da energia e do mecanismo da ligação, ela pode se apresentar na forma de resíduo-ligado (não disponível). Isto é, uma forma que não está em equilíbrio com a solução do solo. Entretanto, em alguns casos, parte dessa fração ligada do pesticida pode retornar a solução do solo, sendo esse processo conhecido como remobilização (LAVORENTI, 1997).

Führ et al. (1998) definem resíduo ligado como sendo compostos que persistem no solo, planta ou animal, na forma de molécula original ou de seus metabólitos, após extrações que não alterem significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz.

2.1.7 Movimentação de pesticidas no meio ambiente

A movimentação de pesticidas no ambiente pode ocorrer através da sua movimentação vertical no solo, processo conhecido como lixiviação, da volatilização da molécula, ou através do escoamento superficial (enxurrada, "runoff") (ENFIELD; YATES, 1990).

O processo de lixiviação refere-se ao movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo na ou com a água do solo, sendo sua intensidade dependente das características físico-químicas do produto e das características de solo e clima. Segundo Oliveira, Yates e Ferreira (2001), para ser lixiviado o herbicida deve estar na solução do solo ou adsorvido em pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros (CHAKKA; MUNSTER, 1997).

A lixiviação excessiva contribui, em muitos casos, para que o herbicida atinja e contamine o lençol freático. Os principais fatores da lixiviação de pesticidas no solo são a solubilidade em água da molécula, a textura e estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão. Na Geórgia (EUA), foi detectado hexazinona tanto na água de escoamento superficial quanto no fluxo descendente de água no solo por vários meses após a aplicação de uma dose de $1,62 \text{ kg ha}^{-1}$ (BOUCHARD; POWELL; CLARK, 1988). Outros herbicidas detectados em água de poço ou lençol subsuperficial foram o dicamba e a simazina (SQUILLACE; THURMAN, 1997).

Ferri et al. (2003) verificaram a lixiviação do acetalaclor em solo submetido à semeadura direta e ao plantio convencional e encontraram o herbicida em até 20 cm de profundidade.

Moléculas hidrofóbicas podem associar-se à macromoléculas orgânicas solúveis em água e serem transportadas verticalmente no perfil do solo. A fração de ácidos fúlvicos da matéria orgânica é um exemplo de macromolécula solúvel em água. Nesse caso a lixiviação não seria do pesticida propriamente dito, mas sim de sua fração como resíduo ligado (BARRIUSO; HOUOT; SERRA-WITTLING, 1997).

O índice GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas), proposto por Gustafson (1989), é calculado a partir dos valores de meia-vida do composto no solo e do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico, não levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água. De acordo com a classificação de Gustafson (1989), moléculas com valores de *GUS* inferiores a 1,8 apresentam baixo potencial de lixiviação; moléculas com valores de *GUS* superiores a 2,8 apresentam potencial elevado de lixiviação e moléculas com valores de *GUS* entre 1,8 e 2,8 pertencem ao grupo de transição e, assim, necessitam ser analisadas caso a caso.

É conhecido como escoamento superficial (enxurrada, “runoff”) a movimentação do pesticida ao longo da superfície do solo, juntamente com o escoamento da água da chuva ou até mesmo pelo vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade (FENG; THOMPSON; REYNOLDS, 1990).

O plantio direto é a prática cultural de maior importância na redução do “runoff”. Estudos de Triplett, Conner e Edwards (1978) mostraram a redução do transporte de atrazina e simazina devido ao “runoff”, em áreas sob este sistema de cultivo, o que mais tarde foi comprovado por Sadeghi e Isensee (1997), para o alaclor.

2.1.8 Modificação de pesticidas no solo

A modificação que ocorre com um pesticida no solo pode ser total (chamada de mineralização), dando origem a CO_2 , H_2O e íons minerais ou pode ser parcial dando origem a subprodutos, os metabólitos (chamada de metabolização); tais modificações ocorrem por meios bióticos ou abióticos (COX et al., 1997).

No solo ocorre rápida decomposição inicial de material lábil e, posteriormente, num processo mais lento, de materiais mais resistentes. Essa lentidão pode ocorrer devido ao mecanismo de adsorção, à estabilização de metabólitos e à queda da taxa de biomassa no solo (TAUK, 1990). Enfim, a biodegradação é um processo complexo e multifacetado, envolvendo grande número e variedade de microrganismos do solo. A degradação de diferentes resíduos depende das condições locais e regionais como clima, tipo de solo, vegetação, fauna e microrganismos decompositores. A diversidade bioquímica de substratos macromoleculares indica que os organismos devem possuir amplo espectro de enzimas extracelulares para convertê-los em metabólitos assimiláveis. As propriedades do solo, tais como, argila, pH, matéria orgânica, retenção de água e aeração atuam como fatores ambientais do processo de decomposição (BARTHA, 1980).

Os processos abióticos de transformação dos pesticidas apresentam pouca importância, sendo fundamentados, principalmente, na transformação química e na fotodegradação. Dentre os processos de modificação química, um dos principais mecanismos de reação química, na transformação de pesticidas no solo, é a hidrólise, que é influenciada, no solo e na água, pelo pH, temperatura e pela sorção do pesticida (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990).

Segundo Pierzynski, Sims e Vance (1994), a fotodegradação é uma sensibilização fotoquímica, que ocorre através da energia radiante, com comprimentos de onda entre 290 e 450 nm, principalmente na superfície das folhas. Para absorver radiação na região do ultravioleta (UV), com energia suficiente para romper ligações químicas, o pesticida precisa possuir insaturação eletrônica, normalmente como os elétrons π

deslocados (cromóforos) (HUGUE; ERCAG; APAK, 2002). Dentre as principais reações fotoquímicas, destacam-se: a hidrólise (predominante para carbamatos e organofosforados), a desalogenação (de maior ocorrência para pesticidas), a oxidação e a polimerização (KHAN, 1991).

Os processos envolvidos nas transformações microbianas de pesticidas no solo são: catabolismo (o pesticida como fonte de energia), cometabolismo (não serve como fonte primária de energia); polimerização ou conjugação (ocorre combinação da molécula do pesticida com compostos naturais do solo); acúmulo (a molécula do pesticida é incorporada ao microrganismo, sem que seja transformada); e efeitos secundários da atividade microbiana (os microorganismos mudam o meio, que por sua vez força a mudança no pesticida) (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990).

A ação de enzimas sobre a maioria de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas tem sido, geralmente, reportada sob o termo biodegradação. (LAVORENTI, 1997).

A meia-vida ($t_{1/2}$) expressa o tempo necessário para que 50 % da concentração total seja dissipada no solo (SCRANO et al., 1999).

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Caracterização da área experimental

O trabalho foi conduzido em condições de campo, na Estação Experimental de Ciências Florestais de Itatinga, ESALQ/USP (Itatinga – SP) (23°00' LS, 48°52' LO) e altitude de 750 m. O solo da área foi caracterizado como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico psamítico textura média (150 g kg⁻¹ de argila). Na Tabela 1, são apresentados alguns atributos físicos e químicos do solo. O clima é do tipo Cwa, segundo classificação de Köeppen, ou seja, mesotérmico de inverno seco, em que a temperatura média do mês mais frio (julho) é inferior a 18°C, e a do mês mais quente (janeiro),

superior a 22°C. A precipitação média anual da área é de, aproximadamente, 1500 mm, com 57% concentrada nos meses de dezembro a março. a temperatura média anual em torno de 20°C. A evapotranspiração potencial anual é de 850 mm (THORNTHWAITE; MATTER, 1955). Os meses de junho, julho e agosto são os mais secos, com pequeno déficit hídrico (< 100mm). A precipitação pluviométrica, a umidade relativa do ar e a temperatura máxima e mínima durante o período experimental são apresentadas nas Figuras 1 e 2 respectivamente. Não houve déficit hídrico neste período (2/4/04 a 7/7/04). A precipitação pluviométrica total foi de 237mm.

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos do solo

Atributo	Camada de solo		
	0-5 cm	5-15 cm	15-30 cm
Areia grossa (%)	4	3	3
Areia média (%)	47	46	45
Areia fina (%)	27	30	30
Areia total (%)	78	79	78
Silte (%)	8	5	7
Argila (%)	14	16	15
Densidade aparente (g cm ⁻³)	1,12	1,38	1,38
pH em CaCl ₂ (1:2,5)	3,97	4,37	4,66
Matéria orgânica (g Kg ⁻¹)	5,0	0,94	0,85
Soma de bases (cmol _c kg ⁻¹)	0,29	0,04	0,02
Al (cmol _c kg ⁻¹)	2,54	0,94	0,76
CTC efetiva (cmol _c kg ⁻¹)	4,12	1,04	0,91

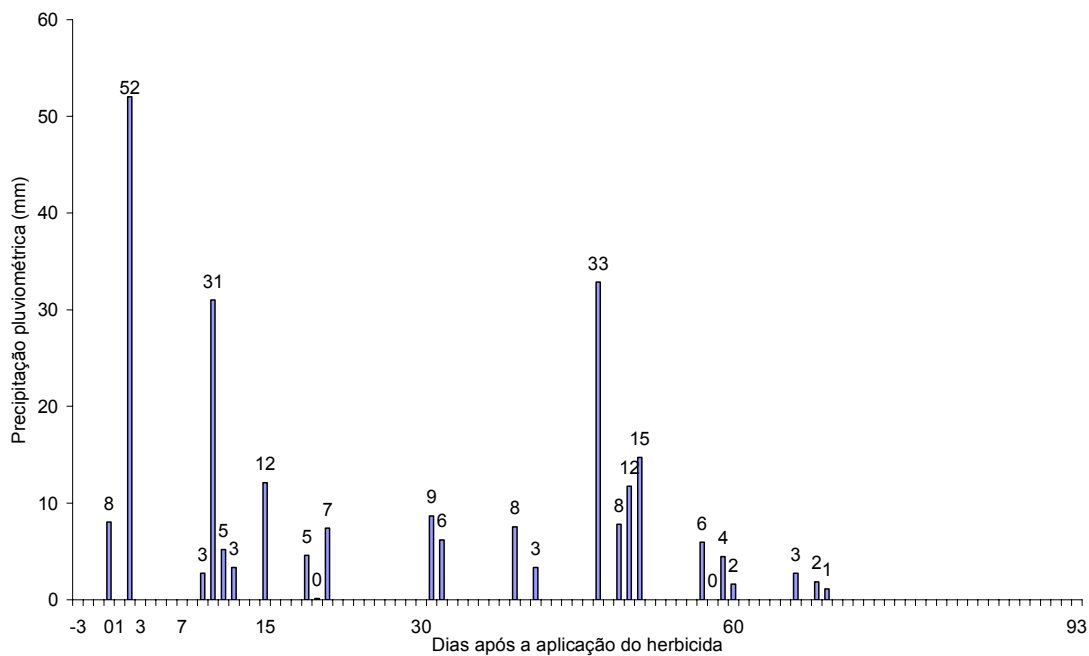


Figura 1 - Precipitação pluviométrica durante o período de amostragem no campo

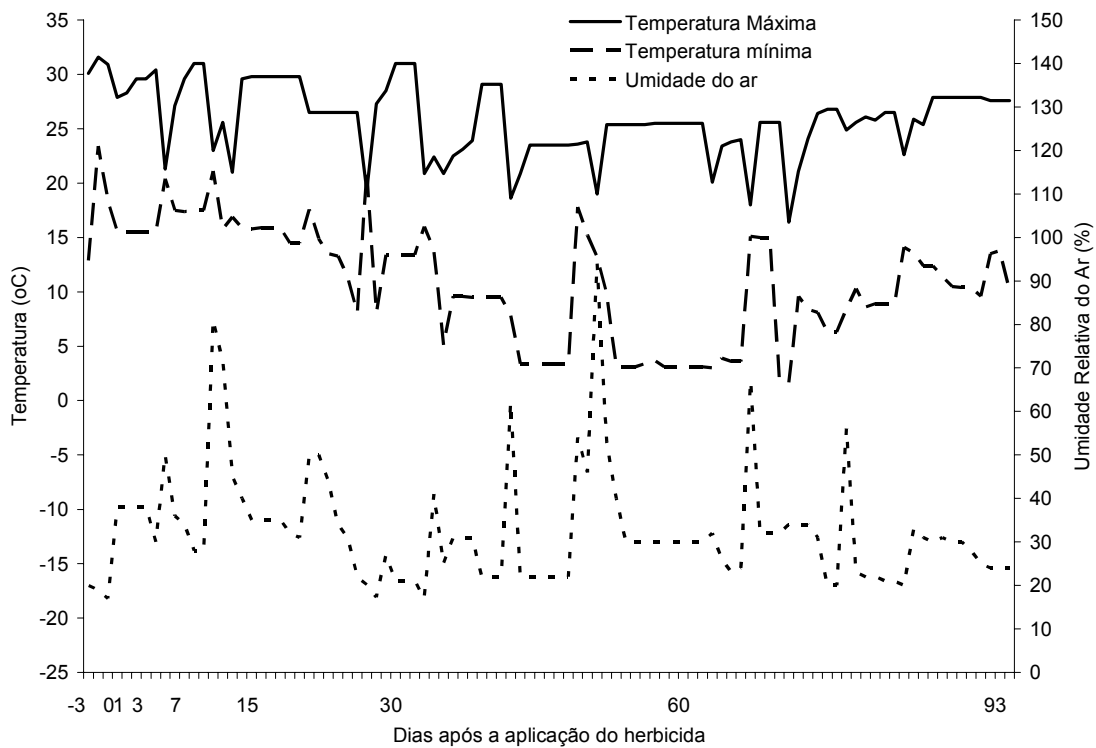


Figura 2 - Umidade relativa do ar, temperatura máxima e mínima durante o período de amostragem no campo

A área experimental estava ocupada por um povoamento de *Eucalyptus grandis* plantado em fevereiro de 2004, após o corte raso de um povoamento de *E. saligna* com 6 anos de idade. O sistema de manejo do solo é o cultivo mínimo, consistindo-se de apenas uma subsolagem (40 cm de profundidade) das linhas de plantio. Todos os resíduos vegetais foram mantidos sobre o solo.

