

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS PATO BRANCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ELI DANIELI MARCHESAN

**DESTINO NO AMBIENTE E COMPORTAMENTO AGRONÔMICO DE ATRAZINA
EM RESPOSTA A DOSES E NÍVEIS DE PALHA DE ESPÉCIES DE COBERTURA
DE SOLO**

TESE

PATO BRANCO
2016

ELI DANIELI MARCHESAN

**DESTINO NO AMBIENTE E COMPORTAMENTO AGRONÔMICO DE ATRAZINA
EM RESPOSTA A DOSES E NÍVEIS DE PALHA DE ESPÉCIES DE COBERTURA
DE SOLO**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Agronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor (a) em Agronomia- Área de Concentração: Sistemas de produção vegetal.

Orientador: Dr. Michelangelo Muzell Trezzi

PATO BRANCO

2016

M332d Marchesan, Eli Danieli.
Destino no ambiente e comportamento agronômico de atrazina em resposta a doses e níveis de palha de espécies de cobertura de solo / Eli Danieli Marchesan. -- 2016.
111 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Michelangelo Muzell Trezzi
Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Pato Branco, PR, 2016.
Bibliografia: f. 92 - 106.

1. Solos - Lixiviação. 2. Ervas daninhas - Controle. 3. Herbicidas. 4. Produtos químicos agrícolas. 5. Solos - Manejo. I. Trezzi, Michelangelo Muzell, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD (22. ed.) 630

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Agronomia



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Tese n.º 014

Destino no Ambiente e Comportamento Agrônomo de Atrazina em Resposta a Doses e Níveis de Palha de Espécies de Cobertura de Solo

Por

Eli Danieli Marchesan

Tese apresentada às oito horas e trinta minutos do dia dezoito de março de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para obtenção do título de DOUTORA EM AGRONOMIA, Linha de Pesquisa – Produção Vegetal, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção Vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Nilvania Aparecida de Mello
UTFPR/Pato Branco

Prof. Dr. Lindolfo Storck
UTFPR/Pato Branco

Prof^a. Dr^a. Deborah Pinheiro Dick
UFRGS/Porto Alegre

Prof. Dr. Michelangelo Muzell Trezzi
UTFPR/Pato Branco
Orientador

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Giovanin Be
Coordenador do PPG

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

Dedico este aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, Elio Marchesan e Nelir L. Marchesan, e ao meu noivo Roberto

Macari Jr. pelo apoio, amor e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Michelangelo Trezzi pela compreensão, confiança,
paciência e profissionalismo.

Aos bolsistas e amigos Francielli, Marcos, Sorhayla, Renato, Fortunato e todos os
integrantes do NIPED pela colaboração na condução dos trabalhos.

Aos amigos de Starkville, Emeline, Dafne, Fred, Tamara, Maria que estiveram
presentes nos momentos bons e difíceis. Aos professores Varco, Marylin e Dan
Reynolds que não mediram esforços para a realização do trabalho na Mississippi
State University.

Aos professores do PPGAG pela transmissão do conhecimento.

Aos professores da Central de Análises, Davi, Sirlei, Tatiane e Cíntia.

Aos professores Deborah Dick e Ribas Vidal pelo auxílio na orientação dos
trabalhos.

Aos funcionários da UTFPR.

A Capes, pela concessão de bolsa de doutorado.

E é tão bonito quando a gente entende
Que a gente é tanta gente onde quer que a gente vá
E é tão bonito quando a gente sente
Que nunca está sozinho por mais que pense estar
É tão bonito quando a gente pisa firme
Nessas linhas que estão nas palmas de nossas mãos
É tão bonito quando a gente vai à vida
Nos caminhos onde bate, bem mais forte o coração”

(Caminhos do coração, Gonzaguinha)

RESUMO

MARCHESAN, Eli Danieli. Destino no ambiente e comportamento agronômico de atrazina em resposta a doses e níveis de palha de espécies de cobertura de solo. 2011. 110f. Tese(Doutorado em Agronomia)– Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

O uso de coberturas vegetais é uma estratégia fundamental para o manejo de plantas daninhas na região Sul do Brasil. Em áreas com elevadas infestações de plantas daninhas, é crescente a utilização de herbicidas, que aumentam os custos de produção das lavouras e a contaminação ambiental. A aveia preta e a mucuna possuem características contrastantes quanto à velocidade de decomposição dos resíduos e capacidade de imobilização do nitrogênio do solo, proporcionando resultados distintos de supressão de plantas daninhas ao longo do tempo e, portanto, demandando estratégias distintas de manejo antes, durante e após a implantação da cultura do milho. O objetivo geral do experimento foi avaliar a dinâmica ambiental do herbicida atrazina, os resultados sobre o rendimento de grãos do milho e eficiência de controle de plantas daninhas, considerando áreas com distintos históricos de utilização de cobertura morta, distintos níveis de palha e do herbicida. Para isso foram realizadas duas etapas de experimentos: na primeira etapa, foram implantados dois experimentos com a cultura do milho, um com utilização de aveia preta e outro com mucuna preta como espécies de cobertura de solo. O delineamento utilizado em ambos os experimentos a campo foi o de blocos ao acaso, com quatro repetições. O fator A foi constituído de quatro níveis de palha (0, 0,75x, 1,5x e 3x) e o fator B foi constituído por quatro doses do herbicida atrazina (0, 2100, 4200 e 8400 g i.a. ha⁻¹). Amostras de solo foram coletadas para realização de bioensaios em casa de vegetação para avaliação da persistência. A avaliação de lixiviação de atrazina foi efetuada por cromatografia, por meio de amostras coletadas ao longo do perfil do solo. No experimento a campo, avaliou-se a densidade de plantas daninhas, massa da parte aérea verde, massa da parte aérea seca e o rendimento de grãos de milho. Nos bioensaios, as principais variáveis avaliadas foram estatura e fitotoxicidade. Na segunda etapa, foram coletados solos com diferentes históricos de cultivo de cultura de cobertura e os estudos de mineralização e sorção, ambos com ¹⁴C-atrazina, foram conduzidos em laboratório. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com quatro repetições. Os resultados obtidos a partir do experimento a campo, indicam que o uso de elevados níveis de palha sobre o solo, de forma isolada, não são eficientes para controlar as espécies daninhas e que elevados níveis de palha de mucuna preta sobre o solo reduzem o potencial produtivo do milho. Os bioensaios demonstraram que quantidades elevadas de palha de aveia preta impedem a passagem da atrazina até o solo, sendo a influência do nível de palha sobre a disponibilidade do herbicida detectada até 12 dias após a aplicação. A meia-vida da atrazina aplicada sobre a palha de aveia variou de 7 a 14 dias após a aplicação, enquanto que a meia-vida da atrazina aplicada sobre a palha de mucuna varia de 5 a 14 dias após a aplicação. Níveis crescentes de palha de aveia preta sobre o solo apresentam capacidade de redução da lixiviação de atrazina no perfil, porém esse efeito não foi comprovado com a utilização de palha de mucuna preta, porque o herbicida não foi detectado no perfil do solo, aos 21 dias após a aplicação. As análises cromatográficas indicam que a atrazina se concentra mais próximo à superfície do solo independentemente do volume de palha, não sendo detectada em profundidade superior a 8 cm. A mineralização acumulada da ¹⁴C-atrazina aplicada a solos com *V. sativa* é superior se comparada a solos com *S. cereale* ou solos com ausência de cultura de cobertura. O coeficiente de sorção da atrazina é superior quando o herbicida é aplicado à palha do que ao solo.

Palavras-chave: persistência, lixiviação, degradação, meia-vida.

ABSTRACT

MARCHESAN, Eli Danieli. Fate in the environment and agronomic behavior of atrazine in response to doses and levels of straw of cover crop species. 2016. 110f. Thesis (Doctorate in Agronomy) – Agronomy Graduate School Program (Major Area: Crop Production), Federal Technological University of Parana. Pato Branco, 2016.

The use of cover crops is a fundamental strategy to the weed management in Southern Brazil. In highly infested areas, the herbicides use is increasing, which increases the costs of the crops production as well as the environmental contamination. Oat and velvet bean plants have contrasting characteristics regarding to residues decomposition speed and the capacity to immobilize Nitrogen in the soil, providing distinct results of weeds suppression throughout the time, and therefore, requiring distinct management strategies before, during, and after the corn crop establishment. The general objective of the experiment was to evaluate the environmental dynamics of the herbicide atrazine, the corn grain yield, and the efficiency of the weed control, considering areas with distinct history regarding the use of mulching, levels of straw and rates of atrazine. For this, the experiment was carried out in two parts: in the first part, two trials with the corn crop were established, one using oat and the other using velvet bean as cover crops. The experimental design used for both field trials was randomized complete blocks arrangement with four replications. The factor A was constituted by four levels of straw (0; 0.75x; 1.5x; 3x) and the factor B was constituted by four rates of the herbicide atrazine (0; 2100; 4200; 8400 g a.i. ha⁻¹). Soil samples were collected for greenhouse trials to determine the persistence. Atrazine leaching evaluation was performed by chromatography using samples collected over the soil profile. In the field, the weed density, the fresh and dry weight and the yield of the corn were evaluated. In the greenhouse trials, the main variables evaluated were plant height and injury caused by the herbicide toxicity. In the second part, soils with distinct covering history were sampled, and the mineralization and sorption studies, both with ¹⁴C-atrazine, were conducted in the laboratory. The experimental design was randomized complete blocks arrangement with four replications. The results from the field experiment show that the high levels of straw above ground, isolated, were not efficient to control completely the weeds, and that high levels of velvet bean's straw decreased the corn potential yield. The greenhouse trials showed that high levels of oat straw prevent the escape of atrazine to soil, this effect of oat straw upon the herbicide availability on soil was detected up to 12 days after spraying. The half-life of atrazine sprayed over oat straw varied from 7 to 14 days after spraying, while the half-life of atrazine sprayed over velvet bean varied from 5 to 14 days after spraying. Increasing oat straw levels presents the capacity to reduce the leachability of atrazine in the soil profile, however, this effect was not verified when using velvet bean straw, because the herbicide was not detected in the soil profile, at 21 days after spraying. The chromatographic analysis indicate that the atrazine concentrates closer to the soil surface regardless of amount of straw, not being detected deeper than 8 cm in the soil. The accumulated mineralization of ¹⁴C-atrazine sprayed over *V. sativa* is superior if compared to soils with *S. cereale* or non-covered soils. The sorption coefficient of atrazine is superior when sprayed over straw than over the soil.

Key words: persistence, leaching, degradation, half-life.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1**-Número total de plantas daninhas por m², em função das quantidades de palha e doses de atrazina, aos 7(A), 21(B), 28(C) e 35(D) dias após a aplicação (DAA). UTFPR, Pato Branco, 2014.....33
- Figura 2**-Rendimento de grãos de milho, em função da quantidade de palha de aveia e das doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2014.....36
- Figura 3**-Número total de plantas daninhas por m², em função de quantidades de palha de mucuna e doses de atrazina, aos 7(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), UTFPR, Pato Branco, 201438
- Figura 4**- Massa da parte aérea seca (A) e massa da parte aérea verde (B), em função da quantidade de mucuna preta e das doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 201439
- Figura 5**-Rendimento de grãos de milho, em função de diferentes níveis de palha de mucuna preta sobre o solo. UTFPR, Pato Branco, 2014..... 40
- Figura 6**- Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas do solo para avaliação da persistência do herbicida. Pato Branco, 2014.....48
- Figura 7**- Altura (% em relação à testemunha) da aveia preta aos 21 dias após a semeadura (DAS), em função das quantidades de palha utilizada de 0 kg ha⁻¹ (a), 3037 kg ha⁻¹ (b), 6067 kg ha⁻¹ (c), 12150 kg ha⁻¹ (d) e dos níveis de atrazina. Pato Branco, 2014.....49
- Figura 8**-Fitotoxicidade relativa de atrazina sobre aveia preta aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.....50
- Figura 9**- Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas das amostras do solo para avaliação de persistência do herbicida. Pato Branco, 2014.....51
- Figura 10**- Altura (% em relação à testemunha) da mucuna preta, em função da quantidade de palha utilizada 0 kg ha⁻¹ (a), 1387 kg ha⁻¹ (b), 2775 kg ha⁻¹ (c), 5550 kg ha⁻¹ (d) aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.....52
- Figura 11**- Fitotoxicidade (% em relação à testemunha) mucuna preta, em função da quantidade de palha utilizada: 0 kg ha⁻¹ (a), 1387 kg ha⁻¹ (b), 2775 kg ha⁻¹ (c) e 5550 kg ha⁻¹ (d), aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.....53
- Figura 12**- Meia-vida (TD*₅₀) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de aveia preta, em função da avaliação de altura

aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.....	56
Figura 13- Meia-vida (TD* ₅₀) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de mucuna, em função da avaliação fitotoxicidade aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.....	58
Figura 14- Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas das amostras do solo para avaliação de persistência do herbicida na safra (A) e safrinha (B). Pato Branco, 2014.....	64
Figura 15- Concentração de atrazina dessorvida com metanol em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades, aos 25 dias após a aplicação do herbicida, sob diferentes quantidades de palha de aveia preta sobre o solo.....	69
Figura 16- Concentração de atrazina dessorvida com metanol a partir de amostras com diferentes quantidades de palha de aveia preta, coletadas aos 1, 9 e 21 dias após a aplicação do herbicida.....	71
Figura 17- Mineralização acumulada de ¹⁴ C-atrazina em diferentes períodos de incubação em solo Neossolo Flúvico, submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de (a) 10 dias e (b) 65 dias.....	80
Figura 18- Taxas de mineralização de ¹⁴ C-atrazina em solo Neossolo Flúvico em diferentes períodos de incubação submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de (a) 10 dias e (b) 65 dias.....	82
Figura 19- Isotermas de sorção de atrazina aplicada a solo (Neossolo Flúvico) com ausência de cultura de cobertura (a), solo com cobertura de <i>V. Sativa</i> (b), solo com cobertura de <i>S. Cereale</i> (c), apenas palha de <i>V. Sativa</i> (d) e apenas palha de <i>S. Cereale</i> (e).....	85
Figura 20- Isoterma Linearizada de Freundlich para dados de atrazina aplicada em solo (Neossolo Flúvico) com ausência de cultura de cobertura (a), solo com cobertura de <i>V. Sativa</i> (b), solo com cobertura de <i>S. Cereale</i> (c), apenas palha de <i>V. Sativa</i> (d) e apenas palha de <i>S. Cereale</i> (e).....	85

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Médias da massa da parte área verde e seca das plantas infestantes em função das doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2013.....35
- Tabela 2.** Meia-vida (TD_{50}) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de aveia preta, em função da avaliação de fitotoxicidade aos 21 DAS. Pato Branco, 2014.....57
- Tabela 3.** Médias da meia-vida (TD_{50}) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura morta de mucuna-preta, a partir da avaliação da altura de plantas aos 21 dias após a semeadura (DAS) em bioensaio com aveia-preta. Pato Branco, 2014.....56
- Tabela 4.** Caracterização dos solos utilizados no experimento.....76
- Tabela 5.** Constante de dissipação (k) e meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida atrazina.....81
- Tabela 6.** Médias dos coeficientes de partição ao solo (k_d), de partição em relação ao teor de carbono orgânico (k_{oc}), de Freundlich (K_f e $1/n$) na sorção de atrazina aplicada a diferentes solos e palhas.....86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

C_f: Concentração no tempo final.

C_i: Concentração no tempo inicial.

CV: coeficiente de variação.

DAA: dia após a aplicação.

DAS: dias após a semeadura.

DAT: dias após o transplante.

DMS: diferença mínima significativa.

G.L.: graus liberdade.

g: gramas.

K: constante de dissipação.

K_d: coeficiente de sorção.

K_{ow}: coeficiente de octanol-água.

M.O.: matéria orgânica.

m: metros.

mL: milímetros.

n: número.

ns: não significativo.

P ≥ 0,05: probabilidade do erro experimental.

pH: potencial hidrogênionico.

P_{ka} ou P_{kb}: constante de ionização ácido ou básico.

PVC: policloreto de vinila.

t_{1/2}: meia-vida.

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	15
2.REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO E DAS ESPÉCIES DE COBERTURA UTILIZADAS.....	19
2.2. CARACTERÍSTICAS DE ATRAZINA E SEU COMPORTAMENTO NO AMBIENTE.....	22
3 OBJETIVOS	28
3.1 OBJETIVO GERAL	28
3.1.1 Objetivos específicos	28
3.2 Hipóteses do trabalho	28
4 INTEGRAÇÃO DE COBERTURAS MORTAS COM ATRAZINA PARA MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NA CULTURA DO MILHO.....	29
4.1 INTRODUÇÃO	29
4.2 MATERIAL E METODOS	30
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.4 CONCLUSÃO.....	41
5 PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA EM DIFERENTES NÍVEIS DE PALHA DE AVEIA PRETA E MUCUNA PRETA.....	42
5.1 INTRODUÇÃO	42
5.2 MATERIAL E METODOS	44
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.4 CONCLUSÃO.....	59
6 LIXIVIAÇÃO DE ATRAZINA APLICADA SOBRE DIFERENTES NÍVEIS DE PALHA DE AVEIA PRETA E MUCUNA PRETA	61
6.1 INTRODUÇÃO	61
6.2 MATERIAL E METODOS	63
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
6.4 CONCLUSÃO.....	72
7 MINERALIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE ¹⁴C-ATRAZINA EM SISTEMAS COM CENTEIO E ERVILHACA COMO ESPÉCIES DE COBERTURA DE INVERNO.....	73
7.1 INTRODUÇÃO	73
7.2 MATERIAL E METODOS	75

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
7.4 CONCLUSÃO.....	87
9 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	89
10 REFERÊNCIAS.....	92
11 APÊNDICES.....	107

INTRODUÇÃO GERAL

Os estudos que fazem parte dessa tese de doutorado foram efetuados na região de Pato Branco, Estado do Paraná, Sul do Brasil e na região do Delta do Rio Mississippi, no Estado do Mississippi, Estados Unidos.

Essas regiões adotam sistemas de cultivos distintos, em solos com características físicas e químicas bastante distintas. Na região Sul do Brasil, o sistema de plantio direto com palha é utilizado na ampla maioria das propriedades. Na região do Delta do rio Mississippi, destacam-se os sistemas de plantio convencional, porém ocorrem pesquisas que buscam identificar as melhores combinações para a adoção do sistema de plantio direto com palha.

O sistema de plantio convencional pode ser caracterizado pelo revolvimento das camadas superficiais do solo para reduzir a compactação, incorporar corretivos e fertilizantes, enquanto que o sistema de plantio direto caracteriza-se pelo revolvimento do solo apenas na linha de semeadura, manutenção da cobertura morta e conseqüentemente, melhorando os aspectos físicos e biológicos do solo (DAHLEN, 2011).

Um dos pressupostos da adoção do sistema de plantio direto é a manutenção de grandes quantidades de palha na superfície do solo ao longo do ano. Entre as vantagens do uso de sistemas apropriados de rotação e de sucessão de culturas, destacam-se a manutenção ou a melhoria das condições físicas do solo, a redução do processo erosivo, ciclagem de nutrientes e incremento dos níveis de carbono orgânico do solo. Também, a melhoria das condições de temperatura e umidade do solo para implantação de culturas subseqüentes, quebra do ciclo de pragas e de moléstias e da diminuição da infestação de plantas daninhas (SILVA et al., 2006).

O uso de coberturas vegetais é uma estratégia fundamental para o manejo de plantas daninhas na região Sul do Brasil. A maioria das espécies daninhas encontra “nichos” para seu estabelecimento em áreas de pousio ou com baixos níveis de cobertura de palha sobre o solo (RADOSEVICH; HOLT; GHERSA, 2007). Em áreas com elevadas infestações de plantas daninhas, é crescente a utilização de herbicidas, que aumentam os custos de produção das lavouras e a contaminação ambiental.

Vários trabalhos realizados no Brasil indicam o potencial que espécies de cobertura do solo têm de suprimir o desenvolvimento de plantas daninhas (ERASMO et al., 2004; TREZZI; VIDAL, 2004; RIZZARDI et al., 2006; MONQUERO et al., 2009).

A supressão da germinação de plantas daninhas por coberturas de solo é atribuída a fatores físicos, como a disponibilidade de radiação solar (FACELLI; PICKETT, 1991; VIDAL, 1995), à redução da amplitude térmica na camada superficial do solo (TEASDALE; MOHLER, 1993; VIDAL, 1995) e à liberação de substâncias alelopáticas pelas plantas de cobertura (SOUZA, 1988; RODRIGUES et al., 1993). Vários trabalhos indicam que, à medida em que são aumentados os níveis de palha sobre o solo, há redução progressiva da infestação de plantas daninhas (THEISEN; VIDAL; FLECK, 2000, TREZZI; VIDAL, 2004), porém há respostas distintas entre espécies de cobertura de inverno (BALBINOT Jr et al, 2003; YU et al., 2015).

Na região Sudoeste do Paraná, aveia preta é a principal espécie utilizada em sistemas de cobertura que antecedem a cultura do milho cultivado na safra, embora outras espécies poáceas, como o centeio (*Secale cereale* L.), possam ser utilizadas. Antecedendo o milho cultivado na safra, é muito comum também a utilização de espécies dicotiledôneas para cobertura do solo no período de inverno, como a leguminosa ervilhaca (*Vicia sativa* L.) e a crucífera nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). Antecedendo o milho safrinha podem ser utilizadas várias espécies de cobertura do solo, entre elas a leguminosa mucuna preta (*Stilozobium aterrimum*).

Na região do Delta do Mississippi, ainda são escassos os dados sobre a utilização de culturas de cobertura. Pesquisas com o objetivo de apontar a melhor espécie para ser cultivada antes do plantio do milho ainda estão em andamento. Apenas uma porcentagem muito pequena de terras de cultivo dos Estados Unidos está atualmente utilizando culturas de cobertura, provavelmente porque muitos produtores pensam que as desvantagens são mais evidentes do que as vantagens.

Espécies poáceas e leguminosas possuem características contrastantes quanto à velocidade de decomposição dos resíduos e capacidade de imobilização do nitrogênio do solo, proporcionando resultados distintos de supressão de plantas daninhas ao longo do tempo (BALBINOT Jr et al, 2003) e, portanto, demandando estratégias distintas de seu manejo antes, durante e após a implantação da cultura do milho (SILVA et al., 2006). Apesar dos aspectos benéficos gerados no manejo de plantas daninhas, os restos culturais também são capazes de interceptar parte dos herbicidas aplicados, disponibilizando menos herbicida ao solo (LOCKE; BRYSON, 1997). A capacidade de adsorção dos herbicidas à resteva freqüentemente é maior do que sua adsorção ao solo (DAO, 1991). A origem, o estado de decomposição e a

quantidade e disposição da cobertura morta podem influenciar a capacidade de um herbicida residual atingir o solo (LOWDER; WEBER, 1979; DAO, 1995).

A chuva é o principal fator de deslocamento do herbicida da palha para o solo. A lavagem de herbicidas da palha para o solo é dependente da capacidade desses resíduos em cobrir o solo e reter os herbicidas, de características físico-químicas do produto, do período em que a área permanece sem chuva após a aplicação do produto (LAMOREAUX; JAIN; HESS, 1993; RODRIGUES, 1993) e da intensidade das chuvas (ISENSEE; SADEGHI, 1994). Por isso, frequentemente são obtidos melhores resultados de controle com herbicidas aplicados diretamente no solo ou em situação em que houve uma chuva após sua aplicação sobre a palha (NEGRISOLI et al., 2007).

A partir do momento em que ocorre transposição do herbicida da palha para solo, o mesmo fica sujeito aos processos de retenção (sorção), transformação (decomposição e degradação) e transporte (absorção, deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial), que controlam o destino final do mesmo no solo.

Nesse trabalho, primeiramente pretende-se investigar se níveis mais elevados de palha das espécies de cobertura antecedendo o milho aumentam a retenção de atrazina, reduzindo sua passagem ao solo. A partir desta investigação inicial, em um passo seguinte, é possível determinar se a redução dos níveis de atrazina que atingem o solo decorrente da sua interceptação pela palha resultariam em diminuição da sua persistência e também das suas perdas por lixiviação.

Além disso, é provável que a variação de quantidades de cobertura morta na superfície exerça influência sobre outros fenômenos que afetam o destino de atrazina no solo. É sabido que a variação nas quantidades de palha na superfície é capaz de modificar a temperatura e umidade do solo, o que pode se refletir nas taxas de adsorção e degradação biológica dos herbicidas. A degradação e a adsorção estão entre os processos mais importantes que controlam o destino final da atrazina no solo. Estudos de sorção são importantes porque determinam quanto do herbicida fica retido ao solo e quanto está disponível na solução do solo (KRAEMER et al., 2009). A degradação de atrazina no solo é influenciada pelo histórico de aplicações do herbicida, pois repetidas aplicações são o principal fator responsável pela adaptação dos microorganismos, resultando no fenômeno conhecido como degradação acelerada (ARBELI; FUENTES, 2007).