2.2.2 Tratamentos experimentais

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com 7 tratamentos e 3 repetições. Os tratamentos aplicados foram: 1. testemunha; 2. aplicação de glifosato em solo coberto com serapilheira; 3. aplicação de glifosato em solo em que a serapilheira foi removida; 4. aplicação de oxifluorfen em solo coberto com serapilheira; 5. aplicação de oxifluorfen em solo em que a serapilheira foi removida; 6. aplicação de oxifluorfen em solo coberto com serapilheira e com uma tela de sombrite a 10cm de altura (malha com 80% de abertura); e 7. aplicação de oxifluorfen em solo em que a serapilheira foi removida, mas foi mantido coberto com uma tela de sombrite (malha com 80% de abertura) a 10cm de altura. Os tratamentos 6 e 7 foram aplicados para estimar a fotodegradação do oxifluorfen.

Foram aplicados os herbicidas Roundup NA[®] (glifosato, na dose 1440g i.a. ha⁻¹) e Goal 240 NA[®] (oxifluorfen, na dose 960g i.a. ha⁻¹), na dose de 4,0L ha⁻¹ (para ambos os herbicidas). Essas doses equivalem as recomendadas pelos fabricantes, em bula, para silvicultura convencional. A aplicação dos herbicidas ocorreu no dia 05 de abril de 2004, com vento de 4,8 km h⁻¹, temperatura média de 21,7°C e umidade relativa do ar média 61,5%. Tanques de aço inoxidáveis pressurizados a 35psi foram usados para aplicar nas 10 parcelas de 600m² (30 x 20m) um volume de calda de 12,84L por parcela (ou 214L ha⁻¹), tendo uma concentração de 2% de cada um dos herbicidas na calda. Uma barra de 2m com 4 bicos (bicos modelo DG TeeJet 110 02, amarelos), com vazão ajustada para 2,57L min⁻¹, cada bico, com espaçamento entre bicos de 0,5m e faixa de

pulverização de 3m. Esta barra foi mantida a altura de 0,35m, com ângulo dos bicos em relação ao solo de 90° e velocidade de deslocamento do aplicador de 1m s⁻¹.

2.2.3 Amostragem da serapilheira e do solo

Para a avaliação dos teores de herbicidas na serapilheira e no solo foram realizadas amostragens 3 dias antes da aplicação dos herbicidas no tratamento testemunha e, nos demais tratamentos, no dia da aplicação 0, 1, 3, 7, 15, 30, 60 e 93 dias após a aplicação dos herbicidas. As amostragens foram feitas com um tubo de PVC (bordas em bisel) com 35cm de comprimento e 5cm de diâmetro. Foram amostradas a serapilheira e as seguintes camadas de solo: 0-1, 1-2, 2-4, 4-6, 6-10, 10-15 e 15-30 cm. Coletaram-se 5 amostras simples por tratamento, as quais foram reunidas em amostras compostas homogêneas. Para o transporte do campo até o laboratório, os tubos de PVC com as amostras foram acondicionados em sacos plásticos, lacrados e postos em caixa térmica. A separação da serapilheira e o seccionamento das amostras de solo nas diferentes camadas de solo foram realizados no laboratório.

Em uma parcela de 600m² foram feitas 6 sub-parcelas, sendo 3 com serapilheira e 3 sem serapilheira (Figura 3).

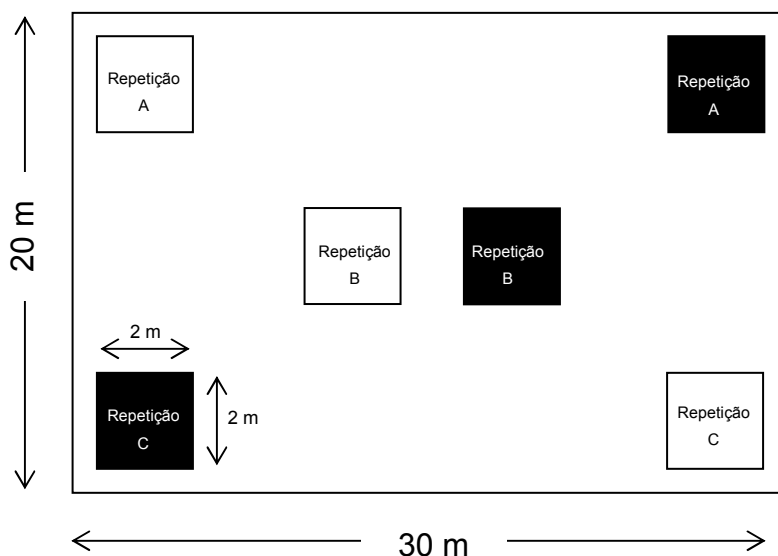


Figura 3 – Croqui do experimento, determinando a posição das parcelas onde foram amostradas a serapilheira e o solo. Os quadrados brancos são as sub-parcelas sem serapilheira e os quadrados em preto, as sub-parcelas com serapilheira

Para avaliar a lixiviação dos herbicidas, amostras de solução do solo foram coletadas em lisímetros instalados na área experimental. Dois tipos de lisímetros foram instalados, um ativado por gravidade (sem tensão) e outro por vácuo (com tensão). O lisímetro ativado por gravidade foi especialmente elaborado para a coleta de soluções sob a serapilheira e para a coleta das águas de drenagem a 15cm, 50cm e 1m de profundidade. Para a coleta de soluções sob serapilheira foram instalados 15 lisímetros (2,5 x 30cm) e para as coletas no solo foram instalados 5 lisímetros (50 x 40cm), conectados por mangueiras ligadas a recipientes de polietileno à jusante dos lisímetros, em menor cota, de forma a possibilitar fluxos devido à força gravitacional.

Quatro lisímetros ativados por vácuo foram introduzidos horizontalmente nas profundidades de 15 cm, 50 cm, 1 m e 3 m, cerca de 50 cm para dentro do perfil de solo exposto no interior de trincheiras. Esses lisímetros foram distribuídos de maneira representativa, próximos e entre as árvores. As cápsulas cerâmicas dos lisímetros sob

tensão (Soil Moisture-1911) foram mantidas a uma sucção constante (cerca de 70 kPa) por meio de um sistema automático de geração de vácuo a cada 4 horas. As soluções do solo foram coletadas em garrafas de vidro.

Os reservatórios de coleta dos lisímetros foram esvaziados e descontaminados semanalmente. Foram coletadas amostras uma semana antes da aplicação dos herbicidas e 3, 8, 15, 21, 30, 37 e 44 dias após a aplicação. Imediatamente após a coleta, as amostras de solução do solo eram resfriadas a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ e depois transportadas em caixa térmica até o laboratório, onde foram mantidas a -25°C até o momento de realização das análises.

Ambos os sistemas de captação de solução do solo (lisímetros com e sem tensão) foram também montados em condição de laboratório para avaliar a capacidade dos plásticos constituintes dos lisímetros em sorver as moléculas estudadas (glifosato e oxifluorfen).

2.2.4 Extração e análise de glifosato

Foram usados os seguintes reagentes: 1) éter etílico P.A. (SynthTM), 2) acetona HPLC P.A. (SynthTM), 3) tetraborato de sódio P.A. (MallinckrodtTM), 4) 9-fluorenilmetil cloroformato 98%, (AcrosTM) (FMOC), 5) padrão analítico de glifosato (MonsantoTM, 99%), 6) padrão analítico AMPA (ácido aminometilfosfônico) (MonsantoTM, 99%) e 7) água deionizada (Milli-Q).

A solução de FMOC foi preparada por meio da transferência de 13mg do reagente (peso molecular = 258,7g) para um balão volumétrico de 100ml, o qual teve o volume completado com acetonitrila. Para a preparação da solução tampão de borato, o pH foi previamente ajustado para 9,0; em seguida 4,676g de tetraborato de sódio (peso molecular = 381,37g) foram transferidos para um balão volumétrico de 100ml, o qual teve o volume completado com água deionizada (Milli-Q). A solução de KOH a 0,1 mol L⁻¹ foi obtida após a transferências de 5,6g de KOH para um balão volumétrico de 1L, o qual teve o volume completado com água deionizada (Milli-Q).

Do solo

Cinco gramas de solo foram colocados em tubos de centrifuga de 50ml, em seguida foram adicionados 25ml de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Os tubos foram agitados em mesa agitadora ($120 \text{ ciclos min}^{-1}$) por 15 minutos e centrifugados (2000rpm) por 20 minutos. Do sobrenadante foi retirada uma alíquota de 5ml, que foi transferida para um outro tubo de centrifuga de 50ml; deste foi retirada outra alíquota de 0,3ml, a qual foi transferida para um terceiro tubo que recebeu 2,7ml da solução tampão de borato, 2,7ml de acetona e 0,3ml da solução de FMOC. Aguardou-se tempo de reação de 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 3ml de éter etílico, com objetivo de extrair o FMOC que não reagiu com os resíduos do herbicida. O sobrenadante (éter mais o excesso de FMOC) foi descartado e o procedimento, com o éter, repetido por mais duas vezes.

O extrato final foi transferido para uma seringa hipodérmica de 5ml com adaptador para filtro (membrana Millex-HN de nylon de $0,25\mu\text{m}$ de poro), previamente condicionado com água deionizada (Milli-Q). Este extrato, após ser filtrado, foi transferido para um frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo líquido HPLC, marca Hewlett & Packard HP, modelo 1100, equipado com coluna cromatográfica ODS Hyperil, marca Thermo Electron Corporation (comprimento 125mm, diâmetro interno 4,5mm, $3\mu\text{m}$ tamanho de partículas), mantido à temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo da fase móvel (H_2PO_4 90% : acetonitrila 10%) foi de 1 ml min^{-1} ; o volume injetado dos extratos foi de $20 \mu\text{L}$.

A determinação quantitativa foi realizada com uso de um detector de fluorescência com comprimento de onda de excitação de 266nm e emissão de 305nm, conectado a um integrador Chemstation versão G2170AA. Os tempos de retenção para o glifosato e o ácido aminometilfosfônico (AMPA) foram de 2,7 e 7,4 minutos, respectivamente.

Da solução do solo

Amostras de solução do solo foram retiradas da câmara fria (-25 °C) e descongeladas em câmara climatizada (4°C). Quando no estado líquido, uma alíquota de 2ml foi transferida para uma seringa hipodérmica de 5ml com adaptador para filtro (membrana Durapore de 0,22µm de poro), previamente condicionado com água deionizada. Após ser filtrada, a amostra foi transferida para um tubo de centrifuga de 15ml ao qual foram adicionados 2ml da solução de FMOC, mais 0,3 ml da solução tampão de borato. Aguardou-se ocorrer a reação por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado 1ml de éter etílico, com objetivo de extrair o FMOC que não reagiu com os resíduos do herbicida. O sobrenadante (éter mais o excesso de FMOC) foi descartado e o procedimento, com o éter, repetido por mais duas vezes.

O extrato final foi novamente transferido para uma seringa hipodérmica de 5ml com adaptador para filtro (membrana Durapore de 0,22µm de poro), previamente condicionado com água deionizada. Este extrato, após ser filtrado, foi transferido para um frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo líquido HPLC, marca Hewlett & Packard HP, modelo 1100, equipado com coluna cromatográfica ODS Hyperil, marca Thermo Electron Corporation (comprimento 125mm, diâmetro interno 4,5mm, 3µm tamanho de partículas), mantido à temperatura de 40 °C. O fluxo da fase móvel (H₂PO₄ 90% : acetonitrila 10%) foi de 1ml min⁻¹; o volume injetado dos extratos foi de 20 µL.