As interações existentes entre níveis de atrazina e níveis de palha sobre o solo devem ser investigadas ao nível de cada fenômeno particular, para que se possa

entender melhor sua participação no destino final do herbicida. Mas é importante também avaliar os resultados a campo da interação entre níveis de atrazina e níveis de palha, pois refletem a ação conjunta e de forma aplicada dos fenômenos analisados isoladamente.

Ao nível de campo, a disponibilidade da atrazina ao longo do tempo na solução do solo pode ser avaliada por meio dos níveis de controle e supressão do desenvolvimento de plantas daninhas, bem como da produtividade da espécie cultivada. Quanto a esse aspecto, é muito importante determinar se o emprego de doses sub-ótimas do herbicida e de níveis de palha inferiores aos normalmente produzidos se complementariam para manter ou mesmo aumentar os níveis de controle de espécies daninhas e o rendimento de grãos da espécie cultivada (TEASDALE et al., 2005). Essa informação é muito importante para os agricultores, pois além dos aspectos benéficos da utilização de coberturas de solo se somaria a possibilidade de redução da utilização de herbicidas nas lavouras e dos impactos negativos decorrentes do seu uso.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão que segue enfoca principalmente o destino do herbicida atrazina no sistema de plantio direto, o sistema de produção agrícola predominante na região Sul

do Brasil. A revisão descreverá inicialmente características das espécies de cobertura com potencial de utilização em sistema de plantio direto, com enfoque nas utilizadas nos experimentos, discutindo sua inclusão em sistemas de produção. Procurar-se-á analisar, também, as principais características da atrazina e seu comportamento nesses sistemas de produção, analisando-se seu destino na palha e no solo.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO E DAS ESPÉCIES DE COBERTURA UTILIZADAS

Em áreas cultivadas no Brasil existem cerca de 32 milhões de hectares com plantio direto, segundo dados apresentados pela Conab (Companhia Nacional de Abastecimento), em 2014. Dentre as práticas conservacionistas, o sistema de plantio direto na palha destaca-se como um dos mais importantes meios de conservação do solo e de controle de plantas daninhas do Sul do Brasil. É importante o estudo do comportamento de herbicidas em sistema de plantio direto, em função da ampla utilização deste sistema na agricultura brasileira.

O sistema de plantio direto caracteriza-se pelo mínimo revolvimento do solo, a rotação de culturas e a adição de palhada com manutenção da cobertura do solo por resíduos vegetais na superfície. Este sistema favorece a ciclagem de nutrientes e proteção do solo, com semeadura das culturas em sucessão, realizadas diretamente sobre os resíduos acumulados da cultura anterior (CARVALHO; AMABILE, 2006).

A utilização de espécies de cobertura em sistemas de sucessão e rotação com espécies cultivadas proporciona muitos benefícios para o sistema de plantio direto. Dentre os benefícios, pode-se citar melhorias nas características físicas e biológicas dos solos ao longo do tempo. O uso de resíduos vegetais sobre a superfície do solo diminui a variação térmica do solo, aumenta a retenção de umidade, melhorando a atividade microbiana do solo (FERREIRA; SCHWARZ; STRECK, 2000). A melhoria no manejo dos solos com a introdução de espécies de cobertura proporciona, ao longo do tempo, aumento dos teores de matéria orgânica dos solos, que se reflete em redução das perdas de água e solo e na melhoria do desenvolvimento das espécies cultivadas, culminando com o incremento da produtividade (AITA; GIACOMINI, 2003).

Dentre as espécies utilizadas na região Sudoeste do estado do Paraná, a aveia preta (*Avena strigosa*) destaca-se das demais por ser opção de cobertura de solo no período outono/inverno, e também pode ser pastejada ou conservada como

feno ou silagem, ou cortada mecanicamente para o fornecimento em cochos. A aveia é exigente em água, com capacidade de perfilhamento, alta produção de biomassa verde e indicações de 90 kg ha⁻¹ de semente. A aveia preta tem desenvolvimento em regiões temperadas e subtropicais, sendo cultivada tanto ao nível do mar como altitudes de 100 a 1.300 m. (GONÇALVES et al., 2010). A aveia preta, mesmo cultivada em condição edafoclimática desfavorável, ou quando desenvolvida em cultivo tardio (CERETTA et al., 2002; BERWANGER et al., 2003), apresenta uma produtividade média próxima a 4.000kg ha⁻¹ de matéria seca. Nos meses de março a junho, esse valor pode oscilar de 2 a 7.000 kg ha⁻¹ no período de floração (BERWANGER et al., 2003).

Com o objetivo de avaliar a decomposição de resíduos de aveia, Bertol et al., (1998) relataram que, 180 dias após a semeadura direta, ocorreu redução de 80% dos resíduos, e que grande parte da decomposição ocorreu nos primeiros 45 dias. Em outro trabalho, Wisniewski & Holtz (1997), em solos do Paraná, em plantio direto, concluíram que após 179 dias a palha perdeu 71% do seu peso. A massa inicial foi de 4.200 kg ha⁻¹ e a relação C/N apresentada foi próxima a 40.

Na região Sul do Brasil, outras alternativas de inverno são cultivadas, como a ervilhaca e o centeio, porém em menor escala do que a aveia e o trigo. O centeio (*Secale cereale* L.) tem bom desenvolvimento em diferentes tipos de solo e clima, além do uso como cultura de cobertura no período do inverno também pode ser utilizada para pastejo, forragem verde e feno. Esta espécie pode produzir cerca de 4.000 kg ha⁻¹ de massa seca com relação C/N de aproximadamente 32 (DAHLEM, 2013).

A ervilhaca comum (*Vicia sativa* L.) adapta-se a regiões de clima temperado e apresenta bom desenvolvimento no outono, inverno e primavera. Esta espécie exige solos corrigidos, pode ser utilizada em consórcio com aveia e centeio (FORMENTINI, 2008), constituindo uma alternativa para o forrageamento de animais nos estados do sul do país. A ervilhaca é um importante fornecedor de N para o sistema (CHERR, 2004), podendo chegar até 155 Kg N ha⁻¹ (CLARK et al, 2007). A supressão de plantas daninhas é atribuída ao efeito de sombreamento (BALBINOT Jr.etal, 2007). Devido à relação C/N das leguminosas ser considerada baixa (10), a velocidade de decomposição e liberação de N dos resíduos é bastante rápida, comparada a outras espécies de cobertura do solo, tais como as gramíneas. A produção de massa seca pode atingir até 6.000 kg ha⁻¹ (SANTOS et al., 2009).

A mucuna preta (*Stylobium aterrimum* L.) difere das citadas anteriormente pelo fato de ser cultivada no período primavera/verão, concorrendo por área com espécies comerciais como a soja e o milho. A mucuna preta necessita de clima quente, de invernos suaves, sem ocorrências de geadas (BARNI et al., 2003). Tem tolerância à seca, baixa fertilidade e alta acidez do solo (FERRAZ; LOPEZ, 2003). Nas condições brasileiras, para utilização como adubação verde deve ser semeada de setembro a janeiro, necessitando de 140 a 150 dias para o florescimento. A produção de massa seca varia de 6 a 8 t/ha de matéria seca e 1.000 a 1.500 kg ha⁻¹ de sementes. A produção de massa verde atinge 35.000 kg ha⁻¹ e fixa de 120 a 157 kg de N/ha/ano (FERRAZ, et al., 2003). A mucuna preta pode ser utilizada como adubo verde e em consórcio com o milho (SCHERER; BALDISSERA, 1985). A utilização de leguminosas e/ou gramíneas nos consórcios e rotações de cultivo consiste em prática eficiente para o incremento dos estoques de carbono orgânico e nitrogênio, além de proporcionar melhoras nas condições físicas de fertilidade do solo, mantendo o solo protegido, em época que normalmente o solo ficaria descoberto, reduzindo a perda por erosão.

Cada cultura de cobertura desempenha uma função no sistema de rotação de culturas. E como citado, as espécies descritas acima são inseridas em períodos distintos nos sistemas de produção agrícola e também seus tecidos apresentam composição química distinta, principalmente quanto à relação C/N, que determina velocidades de decomposição distintas e também a presença de resíduos com características distintas de decomposição pelos microorganismos do solo ao longo do tempo.

O processo de decomposição da palha é o resultado da interação entre fatores antropogênicos e ambientais, sendo importante a ação dos microorganismos, que possuem uma faixa ambiental ideal para o seu desenvolvimento (WISNIEWSKI; HOLTZ, 1997; SÁ MENDONÇA; CARVALHO LEITE (2006)). Modelos e estudos que apresentam resultados sobre taxas de decomposição de resíduos levam em consideração a temperatura, a umidade os teores de nutrientes e interações entre estes fatores (RUFFO; BOLLERO, 2003). A velocidade de decomposição de cada material determina o tempo de permanência da cobertura sobre o solo, e consequentemente a velocidade de liberação dos nutrientes (FLOSS, 2000).

A velocidade de decomposição das plantas está relacionada em grande parte à composição dos seus resíduos. Inicialmente decompõe-se açúcares e proteínas, em seguida, os materiais recalcitrantes, de mais difícil decomposição, como celulose,

gorduras, tanino e lignina. Segundo Wieder e Lang (1982), as espécies vegetais podem ser agrupadas em duas classes, segundo a sua taxa de decomposição: as de baixa relação C/N e decomposição rápida (leguminosas) e as de decomposição lenta (gramíneas) devido a sua elevada relação C/N de seus resíduos. Quando a relação C/N encontra-se entre 20 e 30, ocorre equilíbrio entre os processos de imobilização do nitrogênio e a mineralização, mas quando os valores são menores do que 30, a imobilização supera a mineralização (SIQUEIRA; FRANCO, 1998).

2.2 CARACTERÍSTICAS DE ATRAZINA E SEU COMPORTAMENTO NO AMBIENTE

As triazinas são utilizadas em culturas de lavoura, frutíferas, olericultura e espécies arbóreas e arbustivas, para controlar plantas daninhas dicotiledôneas e gramíneas em aplicação pré-emergência e pós-inicial. São muito utilizadas nas culturas de milho e cana-de-açúcar (ÄVILA; LEITE; DICK., 2009). Pelo fato de inibirem a fotossíntese pela inibição da reação de Hill, provocam clorose e necrose foliar. Um efeito secundário causado pela ação fotossintética é a inibição do crescimento (FLECK; VIDAL, 2001).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) inclui os compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de azoto em posições alternadas (CORREIA et al., 2007). O herbicida atrazina possui um peso molecular igual a 215,69 g/mol, ponto de fusão (P.f.($^{\circ}\text{C}$)) de 175-177, solubilidade H_2O a 20-25 $^{\circ}\text{C}$ (molL^{-1}) de 33, pressão de vapor a 20 $^{\circ}\text{C}$, e pK_a , 21 $^{\circ}\text{C}$ é 1,7 e a densidade (g/cm^3) é 1,187, e também solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, cetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). É um composto polar, fracamente básico. A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz seu produto de degradação mais abundante, a hidroxiatrazina, cuja solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta muito em soluções cujo pH é menor que 2,0 (SELLERS et al., 2001).

A atrazina tem como características pouca afinidade com os solos, especialmente aqueles com baixo teor de matéria orgânica, o que facilita o processo de lixiviação (ABATE; MASINI, 2005), resultando em redução no tempo de ação do herbicida no controle de plantas daninhas e aumentando a contaminação das águas

subterrâneas. A mobilidade da atrazina no solo tem contribuído para que níveis acima do limite permitido sejam freqüentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas na Europa e nos Estados Unidos (ÁVILA; LEITE; DICK, 2009).

Solos submetidos ao plantio direto possuem maior quantidade de cobertura morta depositada em sua superfície. Após a aplicação do herbicida no sistema de plantio direto, grande parte do mesmo fica retido na palha superficial, que atua como uma barreira na retenção dos herbicidas, reduzindo a quantidade de herbicida lixiviada (LANGENBACH; SCHROLL; SCHEUNERT, 2001).