A determinação quantitativa foi realizada com o uso de um detector de fluorescência com comprimento de onda de excitação de 266nm e de emissão de 305nm, conectado a um integrador Chemstation versão G2170AA. Os tempos de retenção para o glifosato e o AMPA foram de 2,7 e 7,4 minutos, respectivamente.

Da serapilheira

As amostras de serapilheira (20g) foram colocadas em tubos de centrifuga de 50ml, aos quais foram adicionados 25ml de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, agitados em mesa agitadora ($120 \text{ ciclos min}^{-1}$) por 15 minutos e centrifugadas (2000rpm) por 20 minutos. Do sobrenadante foi retirada uma alíquota de 5ml que foi transferida para um outro tubo de centrifuga de 50ml, de onde foi retirada outra alíquota de 0,3 ml transferida para um terceiro tubo que recebeu a adição de 2,7ml da solução tampão de borato, 2,7ml de acetona e 0,3ml da solução de FMOC. Foi permitido tempo de reação de 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 3ml de éter etílico com objetivo de extrair o excesso de FMOC que não reagiu com os resíduos do herbicida. O sobrenadante (éter mais o excesso de FMOC) foi descartado e o procedimento, com o éter, repetido por mais duas vezes.

O extrato final foi novamente transferido para uma seringa hipodérmica de 5ml com adaptador para filtro (membrana Durapore de $0,22\mu\text{m}$ de poro), previamente condicionado com água deionizada. Este extrato, após ser filtrado, foi transferido para um frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo líquido HPLC, marca Hewlett & Packard HP, modelo 1100, equipado com coluna cromatográfica ODS Hyperil, marca Thermo Electron Corporation (comprimento 125mm, diâmetro interno 4,5mm, $3\mu\text{m}$ tamanho de partículas), mantido à temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo da fase móvel (H_2PO_4 90% e acetonitrila 10%) foi de 1 ml min^{-1} ; o volume injetado dos extratos foi de $20 \mu\text{L}$.

A determinação quantitativa foi realizada com uso de um detector de fluorescência com comprimento de onda de excitação de 266nm e de emissão de 305nm, conectado a um integrador Chemstation versão G2170AA. Os tempos de retenção para o glifosato e o AMPA foram de 2,7 e 7,4 minutos, respectivamente.

2.2.5 Extração e análise de oxifluorfen

Foram usados os seguintes reagentes: 1) acetato de etila P.A. (Synth™), 2) ciclohexano P.A. HPLC (Synth™), 3) sulfato de sódio anidro Na_2SO_4 P.A. (Synth™), 4) óleo mineral (Nujol), 5) dodecano 99% (Acros™) e 6) padrão analítico de oxifluorfen (DownAgroSciences™, 99%).

Do solo

As amostras de solo foram colocadas em células de aço inoxidável (volume $103,7 \text{ cm}^3$) do equipamento ASE 300, da marca Dionex, aonde 20g de solo foram misturados com 30g de Na_2SO_4 e o volume das células completados com mais Na_2SO_4 . O equipamento foi operado a uma pressão positiva de 1.500 psi por 15 minutos à temperatura de 100°C . Os extratos foram obtidos em acetato de etila (120ml), que foram filtrados em funil de vidro em papel de filtro contendo 20g de Na_2SO_4 . Em seguida, foram transferidos para tubos de vidro de 250ml, específicos para o concentrador de amostras por ar movente TurboVapII Zymark. Os extratos foram concentrados até 5ml (a 35°C sob leve fluxo de ar previamente seco em filtro de sílica gel dessecante azul). As paredes do tubo foram lavadas, por uma vez, com acetato de etila. Depois os extratos foram evaporados totalmente.

Os resíduos foram redissolvidos em 4ml de ciclohexano / acetato de etila (1:1), homogeneizados em minishaker horizontal por 1 minuto e transferidos para tubos de 4,5ml, próprios para uso em GPC (Gel Permeation Chromatography). Este equipamento executa a separação por tamanho de molécula, por permeação em gel (coluna PLgel 50 e 100 \AA , $300 \times 7,5\text{mm}$), descarta os eluatos por 14 minutos e coleta os extratos nos 2 minutos subsequentes.

Ao extrato limpo foram adicionados $50\mu\text{L}$ de dodecano e evaporados à secura em aparelho Turbovap-LV. Os resíduos foram redissolvidos em $3,950\text{ml}$ de ciclohexano / acetato de etila (1:1), homogeneizados em minishaker horizontal por 1 minuto e transferidos para frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo de gás, da marca Hewlett & Packard, modelo 6890 equipado com coluna cromatográfica magabore HP-608 (30m de comprimento, 0,53mm de diâmetro x 0,5 µm espessura do filme). As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 100 °C, aquecida a 20°C min⁻¹ até 200°C e finalmente aquecida a 10°C min⁻¹ até 280°C e assim mantida por 1 minuto. O fluxo do gás de arraste (H₂) foi de 6ml min⁻¹. O volume injetado foi de 2µL.

A quantificação foi realizada com uso de um detector de captura de elétrons (µECD, Ni⁶³, pulsante) a 320°C ligado a um integrador Chemstation versão A.06.03. O tempo de retenção para o oxifluorfen foi de 9,6 minutos.

Da solução do solo

Amostras de água foram retiradas da câmara fria (-25 °C) e descongeladas em câmara climatizada (4°C). Quando no estado líquido, uma alíquota de 20ml foi transferida para um tubo de centrifuga de 50ml, no qual foi adicionado 10ml de acetato de etila. Esta mistura foi agitada vigorosamente por 1 minuto. Após a separação das fases, o sobrenadante (acetato de etila) foi filtrado em funil de vidro com papel de filtro e 20 g de Na₂SO₄. Repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes para o resíduo líquido restante no tubo da centrífuga. Ao extrato foram adicionados 0,1ml de dodecano e evaporado à secura em aparelho Turbovap-LV. Os resíduos foram redissolvidos em 0,9ml de ciclohexano / acetato de etila (1:1) e homogeneizados em minishaker horizontal por 1 minuto.

Os extratos finais foram transferidos para uma seringa hipodérmica de 5ml com adaptador para filtro (membrana Durapore de 0,22 µm de poro), previamente condicionado com ciclohexano / acetato de etila (1:1). Este extrato, depois de filtrado, foi transferido para um frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento usado foi um cromatógrafo de gás, marca ThermoFinnigan, modelo TraceGC, acoplado a um detector de massas Polaris-Q e uma coluna cromatográfica capilar OV-5M, da marca Ohio Valley Specialty Chemical (30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro x 0,25µm espessura do filme). Tal coluna foi operada a partir de temperatura inicial de 100 °C, a qual foi aumentada a 25°C min⁻¹ até 280°C, esta temperatura foi mantida por 6 minutos e finalmente aquecida a 130°C e, assim, mantida por 2 minutos. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 1ml min⁻¹. O volume injetado foi de 2 µL.

A quantificação foi realizada usando um detector seletivo de massas e um integrador Qual-Browser, versão 1,3. O tempo de retenção para o oxifluorfen foi de 7,9 minutos e os fragmentos principais de reconhecimento foram 252, 209 e 124.

Da serapilheira

As amostras de serapilheira (5g) foram colocadas em tubos de centrifuga de 150ml, nos quais foram adicionados Na₂SO₄ (5g) e acetato de etila (100ml). Esta mistura foi agitada em mesa agitadora (120 ciclos min⁻¹) por 60 minutos e centrifugadas (2000rpm) por 5 minutos. Do sobrenadante foi retirada alíquota de 20ml, que foi transferida para um outro tubo de centrifuga de 50ml. Em seguida, foi adicionado 0,5ml de dodecano e evaporado todo o solvente orgânico.

Os resíduos foram redissolvidos em 4ml de ciclohexano / acetato de etila (1:1) e homogeneizados em minishaker horizontal por 1 minuto. A mistura foi transferida para tubos de 4,5ml, próprios para GPC (Gel Permeation Chromatography). Ao extrato limpo foram adicionados 50µL de dodecano e evaporados à secura em aparelho Turbopap-LV. Os resíduos foram redissolvidos em 3,950ml de ciclohexano / acetato de etila (1:1), homogeneizados em minishaker horizontal por 1 minuto e transferidos para frasco próprio para injeção no sistema cromatográfico.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo de gás, da marca Hewlett & Packard, modelo 6890 equipado com coluna cromatográfica magabore HP-608 (30m de

comprimento, 0,53mm de diâmetro x 0,5 µm espessura do filme). As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 100 °C, aquecida a 20°C min⁻¹ até 200°C e finalmente aquecida 10°C min⁻¹ até 280°C, e assim mantida por 1 minuto. O fluxo do gás de arraste (H₂) foi de 6ml min⁻¹. O volume injetado foi de 2µL.

A quantificação foi realizada usando-se detector de captura de elétrons (µECD, Ni⁶³, pulsante) a 320°C e um integrador Chemstation versão A.06.03. O tempo de retenção para o oxifluorfen foi de 9,6 minutos.

2.2.6 Cálculo da meia-vida ($t_{1/2}$) dos herbicidas no solo

Foi assumido que a degradação dos herbicidas obedece a uma cinética de primeira ordem, dada pela equação: $Q_t = Q_0 \cdot e^{-kt}$. Nesta equação, Q_t é o teor do produto no tempo t pós-aplicação do herbicida, Q_0 é o teor inicial do produto e k é a constante de velocidade da reação. Quando $Q_t / Q_0 = t_{1/2}$, tem-se que $t_{1/2}$ é igual a $\ln 2/k$ (LEVENSPIEL, 1991).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Recuperação de resíduos nas amostras fortificadas com glifosato, seu metabólito AMPA (ácido aminometilfosfônico) e oxifluorfen.

Glifosato e AMPA

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação/recuperação em amostras de água, solo e serapilheira encontram-se na Tabelas 2 (glifosato) e 3 (AMPA). Cromatogramas correspondentes às fortificações dos diferentes substratos nos limites de quantificação dos métodos são apresentados nas Figuras 4 a 12.

Os métodos analíticos mostraram-se satisfatórios para as análises de resíduos de glifosato e AMPA, com LOQs de 0,05 mg L⁻¹ em água, 0,01 mg kg⁻¹ em solo e 0,01 mg

kg⁻¹ em serapilheira. Abaixo destes valores, os materiais interferentes, eluídos nos cromatogramas, prejudicam consideravelmente a resolução destes.

Assim, os métodos descritos confirmam sua aplicabilidade e exeqüibilidade para análise de glifosato e de AMPA em amostras de água, de solo e de serapilheira. Span e Harreaves (1994) verificaram recuperação de cerca de 80% a 90 % do glifosato aplicado, e Alfemess e Iwata (1994) conseguiram recuperar 70% a 90% do glifosato aplicado em diferentes solos. Estes autores usaram os mesmos extratores deste trabalho. Sancho et al. (1996), com este extrator e também por cromatografia líquida demonstrou recuperação entre 88% e 109% de glifosato e 73% e 103% de AMPA. Usando água como substrato, Borjesson e Tortensson (2000) desenvolveram um método que recuperou 103% de glifosato e 96% de AMPA.

A observação dos valores encontrados em todas as amostras testemunhas, revelou que as parcelas deste tratamento foram muito bem protegidas por ocasião da aplicação, não apresentando contaminação cruzada.

Tabela 2 - Recuperação média (\pm s) de resíduos de glifosato em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira

Níveis de fortificação mg kg ⁻¹ ou mg L ⁻¹	Água	Solo	Serapilheira
	%		
0,01	-	87 \pm 4	79 \pm 7
0,10	-	86 \pm 8	95 \pm 5
0,05	97 \pm 2	-	-
0,50	103 \pm 4	-	-

Tabela 3 - Recuperação média (\pm s) de resíduos de AMPA em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira

Níveis de fortificação mg kg ⁻¹ ou mg L ⁻¹	Água	Solo	Serapilheira
	%		
0,01	-	89 \pm 2	89 \pm 10
0,10	-	100 \pm 12	95 \pm 4
0,05	99 \pm 2	-	-
0,50	103 \pm 3	-	-

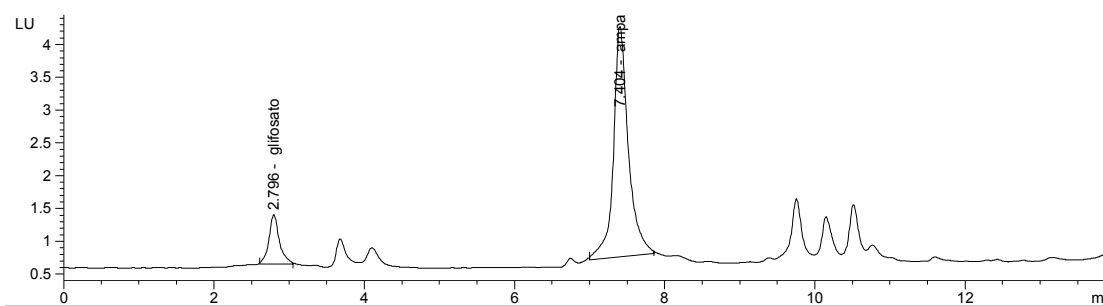


Figura 4 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 μ L)

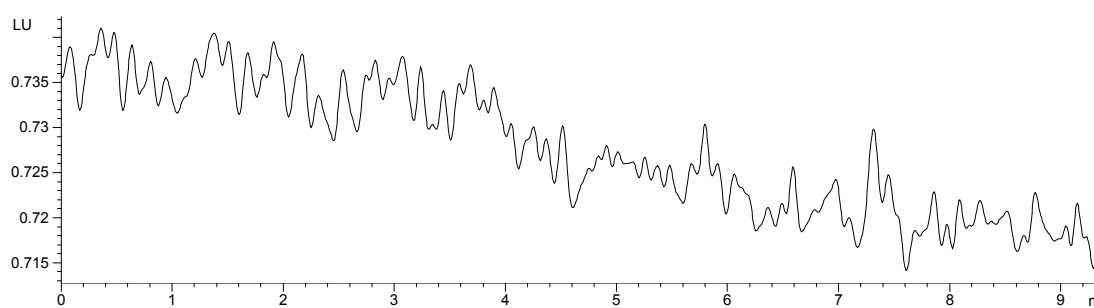


Figura 5 - Cromatograma da amostra testemunha de água com massa teórica de 0,1 mg (volume injetado 20,0 μ L)

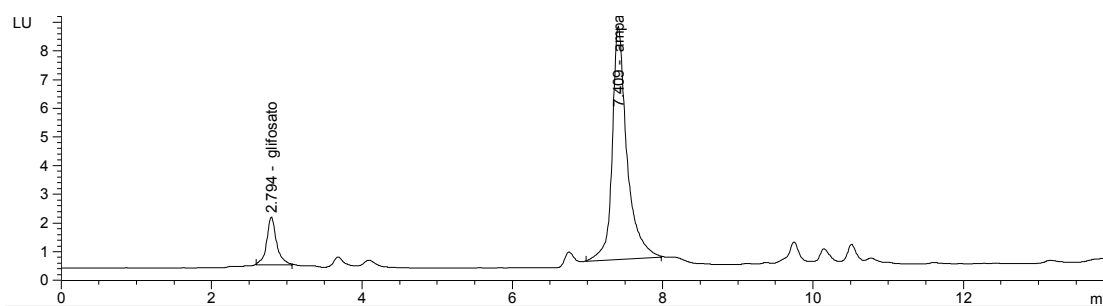


Figura 6 - Cromatograma de extrato de água / fortificação glifosato e AMPA.
Fortificação de 0,05 mg L^{-1} - 20 μ L - 0,1 mg - 0,01 ng (mt)

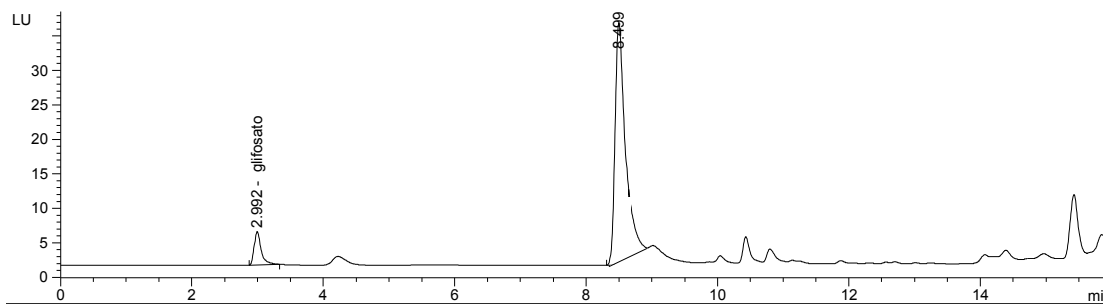


Figura 7 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 μ L)

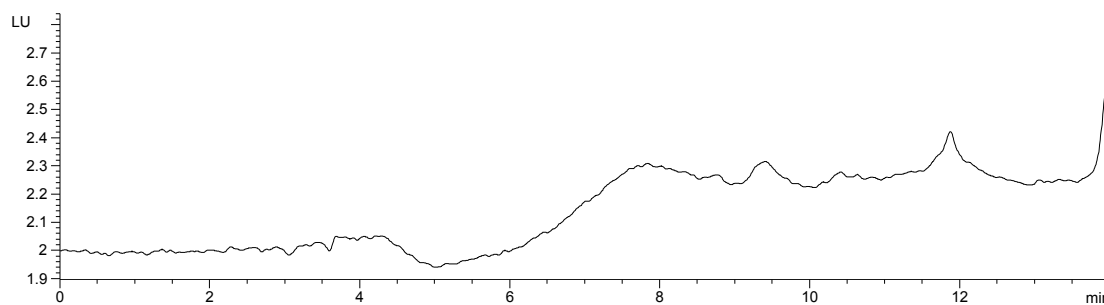


Figura 8 - Cromatograma da amostra testemunha de solo com massa teórica de 1,0 mg (volume injetado 20,0 μ L)

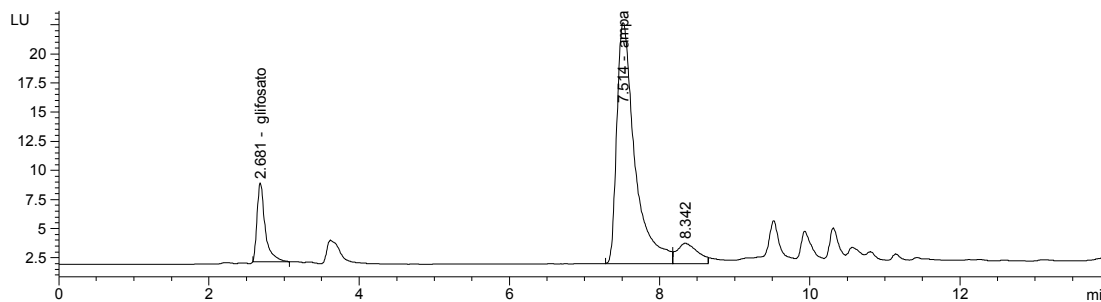


Figura 9 - Cromatograma de extrato de solo / fortificação glifosato e AMPA.
Fortificação de 0,01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - 20 μ L - 1 mg - 0,01 ng (mt)

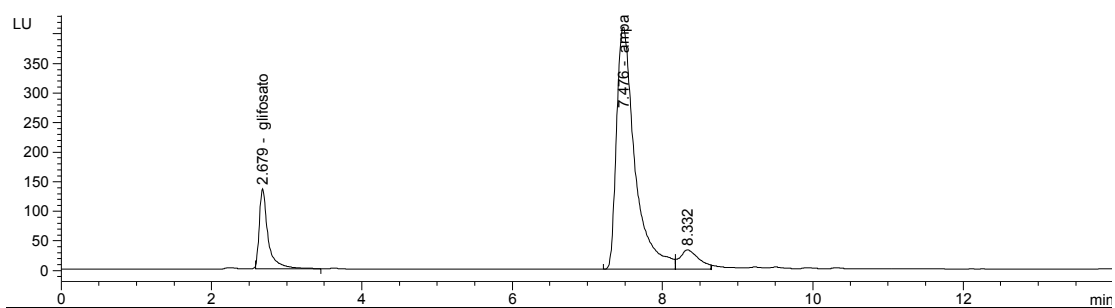


Figura 10 - Cromatograma do padrão de 10 pg de glifosato e AMPA (volume injetado 20,0 μ L)

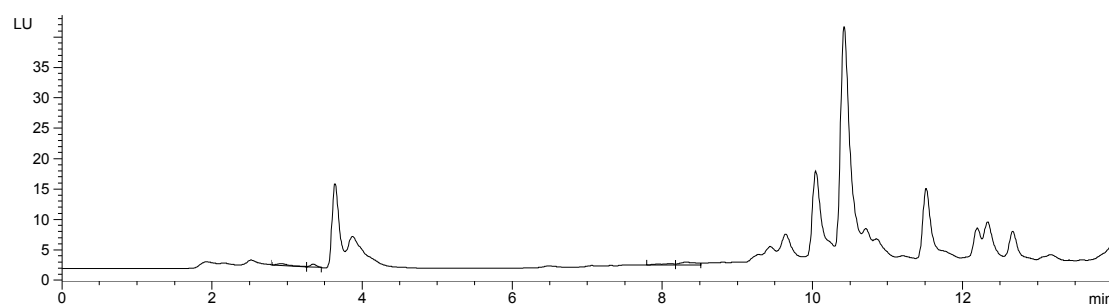


Figura 11 - Cromatograma da amostra testemunha de serapilheira com massa teórica de 1,0 mg (volume injetado 20,0 μ L)

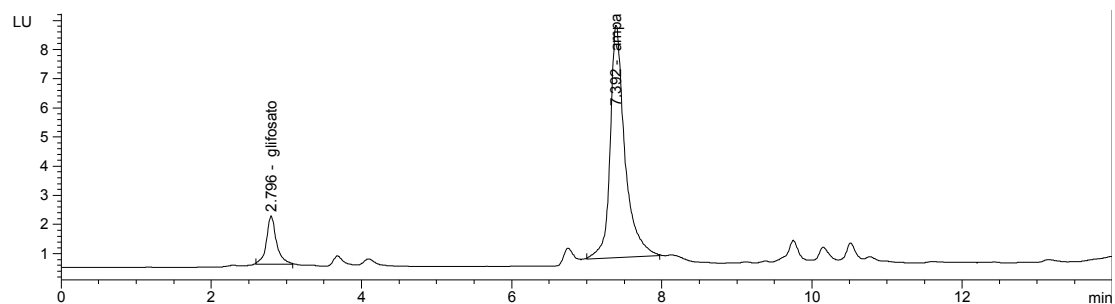


Figura 12 - Cromatograma de extrato de serapilheira / fortificação glifosato e AMPA. Fortificação de 0,01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - 20 μ L - 1 mg - 0,01 ng (mt)

Oxifluorfen

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação/recuperação em amostras de água, solo e serapilheira encontram-se na Tabelas 4. Cromatogramas correspondentes aos padrões, às testemunhas e às fortificações dos diferentes substratos nos limites de quantificação dos métodos são apresentados nas Figuras 13 a 21. Os métodos analíticos mostraram-se satisfatórios para as análises de resíduos de oxifluorfen, com limites de quantificação (LOQs) de 0,05 mg L⁻¹ em água, 0,01 mg kg⁻¹ em solo e 0,01 mg kg⁻¹ em serapilheira. Abaixo destes valores, os materiais interferentes, eluídos nos cromatogramas, prejudicam consideravelmente a resolução destes.

Desse modo, os métodos descritos confirmaram sua aplicabilidade, bem como se mostraram exeqüíveis para amostras água, solo e serapilheira para o herbicida em questão. Duseja e Martindade (2002) conseguiram, em níveis parecidos de fortificação, recuperar 70 a 120 % de oxifluorfen em água e solo.

Tabela 4 - Recuperação média (\pm s) de resíduos de oxifluorfen em amostras fortificadas de água, de solo e de serapilheira

Níveis de fortificação	Água	Solo	Serapilheira
mg kg ⁻¹ ou mg L ⁻¹	%		
0,01	-	109 \pm 8	97 \pm 10
0,10	-	90 \pm 7	99 \pm 6
0,05	102 \pm 5	-	-
0,50	101 \pm 3	-	-

2.3.2 Sorção dos herbicidas nos materiais

Devida à alta taxa de recuperação, os métodos analíticos mostraram-se adequados para análise de resíduos dos herbicidas no lisímetro sem tensão (plástico). Por outro lado, mostraram-se inadequados ao lisímetro de cerâmica, que sorveram grande quantidade de herbicida (Tabela 5).

Tabela 5 - Recuperação média ($\pm s$) dos herbicidas nos dois tipos de lisímetro

Tipo de Lisímetro	Oxifluorfen	Glifosato	AMPA
	%		
sem tensão (plástico)	105 \pm 8	101 \pm 3	100 \pm 1
com tensão (cerâmica)	13 \pm 7	18 \pm 4	33 \pm 2

2.3.3 Resíduos de glifosato e de AMPA na solução do solo

O método de captação da solução de solo, por estes lisímetros, foi eficiente, pois a solução que infiltrou no solo foi captada até 1m nos lisímetros sem tensão e até 3m nos lisímetros com tensão. Os teores do herbicida e de seu metabólito nesta solução foram muito baixos. Apenas nas duas primeiras amostragens, 3 e 8 dias após a aplicação, foram detectados resíduos de glifosato e de seu metabólito AMPA (Tabela 6). Três dias após o tratamento, foram detectados resíduos de glifosato até a 0,5m de profundidade em lisímetros sem tensão. Uma chuva de 52mm (Figura 1) que ocorreu no dia anterior contribuiu para este efeito. Porém deve ser ressaltado, que pesticidas altamente solúveis, tendem a apresentar baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos, em função da baixa afinidade aos colóides do solo, principalmente os colóides orgânicos (PICCOLO et al., 1994), sendo o glifosato uma grande exceção a esta regra, pois possui diferentes mecanismos de ligação a estas estruturas. Prata (2002) comenta que tal relação, contraria a maioria das moléculas muito solúveis, de rápida sorção deste herbicida nos solos. Isto explica o fato de ter sido encontrado resíduos de glifosato, na solução do solo, apenas até 8 dias após a aplicação e porque a percolação do glifosato foi relativamente pequena no solo, o que implica na baixa movimentação e na não-contaminação de lençóis freáticos.