A interceptação dos herbicidas pela palha depende da quantidade, grau de decomposição e do tipo de resíduo (BIEDERBECK; ZENTNERA; CAMPBELL, 2005; LIN et al., 2008; SIGUA et al., 1993). Por exemplo, 4.000 kg ha⁻¹ de resíduos interceptaram 90% do total aplicado de acetochlor, alachlor e metolachlor (BANKS; ROBINSON, 1986). A palha de aveia preta pode reter até 85% do total de atrazina aplicada, enquanto que a palha de centeio pode reter até 70% do total aplicado (FORNAROLLI et al., 1998; BAUMAN; ROSS, 1983). Resíduos culturais podem ser de 10 a 60 vezes mais do que o solo (ALLETTO, 2010).

Após a transposição dos herbicidas através da palha, os mesmos atingem o solo. Além da ação diferencial no processo adsorptivo dos herbicidas, as diferentes características da palha de espécies de cobertura distintas podem exercer influência sobre condições do solo e, portanto influenciar os processos que controlam o destino final da atrazina no solo, que são a retenção (sorção, adsorção), transformação (decomposição e degradação) e transporte (absorção, deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial). A degradação e a adsorção são considerados os principais processos que controlam o destino final da atrazina no solo.

A biodegradação é um dos processos mais efetivos de detoxificação dos herbicidas no ambiente (SORENSEN et al., 1993), sendo considerada uma forma de sua dissipação. A degradação microbiana pode ser bastante expressiva para a inativação da atrazina como herbicida, porém seus metabólitos podem persistir por longo tempo no solo. Quando a degradação é completa, levando a formação de CO₂, NH₃ e H₂O, o processo é chamado de mineralização (ALBURQUERQUE et al., 2001). Três são os prováveis caminhos no processo de degradação da atrazina: a) hidrólise do carbono na posição 2 do anel heterocíclico da molécula, b) N-dealquilação das cadeias laterais e c) clivagem do anel heterocíclico da molécula (KAUFMAN; KEARNEY, 1970). A partir da hidrólise, origina-se a hidroxiatrazina (HA), enquanto que

o processo de N-dealquilação dá origem aos metabólitos desetilatrazina (DEA), deisopropilatrazina (DIA) e desetildeisopropilatrazina (DEDIA).

A formação de resíduo ligado, ou seja, resíduos não passíveis de extração por métodos que não alterem substancialmente a natureza do resíduo e da matriz do solo (BURAUUEL; WAIS; FUHR, 1998) também é considerada uma maneira de dissipação dos pesticidas no solo. A formação de resíduos ligados é significativa quando ocorre o uso de atrazina, sendo a fração orgânica do solo o principal fator responsável por este processo (CAPRIEL; HAISCH; KHAN, 1985). O tempo de contato com o solo favorece a formação de resíduo ligado e, portanto, reduz a biodisponibilidade e a taxa de degradação da atrazina (RADOSEVICH; HOLT; GHERSA, 1997).

Sendo a responsável pela ligação dos agrotóxicos ao solo, a adsorção influencia os processos de transporte por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. Herbicidas não adsorvidos ou fracamente adsorvidos, habitualmente estão presentes em maiores concentrações na água de percolação (FERRI; RIZZARDI, 2001). A disponibilidade de herbicidas determina seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos, controle de plantas daninhas e sua capacidade de biodegradação (CORREIA, 2007). A biodisponibilidade de herbicidas em solos se dá essencialmente pelo equilíbrio e dinamismo existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsorptiva do composto no sistema coloidal do solo (KLEINSCHMITT et al., 2006).

O rápido processo de dissipação dos agrotóxicos pode também estar associado à adaptação da população microbiana do solo ao composto. A repetida aplicação de um agrotóxico ou de uma molécula de estrutura similar é o principal fator responsável pela adaptação dos microrganismos a degradação de um composto. Solos que recebem aplicações regulares apresentam taxas de degradação maiores do que solos que não recebem aplicações regulares. A eficiência de controle de plantas invasoras e persistência de atrazina é 50% menor em solos que recebem atrazina regularmente do que solos sem histórico de aplicações do herbicida (KRUTZ et al., 2007) e esse fenômeno é conhecido como degradação acelerada. A degradação acelerada apresenta benefícios ambientais por diminuir a persistência do herbicida, porém agronomicamente sua eficácia é comprometida (HANG et al, 2011).

A eficácia e reatividade da atrazina são direcionadas por vários fatores, como a adsorção e degradação do herbicida no solo que agem sobre a seletividade específica do herbicida (FERRI; RIZZARDI, 2001). Alguns dos constituintes da matéria

orgânica, as substâncias húmicas, são provavelmente o principal sítio de sorção da atrazina no solo. Apenas o ácido húmico é responsável por 70% da capacidade de sorção de atrazina (TRAGHETTA, 1996). Em trabalho avaliando mecanismo de sorção da atrazina em solos através de estudos espectroscópicos e polarográficos, demonstrou-se que a adsorção do herbicida atrazina ocorreu com ácido húmico e fúlvico, via mecanismo de ponte de hidrogênio (TRAGHETTA, 1996).

A relação entre a atividade microbiana e o tipo de solo com a degradação e a dessorção de atrazina foi investigada por Kleinschitt (2006), que concluiu que a atividade microbiana não foi afetada pela aplicação do herbicida, sendo favorecida pelo maior teor de matéria orgânica nos solos. Aproximadamente 70% da quantidade aplicada do herbicida ficou sorvida ao solo. A variação do teor de carbono explicou parcialmente a variação da taxa de degradação de atrazina.

Segundo trabalho de Krahenbuhl, (2005), atrazina e desetilatrazina apresentam maior afinidade com os horizontes mais ricos em matéria orgânica, enquanto que os horizontes mais profundos, mais pobres em matéria orgânica, a adsorção da atrazina foi desprezível e a desetilatrazina está presente, porém em quantidades pequenas.

Lixiviação ou percolação de herbicidas é o movimento descendente dos mesmos na matriz do solo com ou sem água. Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido em pequenas partículas (OLIVEIRA, 1998). Dependendo da intensidade da lixiviação esta pode aumentar o risco de contaminação das águas subterrâneas (FERRI et al., 2003). O fator lixiviação reduz a persistência de herbicidas por transportar os compostos para regiões do solo pouco exploradas pelas raízes das plantas daninhas e culturas. Isso contribui para a redução da eficácia de controle das plantas daninhas e o potencial de injúria para as culturas em sucessão. A palha depositada na superfície do solo em sistema de plantio direto auxilia no aumento do teor de matéria orgânica, melhorando as características físicas, como por exemplo, a formação dos canais de fluxo preferenciais. Esses canais podem ser formados pela atividade de organismos como minhocas, cupins, ou até pelo crescimento de raízes de diferentes tamanhos, que após a morte, deixam espaços tanto em direção vertical como lateral. Porém, os canais preferenciais facilitam o processo de lixiviação, além de levar os agrotóxicos a profundidades muito maiores que o normal (CORREIA; LANGENBACH; CAMPOS, 2010).

A lixiviação das formulações comercial e de liberação controlada de atrazina em Latossolo, na região Sudoeste do Paraná, foi determinada por bioensaios e por cromatografia e os resultados indicaram maior concentração do herbicida na superfície do solo, dos 2 a 4 cm de profundidade (MARCHESAN, 2011). Porém, na região de Ribeirão Preto - SP, onde doses mais elevadas de atrazina são utilizadas na cultura da cana-de-açúcar, análises de amostras de água em período entre novembro de 2000 e junho de 2002 detectaram contaminação de quatro amostras de águas superficiais e uma amostra de água subterrânea com o herbicida atrazina (CERDEIRA, 2005).

A persistência de um herbicida pode ser definida como a habilidade que ele tem para manter a integridade de sua molécula e também suas características físicas, químicas e funcionais no ambiente através do qual ele é transportado e distribuído após sua liberação (GUIMARÃES, 1987). O inverso da persistência química é a degradabilidade ou transformação química, que pode ocorrer através de mecanismos físicos, biológicos, químicos e fotoquímicos (GUIMARÃES, 1987).

Os diferentes fatores determinantes do destino dos herbicidas (adsorção, lixiviação, degradação e transformação química ou biológica) são determinantes para a persistência de um herbicida e também absorção e decomposição pelas plantas (CELIS et al., 2006). Dentre as características importantes da atrazina destaca-se o seu efeito residual no solo. A meia-vida média de atrazina é de 60 dias, que pode ser aumentada em pH do solo elevado, bem como em condições de solo seco e frio (VENCILL, 2002). O mesmo autor cita que, para a maioria das culturas, um período de um ano é suficiente para se implantar culturas sensíveis à atrazina em sucessão, exceto em clima árido ou semi-árido.

Assim como há variação na meia-vida citada pela literatura, a persistência da atrazina também varia de acordo com as condições específicas de cada local. Por exemplo, a persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazina aplicado na cultura do milho sobre o girassol semeado em sucessão, analisada por Brighenti et al. (2002), concluiu que a produtividade da cultura do girassol sofreu reduções significativas, em função dos resíduos do herbicida atrazina na semeadura realizada aos 60 dias após a aplicação das doses de 3,0 e 6,0 Kg ha⁻¹. Delmonte et al. (1996), avaliaram a persistência de diferentes doses de atrazina em solos do Sudoeste da Província de Buenos Aires, Argentina, por meio de bioensaio com *Avena sativa* sp. e concluíram que solos com menor índice de matéria orgânica a persistência do herbicida atrazina

é menor. Porém, a meia-vida de atrazina comercial e xerogel aplicada a Latossolo variou entre 18 e 21 dias (TREZZI et al., 2013), e há relatos de degradação acelerada de atrazina resultando em meia-vida entre 3 e 8 dias (SHANER; HENRY, 2007; MUELLER; STECKEL; RADOSEVICH, 2010).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral:

Avaliar a dinâmica ambiental do herbicida atrazina, rendimento de grãos do milho e eficiência de controle de plantas daninhas, em áreas com históricos distintos de utilização de coberturas mortas, níveis de palha e do herbicida.

3.1.1 Objetivos específicos:

- Investigar o efeito da espécie e nível de palha de cobertura combinados a diferentes doses de atrazina sobre o desenvolvimento de plantas daninhas.
- Investigar a influência da espécie e nível de palha de cobertura sobre a persistência de atrazina em Latossolo Vermelho distroférico.
- Avaliar o efeito do nível de palha de cobertura de aveia preta e mucuna preta sobre a lixiviação de atrazina.

- Investigar o efeito da utilização de diferentes históricos de cultivo e das coberturas de inverno centeio e ervilhaca sobre a mineralização e adsorção de ^{14}C -atrazina em solo Neossolo Flúvico.

3.2 Hipóteses do trabalho

- A utilização de maiores quantidades de palha na superfície do solo pode ser complementada pela aplicação de menor dose de atrazina, mantendo-sea eficácia de controle de plantas daninhas e a produtividade da cultura do milho.

- A elevação dos níveis de palha na superfície do solo resulta em redução da persistência de atrazina no solo.

- A elevação dos níveis de palha na superfície do solo resulta em redução da lixiviação de atrazina no solo.

- Em solos com histórico de utilização de cultura de cobertura o processo de mineralização de atrazina é acelerado em função de suas repetidas aplicações.

- A presença de palha com espécies de relação C/N distintas sobre o solo interferem no processo de adsorção de atrazina.

4 INTEGRAÇÃO DE COBERTURAS MORTAS COM ATRAZINA PARA MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NA CULTURA DO MILHO

4.1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de herbicidas é a forma de controle de plantas daninhas mais difundida na cultura do milho. A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), é amplamente utilizada nesta cultura no Brasil, seja isoladamente ou em associação a outros herbicidas (FLECK; VIDAL, 2001). Muitas vezes, o uso inadequado de herbicidas provoca sérios impactos ao meio ambiente e a redução do uso desses produtos pode ser feita com adoção de medidas preventivas e culturais (BALBINOT Jr. et al., 2007).

A manutenção da cobertura vegetal sobre o solo é uma estratégia fundamental para os sistemas agrícolas no Sul do Brasil (ALTIERI et al., 2011). A

maioria das espécies daninhas encontra “nichos” para seu estabelecimento em áreas de pousio ou com baixos níveis de cobertura de palha sobre o solo (RADOSEVICH; HOLT; GHERSA, 2007) e por isso plantas de cobertura de solo têm grande potencial de suprimir o desenvolvimento de plantas daninhas (TREZZI; VIDAL, 2004; RIZZARDI; SILVA, 2006; MONQUERO et al., 2009). A supressão da germinação de plantas daninhas por coberturas de solo é atribuída a fatores físicos, como a disponibilidade de radiação solar (GOMES et al., 2014), à redução da amplitude térmica na camada superficial do solo (TEASDALE; MOHLER, 1993) e à liberação de substâncias alelopáticas pelas plantas de cobertura (GOMES JR.; CHRISTOFFOLETI, 2008). Experimentos revelaram uma redução progressiva da infestação de plantas daninhas com o aumento dos resíduos de plantas de cobertura. No entanto, diferentes respostas têm sido relatadas, resultantes da interação entre as espécies de plantas de cobertura e ervas daninhas (BITTENCOURT et al., 2013).