Tabela 6 - Teores médios ($\pm s$) de glifosato e de ácido aminometilfosfônico (AMPA) nas amostras de solução do solo decorridos 3 e 8 dias após o tratamento (DAT) em diferentes posições do perfil de solo

Lisímetro sem tensão	DAT	Glifosato	AMPA
		mg L ⁻¹	
Escorrimento superficial	3	0,47 \pm 0,06	-
	8	0,26 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01
Placas sob a serapilheira	3	0,45 \pm 0,02	-
	8	0,53 \pm 0,05	0,05 \pm 0,01
Placas a 0,15 m	8	0,89 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Placas a 0,50 m	3	0,17 \pm 0,01	-

Dousset et al. (2004) estudaram glifosato e AMPA em solução do solo, e também destacaram a particularidade do glifosato de ser muito solúvel em água e de ter rápida adsorção ao solo. Mostraram que a persistência destas substância foi de 14 dias para ambos e classificaram a mobilidade destes como muito baixa.

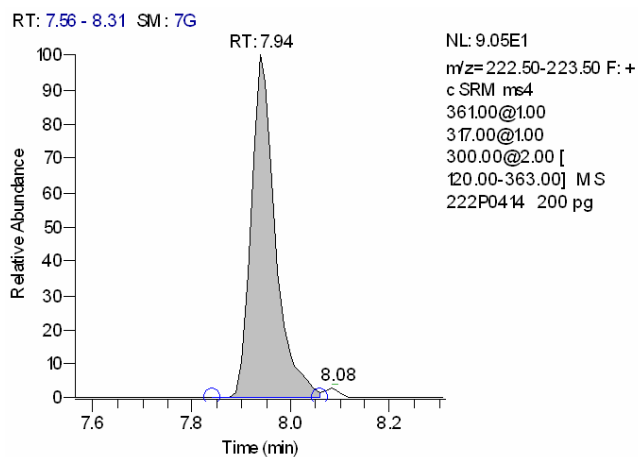


Figura 13 - Cromatograma do padrão de 200 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 μ L)

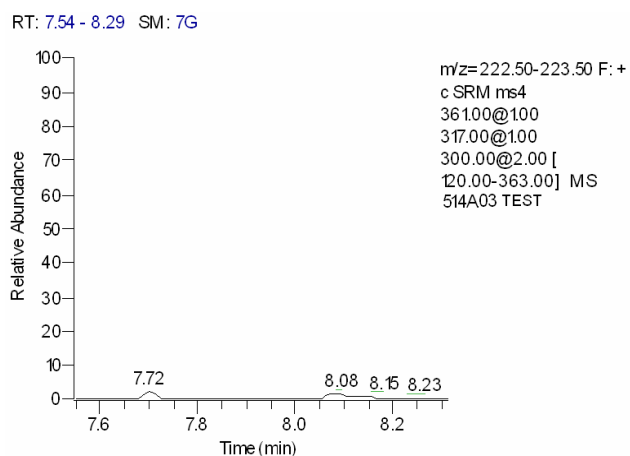


Figura 14 - Cromatograma da amostra testemunha de água com massa teórica de 4,0 mg (volume injetado 2,0 μ L)

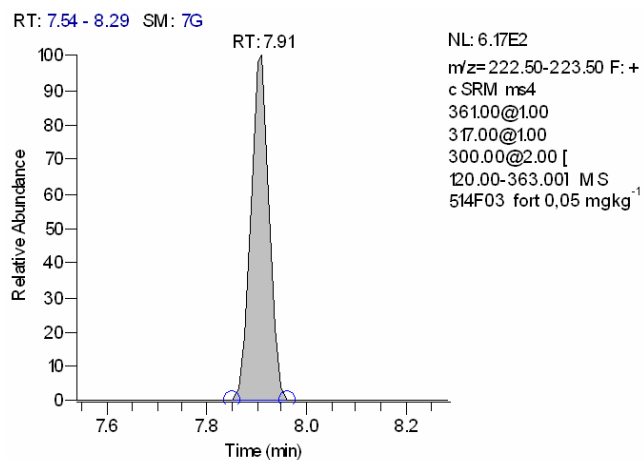


Figura 15 - Cromatograma de extrato de água / fortificação oxifluorfen. Fortificação de 0,05 mg L⁻¹ - 2 μ L - 4,0 mg -0,2 ng (mt)

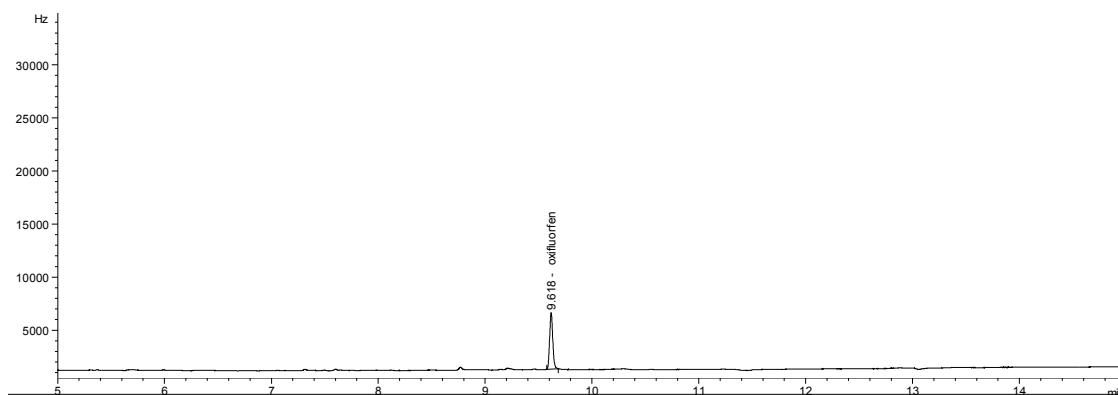


Figura 16 - Cromatograma do padrão de 5 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 μ L)

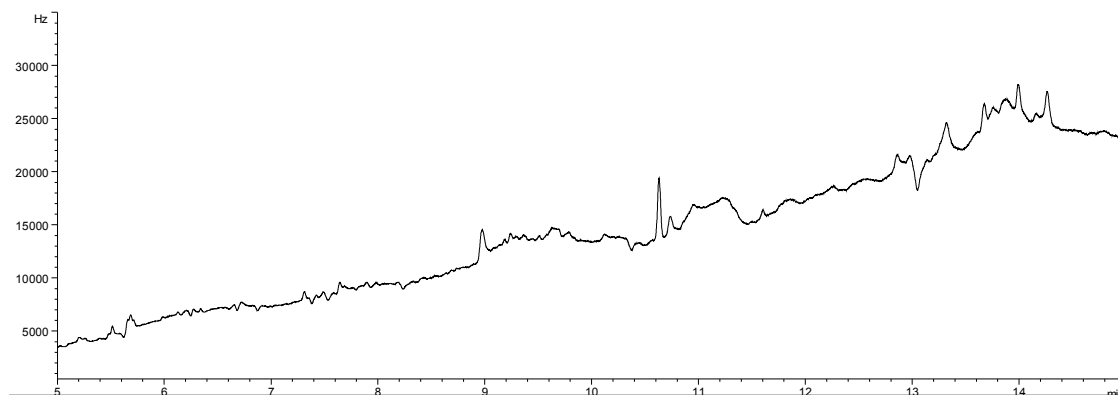


Figura 17 - Cromatograma da amostra testemunha de solo com massa teórica de 0,5 mg (volume injetado 2,0 μ L)

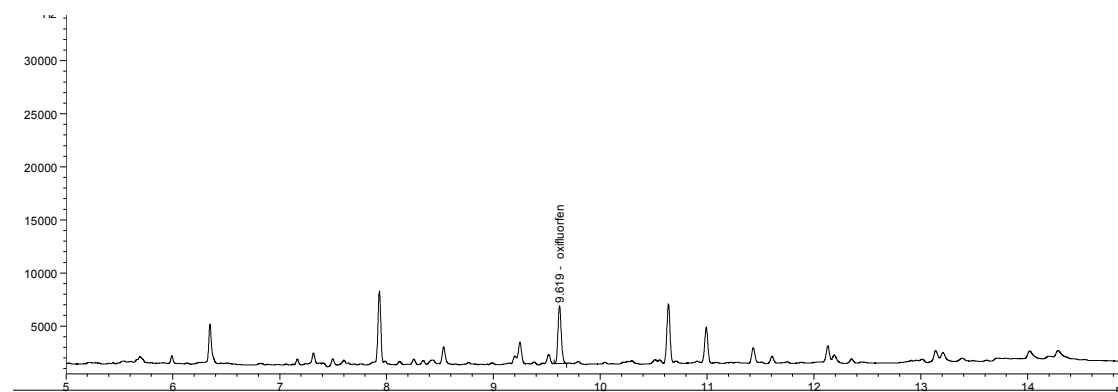


Figura 18 - Cromatograma de extrato de solo / fortificação oxifluorfen. Fortificação de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ - 2 μ L - 0,5 mg - 0,005 ng (mt)

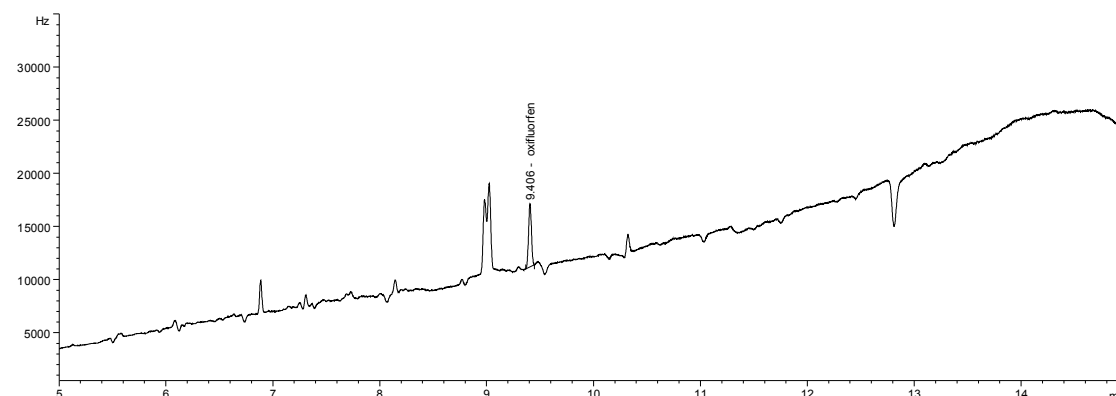


Figura 19 - Cromatograma do padrão de 5 pg de oxifluorfen (volume injetado 2,0 μ L)

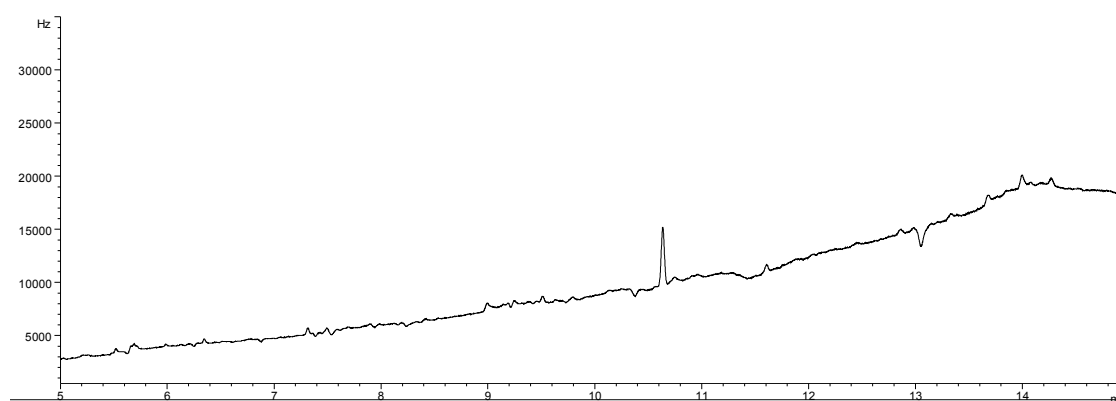


Figura 20 - Cromatograma da amostra testemunha de serapilheira com massa teórica de 0,5 mg (volume injetado 2,0 μ L)

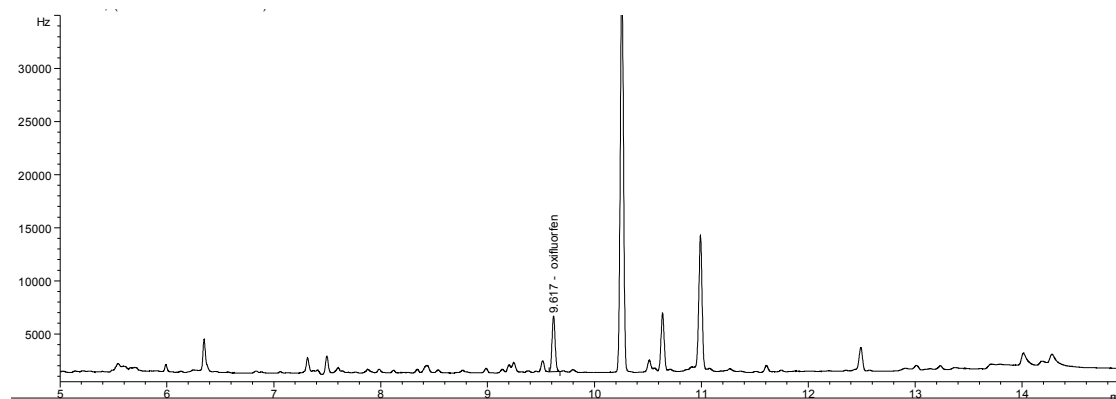


Figura 21 - Cromatograma de extrato de serapilheira / fortificação oxifluorfen. Fortificação de $0,01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - 2 μ L - 0,5 mg - 0,005 ng (mt)

2.3.4 Resíduos de glifosato no solo

Logo após a aplicação, foi recuperado 81% de glifosato no solo sem serapilheira e 88% no solo com serapilheira (Figura 22). Ou seja, nesta condição, houve 7% a mais de retenção de glifosato.

Os teores de glifosato extraíveis no solo diminuíram rapidamente nas camadas superficiais (Figura 22). Por exemplo, em 30 dias, no solo com serapilheira, o teor na camada 0–1 cm diminuiu de 3,12 para 0,65 mg kg⁻¹. Houve pouca variação na camada de 4–15 cm.

No solo sem a serapilheira, foi encontrado glifosato até 12,5cm de profundidade; maior quantidade de resíduo foi encontrada logo após a aplicação. Quando havia presença da serapilheira, o glifosato lixiviou menos no solo, sendo encontrados resíduos até 8cm; maior quantidade de resíduo foi encontrada no solo aos 15 dias após a aplicação (Figura 23). Ou seja, o tempo de residência do glifosato na serapilheira foi pequeno. A menor profundidade de lixiviação no solo com serapilheira está relacionada ao menor teor inicial deste herbicida no solo. Percebe-se que, nos períodos em que a precipitação atmosférica foi superior a 12mm, houve uma diminuição do herbicida na serapilheira e um aumento no solo.

Em trabalho realizado em solos florestais, na Galícia – Espanha, também em solo com 14% de argila, Alvarez et al. (2001) demonstraram, que devido a alta solubilidade deste herbicida, ele pode lixiviar-se rapidamente, porém também liga-se rapidamente às partículas de solo.

No dia em que foi encontrado maior quantidade de glifosato no solo sem serapilheira, 96,3% dos resíduos foram retidos entre 0 e 4 cm, e o restante entre 4 e 15 cm; com a presença da serapilheira, 59,9% dos resíduos foram retidos nesta camada orgânica, 19,6% retidos entre 0 e 4 cm e o restante (7,6%) entre 4 e 10 cm (Figura 23).

Esses resultados evidenciam a maior solubilidade do glifosato em relação ao oxifluorfen (Figura 22).

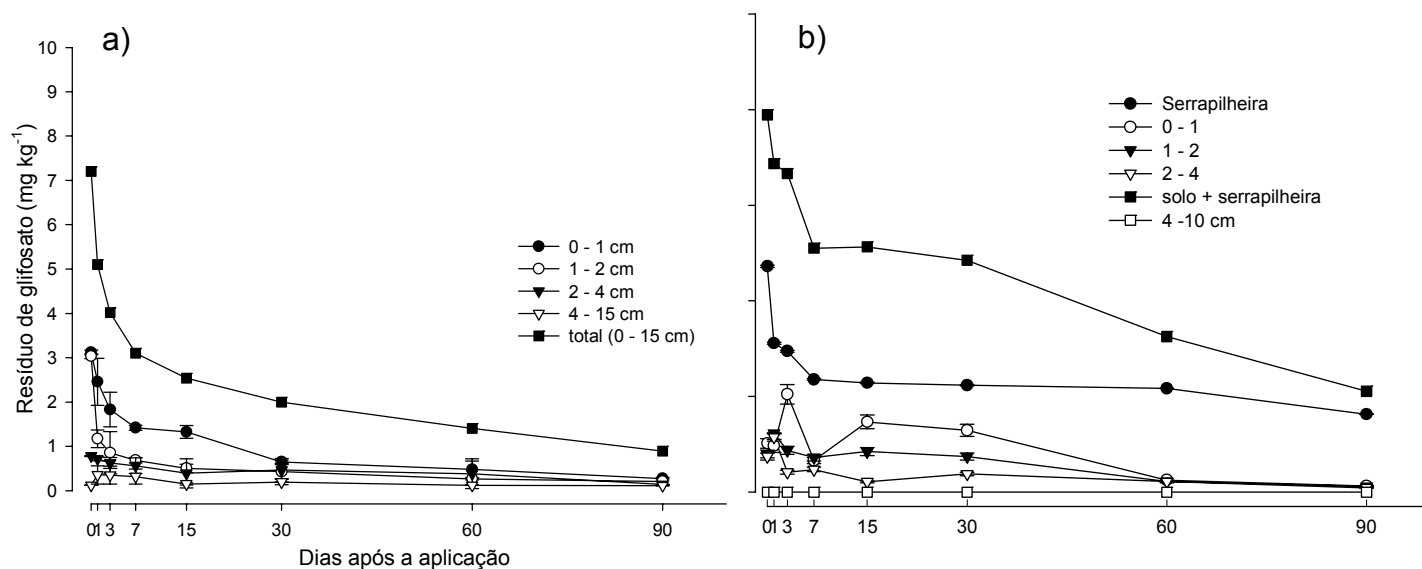


Figura 22 - Resíduos de glifosato em solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado 8,93 mg kg⁻¹ de glifosato, equivalente a 4 L ha⁻¹ do produto comercial. As barras junto às médias são seus desvios padrões

Os resultados dos resíduos de glifosato demonstraram que dependendo do manejo, cultivo mínimo ou intensivo, a persistência, contrário ao que ocorreu com o oxifluorfen, é maior. Segundo Barruso, Houot e Serra-Wittling (1997), uma degradação mais lenta, pode ocorrer, devido à presença de matéria orgânica e é geralmente explicada pela forte sorção do herbicida a este material, não o disponibilizando para microorganismos.

A equação de cinética de primeira ordem ajustou-se bem aos dados de dissipação do glifosato no solo (Tabela 7). A velocidade de dissipação dele foi bem mais lenta no solo com serapilheira (meia-vida de 47,3 dias) do que no solo sem serapilheira (meia-vida de 10 dias). Desta forma ficou evidente a sorção do herbicida na serapilheira e uma liberação mais lenta deste para o solo. Vários pesquisadores (TU et al., 2001; MATTOS et al., 2002; SOUZA et al., 2003; BRONSTAD et al., 1985) mostraram que a dissipação do glifosato varia de acordo com o tipo de solo e deve-se, principalmente, a formação de resíduo-ligados. Veiga et al. (2001), em diferentes solos

com atividade florestal, na Europa, verificaram que a meia-vida do glifosato foi de 20 dias.

A lixiviação de glifosato foi 36% menor no tratamento manejado no sistema de cultivo mínimo do solo (Figura 23). Por tanto, o riscos de contaminação do solo em profundidade é menor neste sistema.

Tabela 7 - Valores iniciais de glifosato no solo (Q_0), constante de velocidade da reação (K), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de correlação (R^2), obtidos pela equação $Q=Q_0 e^{-KT}$

Tratamento	Q_0	K	$t_{1/2}$	R^2	Probabilidade
	mg kg^{-1}	–	dia	%	
Sserapilheira	4,724	0,099	7,0	0,91	0,01
Solo com serapilheira	6,871	0,015	47,3	0,96	0,01
Solo sem serapilheira	5,104	0,070	10,0	0,98	0,01

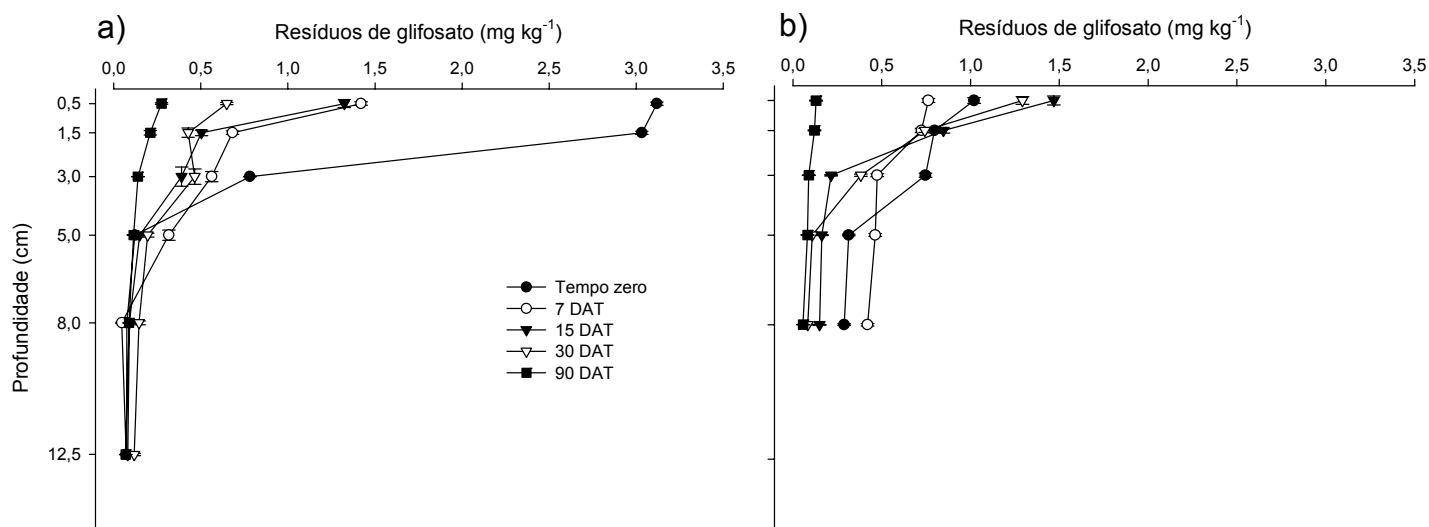


Figura 23 - Distribuição de glifosato no perfil de solo sem (a) e sob (b) serapilheira em diferentes dias após o tratamento (DAT)

2.3.5 Resíduos de AMPA em solo

Os resultados obtidos nas análises de resíduos de glifosato e AMPA das amostras de solos (com e sem serapilheira) aos 0, 1, 3, 7, 15, 30, 60 e 90 dias após o tratamento são apresentados na Figura 24. Verificou-se diminuição gradativa na quantidade de glifosato e o aparecimento do metabólito AMPA, que é o principal composto formado na degradação microbiana do glifosato (RUEPPEL et al., 1977). Este resultado está de acordo com Veiga et al. (2001), que avaliaram a dinâmica de glifosato e AMPA em solo sob floresta. Observaram que a concentração do herbicida decresceu enquanto a do seu metabólito aumentou nas primeiras semanas de experimento. Após esse período inicial, a concentração do AMPA decresceu, devido à sua degradação. Em outro experimento, Araújo, Monteiro e Abarkeli (2003) comprovaram a mesma metabolização em quatro diferentes tipos de solo.

A figura 24a mostra tendência da concentração do AMPA de diminuiu após os 60 dias, pois a taxa de dissipação do AMPA é menor quando comparada com a do seu precursor glifosato, mesma tendência encontrada por Newton et al. (1984).