Experimentos indicam que, à medida em que são aumentados os níveis de palha sobre o solo, há redução progressiva da infestação de plantas de muitas espécies daninha (THEISEN; VIDAL; FLECK, 2000; TREZZI; VIDAL, 2004), porém há respostas distintas entre espécies de cobertura de inverno (BITTENCOURT et al., 2013).

A aveia preta (*Avena strigosa*) é a principal espécie utilizada em sistemas de cobertura que antecedem a cultura do milho safrinha na região sul do Brasil. A soja é principal cultura antecedendo o milho safrinha, mas em sistemas conservacionistas podem ser utilizadas várias espécies de cobertura do solo, entre elas a leguminosa mucuna preta (*Stilozobium aterrimum*). Espécies poáceas e leguminosas possuem características contrastantes quanto à velocidade de decomposição dos resíduos e capacidade de imobilização do nitrogênio do solo, proporcionando resultados distintos de supressão de plantas daninhas ao longo do tempo (SILVA et al., 2006; ALTIERI et al., 2011).

O processo de decomposição de resíduos de aveia é mais lento do que o de espécies leguminosas (AITA; GIACOMINI, 2003) e a taxa de decomposição varia de acordo com o estágio de desenvolvimento das plantas no momento da dessecação (CERETTA et al., 2002). À medida que a decomposição avança, ocorrem modificações na composição e fragmentação dos restos culturais, o que pode

modificar a dinâmica dos herbicidas. Aumento da adsorção dos herbicidas aos resíduos culturais pode ocorrer devido ao enriquecimento de lignina (DAO, 1991) e à fragmentação da palha, devido ao aumento da área superficial. Do total de atrazina aplicada sobre resíduos vegetais secos, 52% atingiu o solo, enquanto sobre resíduos frescos recém-cortados chegou ao solo apenas 32% do herbicida (SIGUA; ISENSEE; SADEGHI, 1993).

Deve-se considerar que a capacidade dos resíduos culturais interceptarem e adsorverem os herbicidas se contrapõe às propriedades físicas e alelopáticas dos mesmos, que determinam a inibição da emergência de plantas daninhas. Portanto, a interação existente entre níveis de herbicida e níveis e composição da palha deve ser melhor investigada, para se entender, ao longo do tempo, o resultado dos fenômenos que atuam na supressão de plantas daninhas. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tipo e nível de palha de cobertura combinados a diferentes doses de atrazina no desenvolvimento de plantas daninhas.

4.2 - MATERIAL E MÉTODOS

Dois experimentos a campo foram implantados na Área Experimental da Universidade Tecnológica Federal do Campus Pato Branco – PR, localizada no município de Pato Branco (26⁰⁰7'S e 52⁰⁰41'W). O solo é classificado, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006), como um Latossolo Vermelho distroférrico. O clima é subtropical úmido com verão quente (Cfa), de acordo com a classificação de Koppen. Para os experimentos empregou-se aveia preta (*Avena strigosa*) e mucuna preta (*Stilozobium aterrimum*) como espécies de cobertura do solo.

A aveia preta foi implantada no mês de maio de 2012, enquanto a mucuna preta no mês de outubro do mesmo ano. Quando as plantas de aveia preta atingiram pleno florescimento e as de mucuna preta o início do florescimento, as plantas foram trituradas com triturador do tipo “triton”.

O delineamento utilizado foi de blocos ao acaso, em parcelas subdivididas, com quatro repetições. Nas parcelas principais foram casualizados quatro níveis de palha de aveia preta (0, 3037, 6075 e 12150 kg ha⁻¹) ou de mucuna preta (0, 1387, 2775 e 5550 kg ha⁻¹) depositada na superfície do solo, ambas correspondentes a 0,

0,75, 1,5 e 3 vezes a quantidade de palha originalmente produzida das partes aéreas dessas espécies, que foi de 4050 kg ha⁻¹ para a aveia e 1850 kg ha⁻¹ para a mucuna. Os diferentes níveis foram obtidos pela mobilização da palha originalmente produzida na superfície do solo, para dentro ou para fora das parcelas, respectivamente, para obtenção de níveis superiores ou inferiores ao original. Nas subparcelas foram casualizadas quatro doses do herbicida atrazina (0, 2100, 4200 e 8400 g i.a. ha⁻¹).

Cada experimento foi constituído de 64 subparcelas de 4,2 x 4,5 m, totalizando 1209 m². As subparcelas foram constituídas de seis linhas de milho, espaçadas entre si de 0,70 m e com 4,5 m de comprimento cada uma. Foram desprezados 0,5 m das extremidades de cada subparcela, totalizando 14,8 m² de área útil. O híbrido simples de milho (Pioneer 32R48H) foi semeado na segunda quinzena de setembro (experimento com aveia) e em fevereiro de 2013 (experimento com mucuna), com semeadora de precisão, para obtenção de 67.000 plantas ha⁻¹. A área foi adubada com 24, 60 e 60 kg ha⁻¹ de N, P₂O₅ e K₂O, respectivamente, através da formulação 8-20-20, de acordo com as necessidades da cultura. Para a adubação de cobertura se utilizou 130 kg ha⁻¹ de N, na forma de uréia na linha de semeadura do milho, dividido em duas aplicações, entre os estádios V₂ e V₃ e entre V₁₅ e R₁ da escala proposta por Ritchie, Hanway e Benson (1993).

A atrazina foi aplicada em pós-emergência precoce, aproximadamente 25 dias após a semeadura da cultura e quando as espécies daninhas estavam no estágio de 2 a 4 folhas verdadeiras completamente expandidas. O herbicida foi aspergido em solo úmido com pulverizador costal pressurizado com CO₂, mantido à pressão constante e com bicos tipo leque 110.02, distanciados entre si em 0,50 m em uma barra de 2,5 m de largura, totalizando volume de calda de 200 L ha⁻¹.

Foi avaliada a densidade de plantas daninhas aos 7, 21, 28 e 35 dias após a aplicação do herbicida (DAA), em duas amostras em um quadrado de 0,45 x 0,45m, em locais fixados em cada subparcela. Para a determinação de massa da parte aérea verde (MPAV) das plantas daninhas, no 50^o dia após a aplicação (DAA) foi coletada amostra no interior de dois quadrados de 0,45m x 0,45m de cada uma das subparcelas, dentro da área útil das subparcelas. Foram coletadas todas as plantas dentro do quadrado após seu corte rente à superfície do solo. Após, as mesmas foram separadas conforme gênero ou espécie, e colocadas em estufa a 60^oC até atingirem massa constante, para determinação da massa da parte aérea seca (MPAS).

O rendimento de grãos de milho foi determinado aos 126 dias após a semeadura para o experimento com aveia preta e 146 dias para o experimento com mucuna preta, através de colheita manual e trilha mecânica dos grãos colhidos na área útil, seguida da pesagem, correção da umidade para 13% e extrapolação dos valores para Kg ha^{-1} .

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, a 5% de significância, com o auxílio do programa Winstat. As relações entre níveis de fatores quantitativos e variáveis dependentes foram ajustadas através de modelos polinomiais quadráticos e lineares.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimento com aveia- Na área do experimento foram identificadas infestações predominantes de nabo (*Raphanus sativus* L.) e aveia preta (*Avena strigosa*) voluntárias. Para todos os períodos de avaliação, houve significância para a interação entre doses de atrazina e níveis de palha de aveia preta. Em todas as avaliações, apenas na ausência de atrazina foram constatadas infestações de plantas daninhas (Figura 1). As densidades de espécies infestantes nas parcelas sem palha e sem atrazina foram crescentes até 28 DAA, atingindo um máximo de 191 plantas m^{-2} . Aos 35 DAA, a densidade foi menor que nos períodos anteriores, o que pode ser explicado pela exacerbação da competição por recursos entre as plantas infestantes.

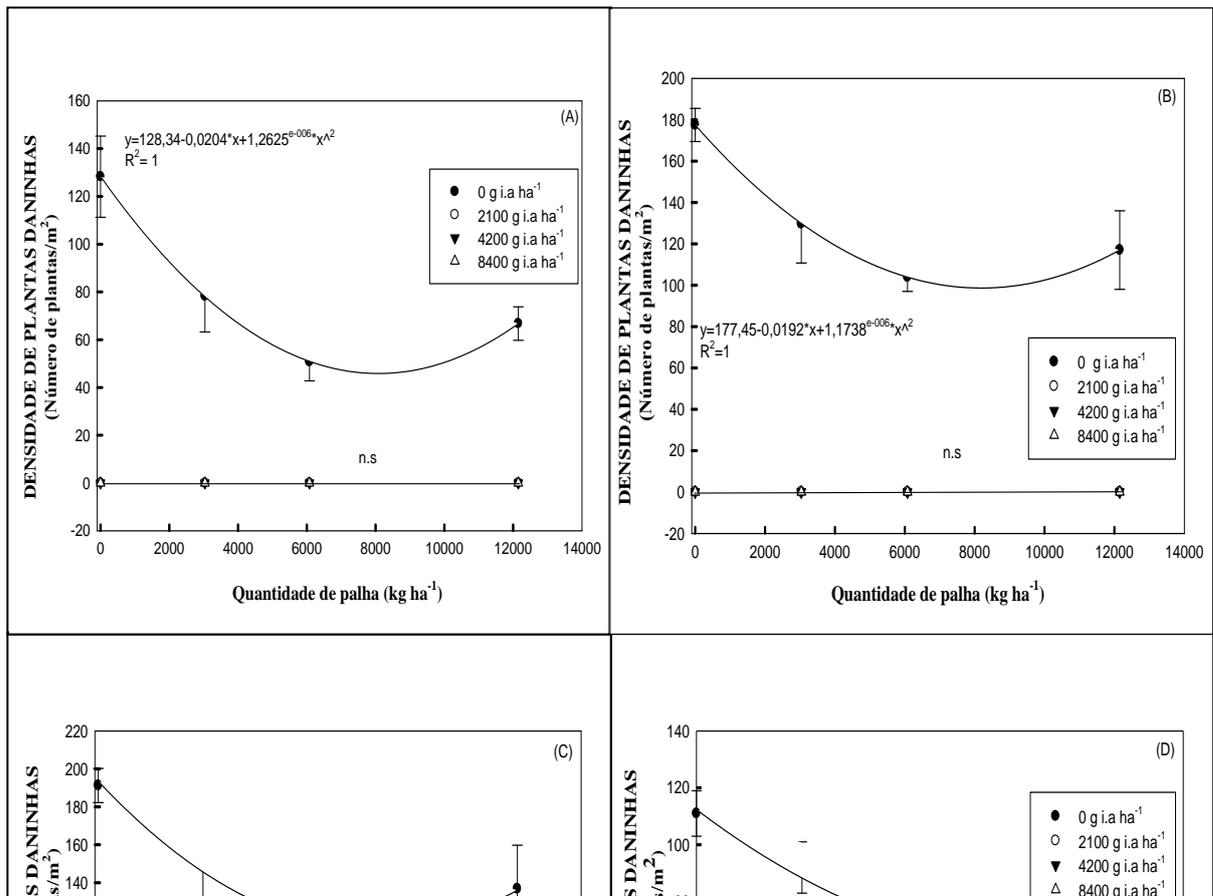


Figura 1. Número total de plantas daninhas por m², em função das quantidades de palha e doses de atrazina, aos 7(A), 21(B), 28(C) e 35(D) dias após a aplicação (DAA). UTFPR, Pato Branco, 2014. Barras indicam o erro padrão da média.

Nos tratamentos sem a presença de atrazina, a densidade de plantas daninhas foi reduzida de forma quadrática em resposta aos níveis de palha de aveia preta depositados na superfície do solo (Figura 1 A, B, C, D). Ou seja, a presença da cobertura morta de aveia na superfície do solo por si só reduziu a emergência de plantas daninhas. O uso de 3037 kg ha⁻¹ de palha de aveia reduziu em 39% a infestação de plantas daninhas, enquanto os níveis de controle obtidos pelo uso de 6075 e 12150 kg ha⁻¹ de palha de aveia foram de 61% e 48%, respectivamente. Mesmo o nível mais elevado de palha na superfície, de 12.150 kg ha⁻¹ não foi suficiente para inibir completamente a emergência das espécies infestantes (Figura 1 A, B, C, D).