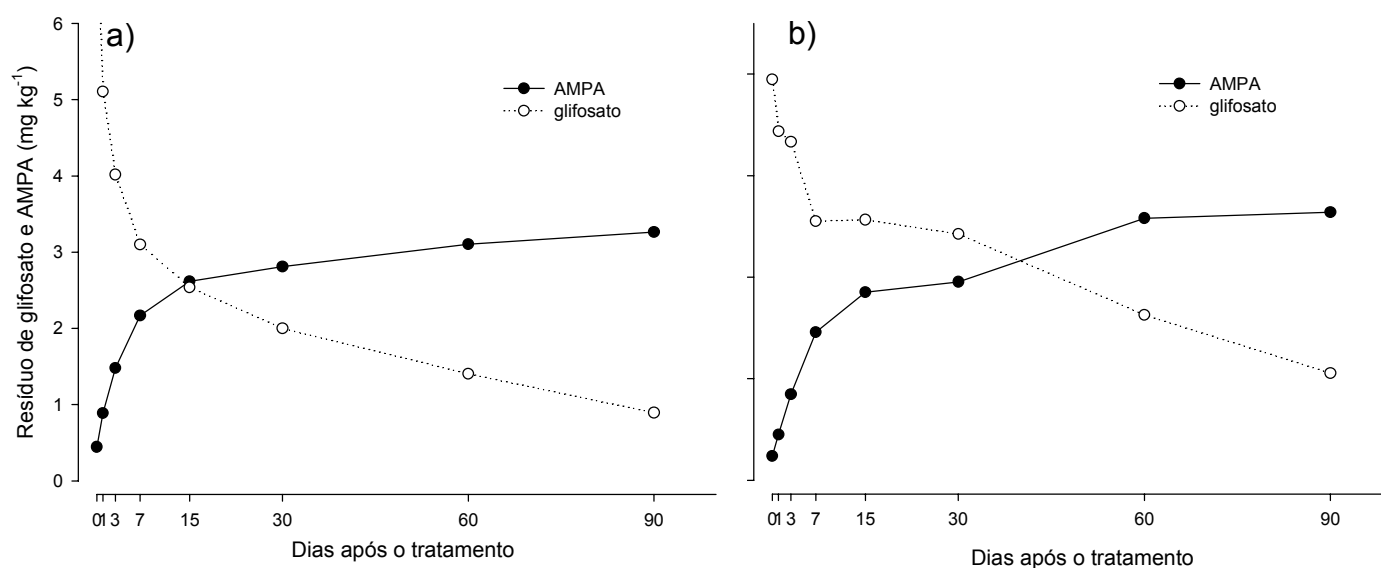


Figura 24 - Resíduos de glifosato e de seu metabólito AMPA (mg kg^{-1}) em solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado $8,93 \text{ mg kg}^{-1}$ de glifosato, equivalente a 4 L ha^{-1} do produto comercial

2.3.6 Resíduos do herbicida oxifluorfen na solução do solo

Os resultados de oxifluorfen na solução do solo coletada no lisímetro sem tensão ficaram abaixo do limite de quantificação ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

2.3.7 Resíduos de oxifluorfen no solo

Logo após a aplicação, foi recuperado 76% de oxifluorfen no tratamento sem serapilheira e 71% no tratamento com serapilheira (Figura 25). No tratamento sem serapilheira 97% dos resíduos foram retidos entre 0 e 4 cm, e o restante entre 4 e 8 cm, no outro tratamento 98,3% dos resíduos foram retidos na serapilheira. Nos dias seguintes, constatou-se movimentação do herbicida da serapilheira para a camada superficial (0-2 cm) do solo. O teor máximo ocorreu 15 dias após a aplicação. Neste tratamento, a serapilheira diminuiu a quantidade de herbicida que chegou ao solo. No tratamento sem a serapilheira, foi encontrado oxifluorfen a 8 cm de profundidade no solo. E no tratamento com serapilheira, foi encontrado herbicida até 5 cm. Ferri et al. (2003) também demonstraram retenção transitória do herbicida acetalaclor pela camada vegetal em decomposição, em plantações de trigo.

Inoue et al. (2003) classificaram alguns herbicidas quanto ao potencial de lixiviação e possível contaminação de lençol freático. O oxifluorfen, por diferentes critérios foi classificado como herbicida não-lixiviado. Futch e Singh (1999), usando dose de $4,0 \text{ L ha}^{-1}$ de Goal[®], como neste trabalho, classificaram como baixo o potencial de lixiviação do oxifluorfen. Para isso conduziram um experimento em colunas de solo (com chuvas simuladas de 32, 64, 96 e 128 mm).

Os teores de oxifluorfen sorvidos no solo sem serapilheira diminuíram rapidamente nas camadas superficiais (Figura 26a). Em 30 dias, o teor na camada 0 -1 cm diminuiu de 2,58 para $0,82 \text{ mg kg}^{-1}$. Houve pouca variação na camada de 4-10 cm. Efeito semelhante foi verificado por Yen, Sheu e Wang (2003), em latossolos (porém com baixa matéria orgânica: 0,9%) na Tailândia. Das, Debnath e Mukherjee (2003), mediram

a taxa de dissipação do oxifluorfen em solos sedimentares (21% de areia, 33% de silte, 46% de argila e 5,58% de matéria orgânica), onde 61% do herbicida aplicado foi dissipado 30 dias após o tratamento e 3% 60 dias após o tratamento.

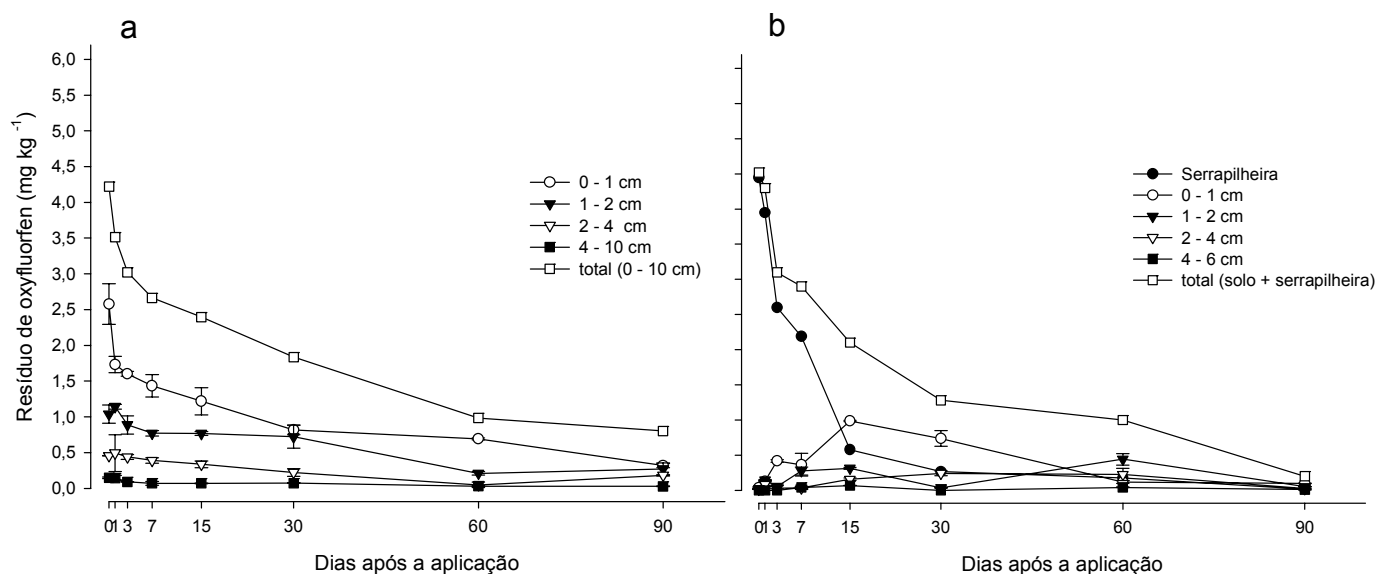


Figura 25 - Resíduos de oxifluorfen em diferentes camadas de solo sem (a) e com (b) serapilheira. Foi aplicado $5,95 \text{ mg kg}^{-1}$ de oxifluorfen, equivalente a 4 L ha^{-1} do produto comercial

Constata-se que a presença de serapilheira influenciou a velocidade de dissipação do herbicida no solo. No tratamento sem serapilheira a meia-vida do oxifluorfen foi de 25,0 dias e, no tratamento com serapilheira, 13,6 dias (Tabela 8). A maior exposição à luz e a maior taxa de decomposição são as causas mais plausíveis dessa maior taxa de dissipação do herbicida. Sob sombra, a taxa de dissipação do oxifluorfen foi um pouco menor ($t_{1/2} = 16,5$ dias).

Meia-vida de 12 dias foi mensurada por Das, Debnath e Mukherjee (2003) na Índia, quando estudavam a persistência de oxifluorfen em solos, também com aproximadamente 5% de matéria orgânica.

Tabela 8 - Valores iniciais de oxifluorfen no solo (Q_0), constante de velocidade da reação (K), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de correlação (R^2), obtidos pela equação $Q=Q_0 e^{-KT}$

Tratamento	Q_0	K	$t_{1/2}$	R^2	Probabilidade
	mg kg ⁻¹		dia		
Solo com serapilheira, a pleno sol	4,300	0,051	13,6	0,97	0,01
Solo sem serapilheira, a pleno sol	4,218	0,028	25,0	0,99	0,01
Solo com serapilheira, sob sombra	4,847	0,042	16,5	0,97	0,01
Solo sem serapilheira, sob sombra	3,802	0,027	25,3	0,98	0,01

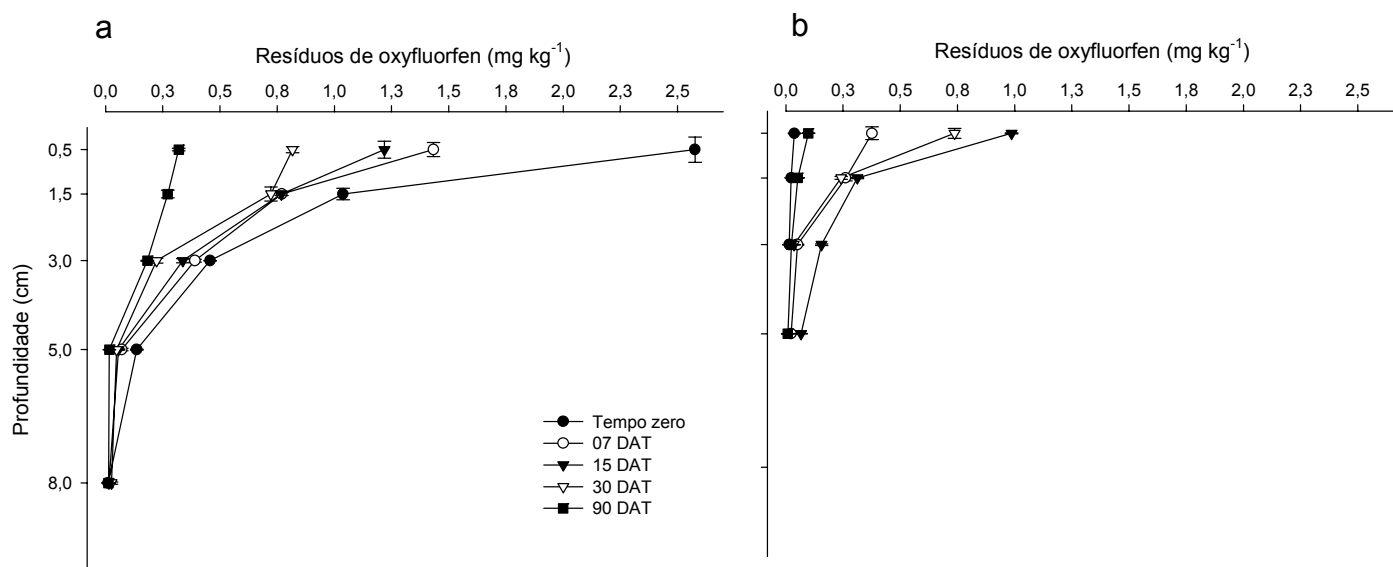


Figura 26 - Lixiviação de oxifluorfen no perfil do solo sem (a) e com (b) serapilheira depois de diferentes dias após o tratamento (DAT)

2.3.8 Resíduos de oxifluorfen em solo sob sombra

Os teores de oxifluorfen no solo sem serapilheira e sob sombra (80%) foram maiores do que a pleno sol (Figura 27a). A luz degradou até 6,0% deste herbicida. Na presença

da serapilheira, sob sombra, o teor de oxifluorfen no solo foi em média 8,0% maior do que a pleno sol (Figura 21b). Adityachaudhury et al. (1994) compararam a degradação microbiológica do oxifluorfen com a degradação fotoquímica do herbicida, demonstrando tal suscetibilidade a luz, obtendo resultados similares sob sombra em semelhantes condições edáficas (15% de argila e 5% de matéria orgânica).