A utilização de espécies de cobertura do solo pode suprimir o desenvolvimento de plantas daninhas (TREZZI; VIDAL, 2004; MONQUERO et al., 2009). A supressão da germinação de plantas daninhas por coberturas de solo é atribuída a fatores físicos, como a disponibilidade de radiação solar, à redução da amplitude térmica na camada superficial do solo e à liberação de substâncias alelopáticas pelas plantas de cobertura (SOUZA, 1988; RODRIGUES et al., 1993). Vários trabalhos demonstram redução da densidade de plantas daninhas com o aumento dos níveis de palha sobre o solo (THEISEN; VIDAL; FLECK, 2000; TREZZI; VIDAL, 2004; TREZZI et al., 2006) e demonstram que os níveis necessários para reduzir em 50% infestação de espécies como o papuã (*Urochloa plantaginea*), picão-

preto (*Bidens* spp.) e guanxuma (*Sida rhombifolia*) são muito baixos, entre 1.500 e 1.700 kg ha⁻¹. No presente experimento, o fato de que mesmo os níveis mais elevados de palha na superfície não impedirem totalmente a germinação, provavelmente seja explicado porque se tratam de espécies cultivadas com características infestantes, que formam bancos de sementes no solo e germinam espontaneamente. Em geral, espécies cultivadas possuem elevadas taxas de germinação quando implantadas sobre elevadas quantidades de palha depositados sobre o solo, em sistema de plantio direto.

O controle total de espécies infestantes resultante da associação de atrazina com diferentes níveis de palha indica que a palha não constituiu uma barreira efetiva para impedir a passagem do herbicida até o solo, permitindo que as duas estratégias de controle atuem conjuntamente. A elevada eficácia de controle de plantas daninhas ocorreu, provavelmente, devido à precipitação pluviométrica (60 mm) que ocorreu 4 dias após a aplicação do herbicida, que proporcionou o transporte da atrazina da palha para o solo. Também, pode ter contribuído a elevada sensibilidade da aveia preta e nabo à atrazina, pois houve controle das espécies daninhas mesmo com a menor dose de atrazina utilizada.

Esses resultados são respaldados pelos obtidos por RODRIGUES et al. (2000), que relatam a interceptação entre 85% e 90% de atrazina e imazaquin pela palha de aveia, respectivamente, mas que os herbicidas interceptados foram carregados para o solo com 20 mm de precipitação. O fato de não ter sido observada infestação de plantas daninhas em nenhum dos períodos de avaliação (2100 até 8400 g i.a ha⁻¹) (Tabela 1) e também não ter sido detectada MVPA e MSPA das plantas daninhas (Tabela 1) após aplicação de atrazina, indica ação herbicida tanto em pós quanto em pré-emergência.

Tabela 1. Médias da massa da parte área verde e seca das plantas infestantes em função das doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2013.

Dose/ g de i.a ha ⁻¹	Massa verde	Massa seca
	(g/m ²)	(g/m ²)
	50 DAA	50 DAA
0	145 A	19A
2100	0 B	0 B
4200	0 B	0 B
8400	0 B	0 B

Os dados de produtividade apresentaram significância ($P < 0,05$) para a interação palha x dose. Houve bom ajuste entre níveis de produtividade e níveis de palha através do modelo polinomialquadrático (Figura 2). No experimento, foram atingidos elevados rendimentos de grãos de milho, variando de 12.500 a 15.300 kg ha⁻¹.

Não foram constatadas diferenças de produtividade entre as doses de atrazina na ausência de palha e com 3037 e 6075 kg ha⁻¹ de palha, porém no maior nível de palha (12150 kg ha⁻¹), a maior dose de atrazina resultou na maior produtividade, diferenciando-se da ausência de atrazina e da dose de 2100 g i.a. ha⁻¹. (Figura 2). A princípio, o aumento da produtividade com a utilização de doses mais elevadas não foi devido à reduzida interferência das plantas daninhas (competição e alelopatia) mas porque baixas doses de atrazina foram suficientes para gerar níveis adequados de controle (avaliações realizadas até 35DAA). No entanto, é possível que a presença de ervas daninhas, em fases posteriores (durante o estágio reprodutivo de cultura) em tratamentos sem atrazina ou com níveis mais baixos do herbicida podem promover interações negativas de patógenos ou pragas com a cultura, especialmente com níveis de palha mais elevados, assim reduzindo o rendimento de grãos.

Pequenos decréscimos na produtividade de milho foram identificados nos níveis intermediários de palha de aveia, comparativamente à sua ausência na superfície do solo (Figura 2), o que pode ser atribuído à imobilização de nitrogênio sem o aporte suficiente através da adubação nitrogenada. A imobilização de N pela biomassa constitui um dreno importante de N, de modo transitório, mas práticas de manejo adequadas podem contornar a indisponibilidade na época de maior demanda de N pela cultura (CABEZAS et al., 2005). Porém, não é possível identificar porque esse efeito não foi observado nos níveis de palha mais elevados, com as doses intermediária e mais alta de atrazina.

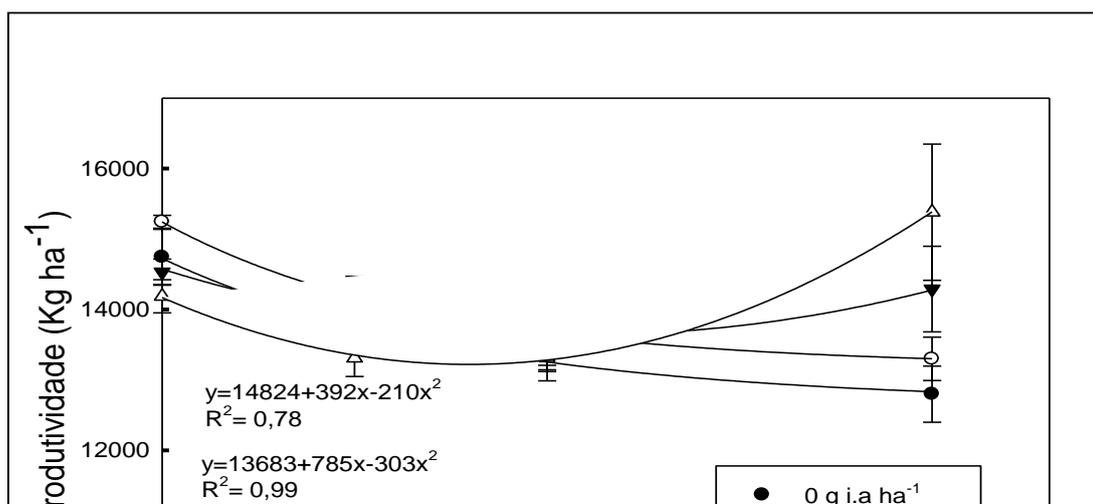


Figura 2. Rendimento de grãos de milho, em função da quantidade de palha de aveia e das doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2014. Barras indicam o erro padrão da média.

Experimento com mucuna- No local do experimento foram identificadas infestações de nabo (*Raphanus sativus* L.), aveia (*Avena sativa*), picão-preto (*Bidens pilosa*), corda-de-viola (*Ipomoea* sp.), buva (*Conyza* spp) e leiteiro (*Euphorbia heterophylla*).

Para todas as avaliações de densidade de plantas daninhas houve significância da interação entre dose de atrazina e nível de palha.

As avaliações de densidade de plantas daninhas efetuadas aos 7, 21, 28 e 35 dias após a aplicação do herbicida (DAA) demonstram comportamento similar entre os tratamentos ao longo do tempo. Na ausência de atrazina e ausência de palha sobre o solo foram constatadas as maiores infestações, com amplitude de 45 (7 DAA) a 78 plantas m^{-2} (35 DAA) (Figura 3). A ausência de atrazina combinada ao maior nível de palha sobre o solo (5550 $kg\ ha^{-1}$) resultou em amplitude de 13 plantas por m^2 (7 DAA) a 40 plantas por m^2 (35 DAA) (Figura 3), o que equivale a incremento ao longo do tempo de 73% na condição sem palha e de 307% com a utilização do maior nível de palha, ambas sem atrazina.

Isso demonstra que a quantidade de palha de mucuna sobre o solo é determinante na supressão das infestações de plantas daninhas e também que o processo de decomposição da palha ao longo do tempo propicia a emergência de plantas daninhas, ampliando significativamente as infestações, mesmo onde há níveis significativos de palha dessa leguminosa sobre a superfície do solo.

As doses de 4200 e 8400 $g\ ha^{-1}$ de atrazina foram eficientes em manter a população de plantas daninhas em densidades muito baixas, seja na ausência ou na presença de palha de mucuna preta sobre o solo (Figura 3). As infestações de plantas daninhas aos 21 DAA, resultantes da aplicação de atrazina na dose de 2100 $g\ ha^{-1}$ na ausência de palha na superfície do solo, foi de 17 plantas m^{-2} , constatando-se

pequenos incrementos aos 28 e 35 DAA. As demais doses de atrazina aplicadas na ausência de palha mantiveram quase a totalidade do controle das plantas daninhas.

Na dose de 2100 g ha⁻¹ de atrazina foi possível identificar efeito complementar entre herbicida e níveis de palha. Essa dose de atrazina não foi suficiente para suprimir totalmente a infestação de plantas daninhas na ausência de palha sobre a superfície do solo. No entanto, 2100 g ha⁻¹ de atrazina foi suficiente para controlar as plantas daninhas quando associado a quaisquer níveis de palha de mucuna preta depositados sobre o solo (Figura 3).

O emprego de 2100 g ha⁻¹ de atrazina associada a apenas 1.387 kg ha⁻¹ de palha de mucuna preta (nível bem abaixo do potencial produtivo da espécie) possibilitou a obtenção de controle pleno das plantas daninhas, o que permite concluir que, através da utilização da palha é possível reduzir os níveis de atrazina utilizados, demonstrando a eficácia da integração dessas práticas de manejo.

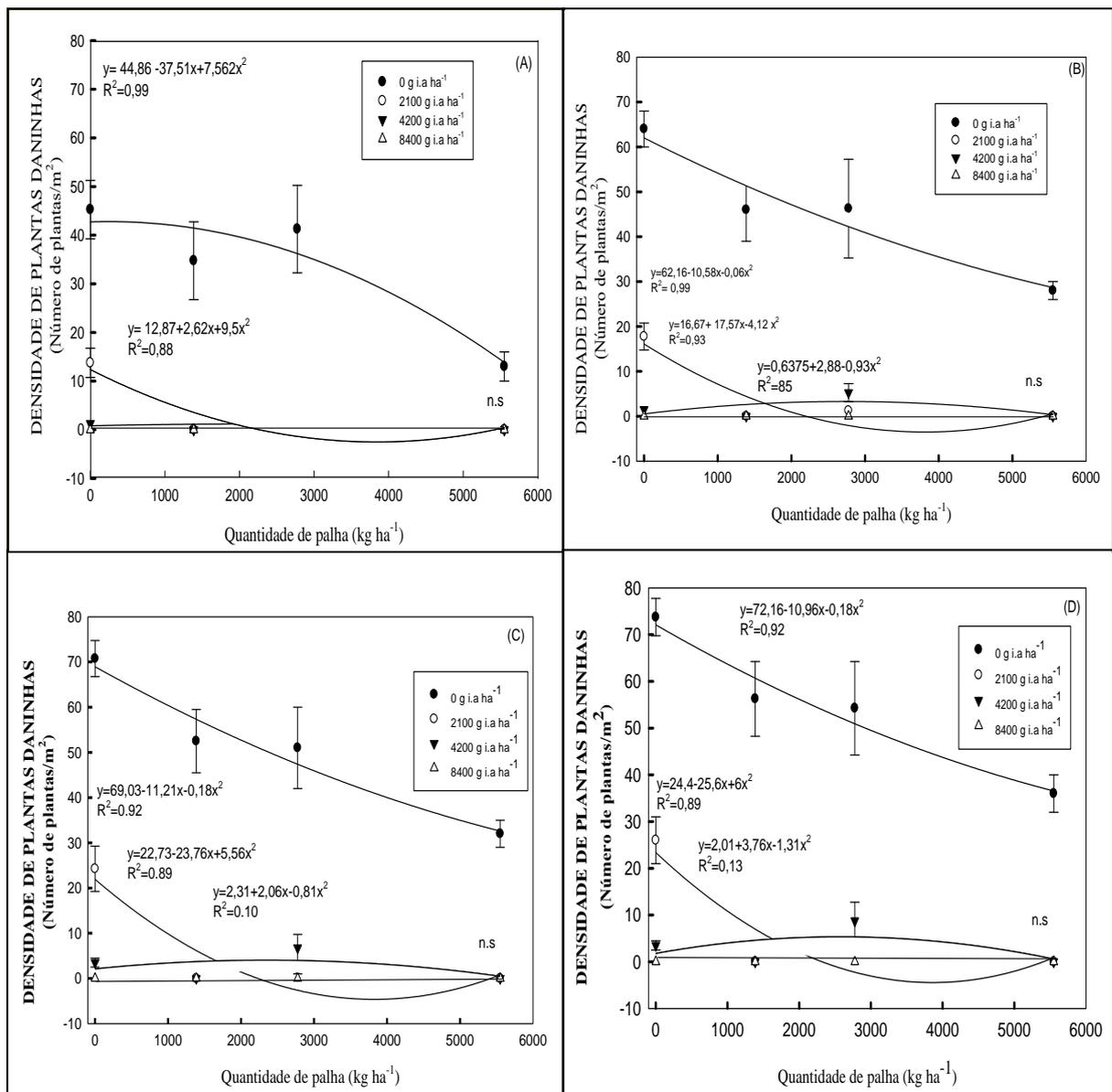


Figura 3. Número total de plantas daninhas por m², em função de quantidades de palha de mucuna preta e doses de atrazina, aos 7(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), UTFPR, Pato Branco, 2014. Barras indicam erro padrão da média.

Outros trabalhos na literatura especializada reforçam a importância do uso de outras formas de controle para complementar a utilização da palha das espécies cultivadas. O uso da cobertura de azevém e nabo forrageiro proporcionaram controle parcial das plantas daninhas em milho, contudo a associação com nicosulfuron aumentou a produtividade da cultura, independentemente da cobertura utilizada (MORAES et al., 2009; MORAES et al., 2013). De forma similar, o nível máximo de produção de grãos de milho foi obtido com 5,1 toneladas ha⁻¹ de palha de trigo, porém, entre 3,4 e 5,1 toneladas ha⁻¹ associados a dose comercial de metolachlor proporcionam um aumento de 15% comparado a áreas sem cobertura (WICKS et al., 1994). O uso de palha de arroz sobre o solo beneficia também a espécie *Mentha arvensis*, pois se obteve elevado rendimento de óleo sem a necessidade de altas doses de diuron (SINGH; SAINI, 2008).

A mucuna preta é conhecida na agricultura brasileira pela sua utilização como adubo verde, devido às vantagens de proteção do solo, ciclagem de nutrientes, fixação de nitrogênio e o controle de plantas daninhas. São relatados na literatura efeitos alelopáticos dessa espécie sobre o picão-preto (TEIXEIRA; ARAUJO; CARVALHO, 2004), a *Ipomoea gradifolia* e o *Panicum maximum* (MONQUEIRO et al, 2009) e *Cyperus rotundus* (FONTANETTI et al., 2004). Aliado aos efeitos alelopáticos, efeitos físicos provavelmente são responsáveis pelo controle de plantas daninhas.

Os resultados de densidade de plantas daninhas são respaldados pelos de massa da parte aérea verde (MPAV) e massa da parte aérea seca (MPAS), pois confirmam o maior desenvolvimento de plantas nas parcelas onde não utilizou-se nenhuma forma de controle, seja ela química, pelo uso da atrazina, ou pelo uso de palha e também o efeito complementar da palha na supressão das plantas daninhas com o uso de 2100 g ha⁻¹ de atrazina (Figura 4).

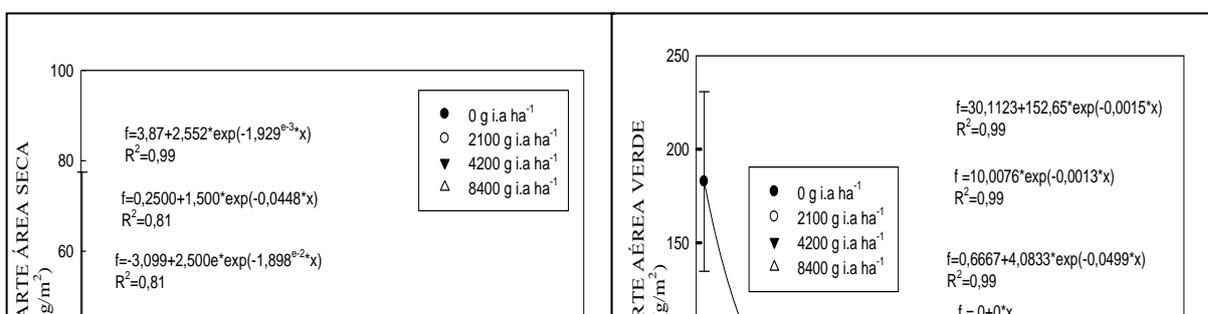


Figura 4. Massa da parte aérea seca (A) e massa da parte aérea verde (B), em função da quantidade de mucuna preta e das doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2014. As barras da figura indicam o erro padrão da média.

Para a produtividade de milho houve significância apenas para o fator níveis de palha. Foram atingidos elevados rendimentos de grãos para a época de safrinha, variando entre 13582 e 14469 kg ha⁻¹, o que representa baixa amplitude, de apenas 887 kg ha⁻¹.

A resposta do rendimento de grãos aos níveis de palha de mucuna preta se ajustou a um modelo polinomial quadrático positivo, em que os níveis intermediários de palha de mucuna (1397 e 2775 kg ha⁻¹ de palha) proporcionaram pequenos incrementos de produtividade de milho (Figura 5).

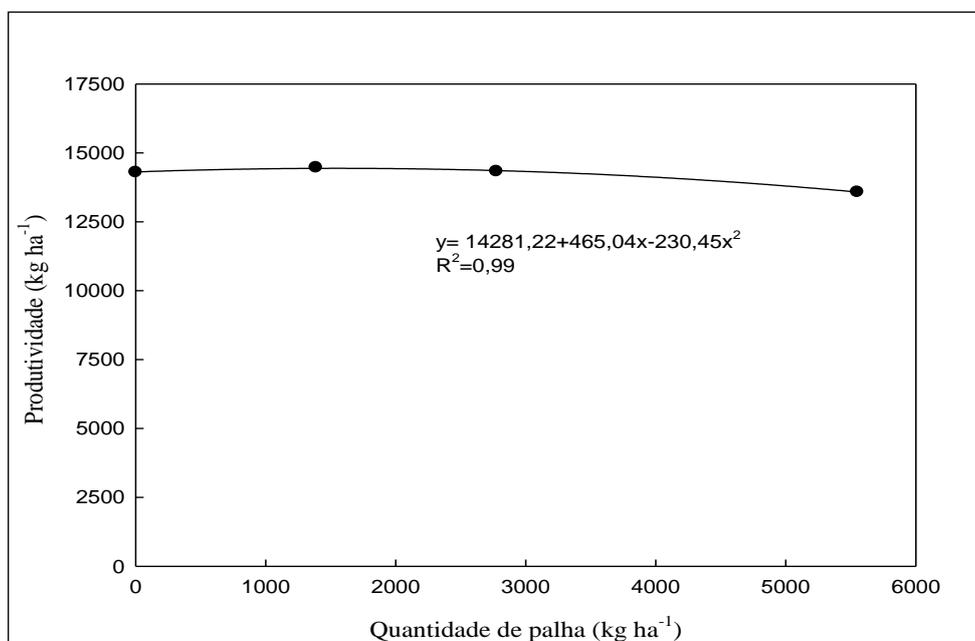


Figura 5. Rendimento de grãos de milho, em função de diferentes níveis de palha de mucuna preta sobre o solo. UTFPR, Pato Branco, 2014

O incremento da produtividade na presença de palha de mucuna pode ser explicado pelo aporte de N que esta leguminosa fornece às plantas do milho, complementando a fertilização mineral, e também à supressão de plantas daninhas resultante da utilização de níveis de palha superiores.

As causas do pequeno decréscimo da produtividade com a utilização do nível mais elevado (5550 kg ha^{-1}) de palha de mucuna preta (Figura 5) devem ser melhor investigadas. A hipótese de interferência alelopática tem respaldo na literatura científica, pois trabalhos relatam que algumas espécies leguminosas como o trevo-vermelho (LIEBMAN; SUNDBERG, 2006), a leucena (PRATES et al., 2000) e a mucuna preta (TEIXEIRA; ARAUJO; CARVALHO, 2004) possuem atividade alelopática, podendo interferir no crescimento de plantas daninhas e culturas, entre elas o milho.

Portanto, o presente trabalho demonstra a viabilidade de integração de métodos de controle de plantas daninhas em sistemas de plantio direto, com possibilidade de redução dos níveis de herbicidas utilizados, com consequente redução dos efeitos adversos muitas vezes causados pela adoção do controle químico. Porém, para viabilizar esse sistema integrado de controle há necessidade de produção de níveis mínimos de palha, que permitam a maximização dos efeitos físicos e alelopáticos e também a utilização de herbicidas com características físico-químicas que permitam sua migração da palha para o solo, possibilitando a supressão e controle de plantas daninhas.

4.4– CONCLUSÃO

- O uso de elevados níveis de palha de aveia preta ou mucuna preta sobre o solo, de forma isolada, não são eficientes para controlar as espécies daninhas.

- O controle de planta daninhas exercido apenas por $2100 \text{ g i.a ha}^{-1}$ atrazina não é eficiente no uso de palha de mucuna preta.

- A palha de mucuna preta sobre o solo exerceu efeito supressor, complementando os níveis de controle de plantas daninhas exercido pelo uso de $2.100 \text{ g i.a ha}^{-1}$ de atrazina.

- Níveis elevados de palha de mucuna preta sobre o solo reduzem o potencial produtivo do milho e as causas desse efeito devem ser melhor investigadas.

5 PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA EM DIFERENTES NÍVEIS DE PALHA DE AVEIA PRETA E MUCUNA PRETA

5.1 - INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é, possivelmente, um dos princípios ativos mais utilizados na cultura do milho e cana-de-açúcar (ARMAS et al., 2005; SILVA, 2010). A atrazina pode contaminar a água e o solo e causar impacto negativo sobre a saúde humana e animal. Também pode ser carregada pela enxurrada e contaminar mananciais (LIN et al., 2008) e lixiviar, contaminando águas subterrâneas. Na Alemanha, seu uso está proibido desde 1991 (VONBERG; VONDERBORGHT; CREMER, 2013) e nos Estados Unidos apresenta limites bem definidos na água para beber (GILLION et al., 2006). As alterações apontadas sobre a saúde humana incluem distúrbios no sistema nervoso central, sistema endócrino, sistema imunológico, enquanto nos animais já verificou-se nas células reprodutivas de ratos, porcos e anfíbios (BOHN et al., 2011, COELHO; BERNARDO, 2012).

Análises para avaliar a presença de resíduos de atrazina em solos recebem uma atenção especial, pelo fato de o herbicida e seus metabólitos provocarem impactos sobre as culturas subsequentes e aumentarem o potencial poluente (DELMONTE et al., 1996; LIN et al., 2008). A persistência de qualquer herbicida pode ser definida

como a habilidade para manter a integridade de sua molécula e suas características físicas, químicas e funcionais após sua liberação no ambiente onde é transportado e distribuído.

Após a aplicação, a atrazina passa por vários processos de dissipação, que são influenciados pelas propriedades físicas e químicas do solo, e por fatores bióticos e abióticos (MARTINAZZO et al., 2010), além das práticas de manejo de solo, como o plantio direto ou convencional e o uso de culturas de sucessão (HANG et al., 2007; KRUTZ et al., 2010). Esses fatores em conjunto podem influenciar a persistência do herbicida e seu impacto ambiental.

A atrazina é classificada como moderadamente persistente, com meia vida média no solo de 60 dias (WAUCHOPE et al., 1992). Valores de meia vida mais altos ocorrem em condição de pH elevado, sob temperatura e disponibilidade de água do solo reduzidos (LAVY; ROETH; FENSTER, 1973) e sob redução da atividade microbiana do solo (KRUGER et al., 1993; JENKS et al., 1998). A meia vida de atrazina é reduzida em aplicação em solos com histórico de uso do herbicida (SHANER; HENRY, 2007; KRUTZ et al., 2009).