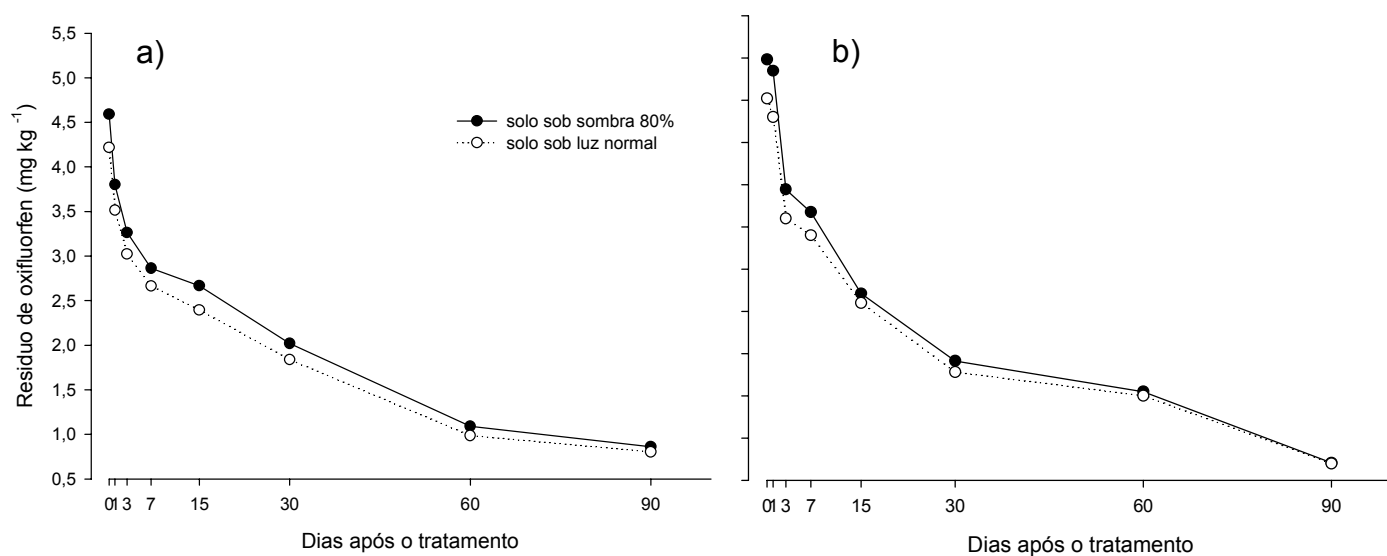


Figura 27 – Resíduos de oxifluorfen no solo sob sombra e a pleno sol sem (a) e com (b) a serapilheira

Scrano et al. (1996), avaliando o efeito da fotodegradação do oxifluorfen em um solo com 31% de areia, 50% de silte, 19% de argila e 2,3% de matéria orgânica, comprovaram sua redução e a metabolização deste em seus principais metabólitos.

3 CONCLUSÕES

A meia-vida do glifosato no solo sem serapilheira foi de 10 dias e no solo sob serapilheira, de 47 dias.

A lixiviação do glifosato no solo sob serapilheira foi 36% menor do que no solo sem serapilheira. Devido a este efeito, os riscos de contaminação de solos manejados no sistema de cultivo mínimo são menores.

A concentração do glifosato decresceu enquanto a do seu metabólito (AMPA) aumentou durante as duas primeiras semanas após sua aplicação.

Resíduos de glifosato e de AMPA não foram detectados na solução do solo após 8 dias de sua aplicação, a 15 cm de profundidade.

A meia-vida de oxifluorfen no solo sem serapilheira foi de 25 dias e no solo com serapilheira sua meia-vida foi reduzida para 13 dias.

O oxifluorfen no solo com serapilheira lixiviou até 5cm e no solo sem serapilheira até 8cm. Em ambas as situações as concentrações foram muito baixas.

O teor de oxyfluorfen sob sombra foi sempre maior do que sob pleno sol, comprovando sua fotodegradabilidade.

REFERÊNCIAS

ADITYACHAUDHURY, N.; CHOWDHURY, A.; DAS, A.K.; BHATTACHARYYA, A.; PAL, S. Transformation of some selected pesticides. **Indian Journal of Chemistry**, New Delhi, v. 71, p. 425–433, 1994.

ALFERNESS, P.L.; IWATA, Y. Determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in soil, plant and animal matrices, and water by capillary gas chromatography with mass-selective detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 42, n. 12, p.2759, 1994.

ALVAREZ, E.; ZAPATA, J.M.; MARCOS, M.L.F.; VEIGA, F. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 271, p. 135-144, 2001.

ALVES, L.W.R.; SILVA, J.B.; SOUZA, I.F. Efeito da aplicação de subdoses dos herbicidas glyphosate e oxyfluorfen, simulando deriva sobre a cultura do milho (*Zea mays L.*). **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 24, n. 4, p. 887-97, 2000.

AMARANTE JR., O.P.; SANTOS T.C.R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p.589-593, 2002.

ARAÚJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; ABARKELI, R.B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, p. 799-804, 2003.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pesticide Science**, London, v. 49, p. 65-75, 1997.

BARTHA, R. Pesticide residues in humus. **ASM News**, Ann Arbor, v. 46, p. 356-360, 1980.

BORJESSON, E.; TORSTENSSON, L. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in water and soil. **Journal of Chromatography, A**, Amsterdam, v. 88, p. 207-216, 2000.

BOUCHARD, D.C.; POWELL, R.M.; CLARK, D.A. Organic cation effects on the sorption of metals and neutral organic compounds on aquifer material. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**, New York, v. 23, p. 585-601, 1988.

BRONSTAD, J.O.; FRIESTAD, H.O. Behaviour of glyphosate in the aquatic environment. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985. p. 200-205.

CHAKKA, K.B., MUNSTER, C.L. Atrazine and nitrate transport to the brazos river floodplain aquifer. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v. 40, n. 3, p. 615-621, 1997.

COX, L.; HERMOSIN, M.C.; CELIS, R.; CORNEJO, J. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. **Water Research**, New York, v. 31, p. 1309–1316, 1997.

CRISTOFFOLETI, P.J.; OVEJERO, R.F.L.; CARVALHO, J.C. **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas**. 2.ed. Campinas: Associação Brasileira de Ação a Resistência de Plantas aos Herbicidas, 2004. 100 p.

DAS, A.C.; DEBNATH, A.; MUKHERJEE, D. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. **Chemosphere**, Oxford, v. 53, p. 217–221, 2003.

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 431 p.

DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso: análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DOUSSET S.; CHAUVIN C.; DURLET P.; THÉVENOT M. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, p. 265–272, 2004.

DUSEJA, D.; MARTINDALE W. A simple quantitative chemical recovery method of oxyfluorfen from laboratory fortified soil and water samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, p. 15-18, 2002.

ENFIELD, C.G.; YATES, S. R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. 2nd ed. Madison: soil Science Society of America, 1990. chap. 8, p. 271-302.

FENG, J.C.; THOMPSON, D.G.; REYNOLDS P.E. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed: 1. Aquatic residues and off-target deposit assessment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, p. 1110-1118, 1990.

FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A.; FLECK, N.G.; CASSOL, E.A.; GOMES, P.A. Lixiviação do herbicida acetoclor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 147-156, 2003

FRANK, R., CLEGG, S., RITCEY, G., Disappearance of oxyfluorfen from onions and organic soils. **Bulletin of Environmental Contamination and toxicology**, New York, v. 46, p. 485–491, 1991.

FÜHR, F.; OPHOFF, H.; BURAUDEL, P.; WAGNER, U.; HAIDER, K. **Modification of the definition of bound residues: pesticide bound residues in soil**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 176p.

FUTCH, S.H.; SINGH, M. Herbicide mobility using soil leaching columns. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 62, p. 520-529, 1999

GONÇALVES, J.L.M.; STAPE, J.L.; WICHERT M.C.P.; GAVA, J.L. Manejo de resíduos vegetais e preparo de solo. In: GONÇALVES, J.L.M.; STAPE, J.L. **Conservação e cultivo de solos para plantações florestais**. Piracicaba: IPEF, 2002. p.133 – 204.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 8, p. 339–357, 1989.

HUGUE, M.; ERCAG, E.; APAK, R. Kinect studies on UV-photodegradation of some chlorophenols using TiO₂ catalyst. **Journal of Environmental and Science Health**, New York, v. 37, n. 3, p. 365-383, 2002.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.; REGITANO, J.; TORMENA, C.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASUNDRAM, L.; COATS, J.R. (Ed.). **Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment**, Washington: ACS, 1991. p.108-121.

KOLLMAN, W.; SEGAWA, R. **Interim report of the pesticide chemistry database**. Sacramento: Environmental Hazards Assessment Program, Department of Pesticide Regulation, 1995. 45 p.

LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos. **Anais ...** São Carlos: EMBRAPA, 1997. p. 66-71.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Ed. Blucher, 1991. 211 p.

LUCHINI, L.C.; PERES, T.B.; ANDRE, A.M.M. de. Monitoring of pesticide residues in a cotton crop soil. **Journal of Environmental Science and Health**. Part B, New York, v. 35, p. 51–59, 2002.

LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLAT, D.H. **Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds**. New York: McGraw-Hill, 1982. 752 p.

MACHADO NETO, J.G. **Segurança no trabalho com agrotóxicos em cultura de eucalipto**. Jaboticabal: Funep, 2001. 56 p.

MATTOS, M.L.T.; PERALBA, M.C.R.; DIAS, S.L.P.; PRATA, F.; OLIVEIRA, E.C. Monitoramento ambiental do Glifosato e de seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) em águas de lavouras de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 145-154, 2002.

NEWTON, M.; HOWARD, K.M.; KELPSAS, B.R.; DANHAUS, R.; LOTTMAN, C.M.; DUBELMAN, S. Fate of glyphosate in an Oregon forest ecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 32, p. 1144-1151, 1984.

OLIVEIRA, R.S., KOSKINEN, W.C., FERREIRA, F.A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v. 41, p. 97–110, 2001.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M.; MIRABELLA, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 29, p. 105–115, 1994.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Ration: Lewis Publ.; CRC Press, 1994. 313 p.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível da atrazina**. 2002. 148 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELA V.L. Transformações do glifosato em latossolo vermelho sob plantio direto e convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., 2001, Londrina. **Resumos ...** Londrina: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2001. p.324.

RISSATO, S.R.; LIBÂNIO M.; GIAFFERIS, G.P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de bauru (sp). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. **Guia de herbicidas**. 3.ed. Londrina: IAPAR, 1995. 696 p.

RUEPPEL M.; BRIGHTWELL B.B.; SCHAEFER J.; MARVEL J.T, Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 25, p. 517–528, 1977.

SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A.R. Alachlor and cyanazine persistence in soil under different tillage and rainfall regimes. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, p. 438, 1997.

SANTOS, A.; FLORES, M. Effects of glyphosate on nitrogen fixation of free-living heterotrophic bacteria. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford, v. 20, p. 349-52, 1995.

SCHEUNERT, I. Transport and transformation of pesticides in soil. In: MANSOUR, M. (Ed.). **Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants and aquatic systems**. Boca Raton : Lewis Publishers, 1993. chap. 1, p. 1-22.

SCRANO, L.; BUFO, S.A.; D'AURIA, M.; EMMELIN, C. Photo- Efchemical behavior of oxyfluorfen, a diphenylether herbicide. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. A, Lausanne, v. 29, p. 65–70, 1999.

SCRANO, L.; BUFO, S.A.; PERUCCI P.; MEALLIER, P. Photoreactivity of oxyfluorfen in the presence of humic substances. In: DEL RE A.A.M., CAPRI E., EVANS S.P.; TREVISAN M. (Ed.). **The environmental fate of xenobiotics**. Rozzano: La Goliardica Pavese, 1996. p. 691–696.

SOUZA, A.P.; FERREIRA, F.A.; SILVA, A.A. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 17, p. 387-398, 1999.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; HORNSBY, A.G. **Pesticide leaching potential assessment**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. 17 p.

SPANN, K.P.; HARGREAVES, P.A. The determination of glyphosate in soils whit moderate to high clay content. **Pesticide Science**, London, v. 40, n. 1, p. 41-48, 1994.

SQUILLACE, P.J.; THURMAN, E.M. Environmental chemistry of herbicides, **Environmental Science and Technology**, London, v. 26, p. 538, 1992.

TAUK, S.M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.20, n. 1/4, p. 299-301, 1990.

THORNTHWAITE, C.W.; MATHER, J.R. **The water balance**. Centerton: N.J. Drexel Institute of Technology, Laboratory of Climatology, 1955. 86 p. (Publications in Climatology, 3)

TRIPLETT, G.B.; CONNER, B.J.; EDWARDS, V.M. Transport of atrazina and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, p. 77-84, 1978.

TU, M.; HURD, C.; ROBISON, R.; RANDALL, J.M. **Weed control methods handbook**. Oxford: The Nature Conservancy, 2001. 10 p.

US EPA. **Chemical profile**: oxyfluorfen. Washington: Environmental Effects Branch, 2002. 110 p.

VEIGA, F.; ALVAREZ, E.; ZAPATA, J.M.; MARCOS, M.L.F. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **The Science of the Total Environment**, v. 271, p.135-144, 2001.

WOLFE, N.F.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 103- 168.

YEN, J.H.; SHEU, W.S.; WANG, Y.S. Dissipation of the herbicide oxifluorfen in subtropical soils and its potential to contaminate groundwater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 54, n. 2, p. 151-156, 2003.