A utilização de plantas de cobertura no inverno proporciona melhorias nas características físicas e biológicas dos solos. Os restos culturais sobre a superfície do solo reduzem a emergência de plantas infestantes devido ao efeito físico, além de auxiliar na retenção de umidade, redução da amplitude térmica do solo, redução do escoamento superficial, melhorar a capacidade microbiana do solo (FERREIRA; SCHWARB; STRECK, 2000; OLIVEIRA; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; SEVERINO; CHRISTOFFOLETI, 2001; YOUNG; THORNE, 2004), e a liberação de compostos aleloquímicos (TREZZI; VIDAL, 2004; GOMES Jr.; CHRISTOFFOLETI, 2008).

Espécies poáceas e leguminosas possuem características contrastantes quanto à velocidade de decomposição dos resíduos e capacidade de imobilização do nitrogênio do solo, proporcionando resultados distintos de supressão de plantas daninhas ao longo do tempo (BALBINOT Jr et al., 2003) e, portanto, demandando estratégias distintas de seu manejo antes, durante e após a implantação da cultura do milho (SILVA et al., 2006). No Sul do Brasil, a aveia preta (*Avena strigosa*) é a espécie mais amplamente utilizada como cobertura no período outono/inverno. A mucuna preta (*Stylobium aterrimum* L.) é usada em pequena escala, pois é cultivada no período primavera/verão, em que há grande concorrência com espécies cultivadas

produtoras de grãos (commodities), que fornecem resultados econômicos imediatos aos agricultores.

A espécie de cobertura utilizada e as características da palha depositada sobre o solo em plantio direto podem influenciar os processos de retenção, transformação e transporte e, portanto, a sua persistência no solo. Após a aplicação de um herbicida em plantio direto, o mesmo é interceptado pela palha e torna-se vulnerável à volatilização e/ou fotólise, até ser lixiviado para o solo (LOCKE; BRYSON, 1997). Estima-se que cerca de 30% a 85% de todo o herbicida aplicado pode ficar retido nos resíduos de cobertura, estando sujeito aos processos de lixiviação e escoamento superficial (FORNAROLLI et al., 1998; BARBER; PARKIN, 2003). O grau de decomposição da palhada, em relação ao período de aplicação do herbicida, pode interferir na retenção do produto (CORREIA et al., 2007; LIMA, 2010), pois com a decomposição da palha, há modificação da composição dos tecidos, com predominância da lignina (TONIETTO, 2014).

Vários são os trabalhos que avaliam a interferência da quantidade de palha sobre a eficiência dos herbicidas. SIGUA et al. (1993) observaram que há diferença de lixiviação de atrazina aplicada sobre resíduos frescos ou secos de aveia, enquanto que, TOFOLI et al. (2002) e CAVENAGHI et al. (2002) observaram que aproximadamente 85% do produto aplicado fica retido a palha de aveia ou cana-de-açúcar, quando aplicado a quantidades igual ou superior a 4.000 kg ha⁻¹. Aplicações sobre a palha de cana-de-açúcar (7.500 kg ha⁻¹) atingem 95% de retenção. Além disso, o tipo de vegetação desenvolvida no período de inverno também pode influenciar a quantidade e a diversidade de matéria orgânica e da comunidade microbiana do solo (BIEDERBECK; ZENTNERA; CAMPBELL, 2005; LIN et al., 2008). O comportamento da atrazina no solo é fortemente influenciado pelo aumento da matéria orgânica no solo (CORREIA et al., 2006; FERRI et al., 2002). A população microbiana atua nos ciclos metabólicos vitais da micro e macrobiota do solo, promovendo maior biodiversidade biológica no sistema (HANG et al., 2007).

Atualmente, as recomendações de uso de herbicidas não diferem entre os sistemas de plantio direto e convencional, independentemente da quantidade ou qualidade da palha existente sobre o solo. Este estudo hipotetiza que o uso de distintos níveis de palha na superfície poderia modificar a persistência de atrazina no solo.

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência do tipo e quantidade de palha de cobertura na persistência de atrazina em Latossolo Vermelho distroférico.

5.2 - MATERIAL E MÉTODOS

Dois experimentos a campo foram implantados na Área Experimental localizada no município de Pato Branco (26°07'S e 52°41'W). O solo é classificado, segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (EMBRAPA, 2006), como um Latossolo Vermelho distroférico. O clima é subtropical úmido com verão quente (Cfa), de acordo com a classificação de Koppen.

No primeiro e segundo experimentos foram utilizadas as espécies de cobertura de solo aveia preta (*Avena strigosa*) e mucuna preta (*Stilozobium aterrimum*), respectivamente, antecedendo a cultura do milho. A aveia preta foi implantada em maio de 2012 e a mucuna preta em outubro do mesmo ano. Quando atingiram o estágio de florescimento, as plantas foram trituradas com triturador do tipo "triton".

O delineamento utilizado foi de blocos ao acaso, em parcelas subdivididas, com quatro repetições. Nas parcelas principais foram casualizados quatro níveis de palha de aveia preta (0, 3037, 6075 e 12150 kg ha⁻¹) ou mucuna preta (0, 1387, 2775 e 5550 kg ha⁻¹) depositada na superfície do solo. Essas quantidades correspondem a 0, 0,75, 1,5 e 3 vezes a quantidade de palha das partes aéreas das espécies originalmente produzidas na área do experimento, que foi de 4050 kg ha⁻¹ (aveia preta) e 1850 kg ha⁻¹ (mucuna preta). As quantidades de palha nas parcelas foram obtidas pela mobilização da palha originalmente produzida na superfície do solo, para dentro ou para fora das parcelas, respectivamente, para obtenção de níveis superiores ou inferiores ao originalmente produzido. Nas subparcelas foram casualizadas quatro doses do herbicida atrazina (0, 2100, 4200 e 8400 g i.a. ha⁻¹).

Cada experimento foi constituído de 64 subparcelas de 4,2 x 4,5 m totalizando 1209 m². As subparcelas foram constituídas de seis linhas de milho, espaçadas entre si de 0,70m e com 4,5m de comprimento cada uma. Foram desprezados 0,5m das extremidades de cada subparcela, totalizando 14,8 m² de área útil. O híbrido simples de milho (Pioneer 32R48H) foi semeado na segunda quinzena de setembro de 2012 no experimento com aveia e em fevereiro de 2013 no experimento com mucuna. Utilizou-se semeadora de precisão, visando densidade de 67.000 plantas ha⁻¹ de

milho. Para a adubação da área foram utilizados 24-60-60 kg ha⁻¹ de N-P₂O₅-K₂O, respectivamente, através da formulação 8-20-20, de acordo com as necessidades da cultura. Para a adubação de cobertura se utilizou 130 kg ha⁻¹ de N, na forma de uréia, aplicado na linha de semeadura do milho, divididos em duas frações, nos estádios entre V₂e V₃ e entre V₁₅ e R₁ da escala proposta por RITCHIE; HANWAY; BENSON (1993).

A atrazina foi aplicada em pós-emergência precoce, aproximadamente 25 dias após a semeadura da cultura de milho, quando as espécies daninhas estavam no estágio de 2 a 4 folhas verdadeiras completamente expandidas. A atrazina foi aspergida ao solo úmido com pulverizador costal pressurizado com CO₂, mantido à pressão constante e com bicos tipo leque 110.02, distanciados entre si em 0,50 m em uma barra de 2,5 m de largura, totalizando volume de calda de 200 L ha⁻¹.

Para a análise da persistência do herbicida, foi realizada coleta de amostras de solo, em cada uma das subparcelas, aos 0, 4, 8, 12, 19, 33 e 49 dias após a aplicação (DAA) na área com palha de aveia preta e aos 0, 5, 9, 23, 34 e 46 DAA na área com palha de mucuna preta. As amostras de solo foram coletadas nos primeiros 5,0 cm do perfil do solo, acondicionadas em copos plásticos com capacidade de 300 cm³, e logo armazenadas à -5 °C. Posteriormente, foram descongeladas para realização de bioensaio em casa de vegetação, utilizando a espécie-alvo aveia preta. Três sementes de aveia preta pré-germinadas foram semeadas em vasos com capacidade de 300 cm³. O desenvolvimento das plantas ocorreu em câmara de crescimento. Neste bioensaio, foram avaliadas a fitotoxicidade e altura.

A biodisponibilidade do herbicida no solo, em cada subparcelas e DAA, foi determinada através de curva de calibração (MARCHESAN, 2011), em que plantas de aveia preta foram semeadas no solo oriundo do local do experimento (solo coletado antes da implantação) aspergido com 0, 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1200 g i.a. ha⁻¹ de atrazina, quatro repetições. Foi ajustado o modelo de regressão linear “Y = a + bC” em que, Y é a altura relativa das plantas de aveia e C é a dose do herbicida. A expressão “C = (Y-a)/b” é a biodisponibilidade do herbicida, em unidades de altura relativa das plantas de aveia ou fitotoxicidade relativa, determinadas para cada subparcelas e DAA.

Para cada subparcela, a persistência de atrazina no solo foi determinada mediante o ajuste do modelo bifásico (GUSTAFSON; HOLDEN, 1990).

$$C = C_0(1+\beta t)^{-\alpha} \quad \text{Equação 1}$$

em que C é a biodisponibilidade do herbicida no solo (% da dose aplicada), Co é a quantidade inicial aplicada (%), t é o tempo (dias), β e α são os parâmetros do modelo. Os parâmetros foram estimados com auxílio do aplicativo TableCurve™ 2D.

A meia-vida foi estimada pela expressão:

$$TD_{50} = (2^{1/\alpha} - 1) / \beta \quad \text{Equação 2}$$

e refere-se ao valor de tempo (t dias) em que Co fica reduzida pela metade. Co é o valor máximo (estimado) se a dissipação iniciar no tempo t=0. O que não ocorreu em parte das subparcelas, devido à interceptação do herbicida pela palha. Nestes casos, uma modificação foi necessária. Inicialmente, o modelo $C = Co(1 + \beta t^*)^{-\alpha}$ foi ajustado com os dados a partir do tempo (DAA = t*) em que C foi máximo (determinação visual). Considera-se a hipótese de que o produto foi carregado da palha para o solo em t* dias após a aplicação. Assim, a expressão TD_{50} foi ajustada em função dos diferentes tempos iniciais (t*) ou seja:

$$TD^*_{50} = (\exp(-\ln(C)/\alpha) - 1) / \beta \quad \text{Equação 3}$$

em que $C = (1/2)(1 + \beta t^*)^{-\alpha}$ é a metade da concentração máxima no tempo t*, cuja função:

$$Y = Co(1 + \beta t^*)^{-\alpha} \quad \text{Equação 4}$$

foi ajustada a partir do tempo t* com máxima concentração de produto ativo no solo.

Os valores de “meia-vida” foram submetidos à análise de variância e teste F, com o auxílio do programa Winstat. Os softwares R e SigmaPlot 11.0 foram utilizados para a realização das análises estatística e construção das figuras, respectivamente.

5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimento com aveia

A precipitação pluvial entre o período de aplicação do herbicida e o último dia de coleta (49 dias após a aplicação - DAA) foi de 282 mm (Figura 6). No período até 10 DAA da atrazina ocorreu precipitação de 153 mm, ou seja, 54% da precipitação que ocorreu durante todo o período experimental. A partir de 10 DAA até a última coleta de solo, efetuada 49 DAA, as chuvas foram melhor distribuídas e as temperaturas mínima e máxima mantiveram-se entre 17-20 e 30-35 °C.

Para a altura de planta de aveia no bioteste, expresso como fração da testemunha, houve interação tríplice entre os fatores quantidade de palha, dose de

herbicida e período de coleta (dias após a aplicação). Houve redução mais expressiva no desenvolvimento das plantas até 12 DAA devido à ação da atrazina (Figura 7).

Após 19 DAA, o desenvolvimento de plantas foi pouco afetado pela presença do herbicida. Atrazina (2100 g ha^{-1}) foi o tratamento que menos influenciou o desenvolvimento das plantas, comparativamente às demais doses utilizadas, em todos os períodos (Figura 7).

As quantidades de palha influenciaram distintamente a altura da planta da espécie alvo no bioensaio. A aplicação de atrazina em ausência de palha na superfície do solo resultou na redução mais expressiva da altura, o que significa maior atividade do herbicida no solo, em comparação à atrazina com diferentes níveis de palha na superfície. No dia da aplicação, quanto maior o nível de palha, maior o desenvolvimento das plantas alvo.

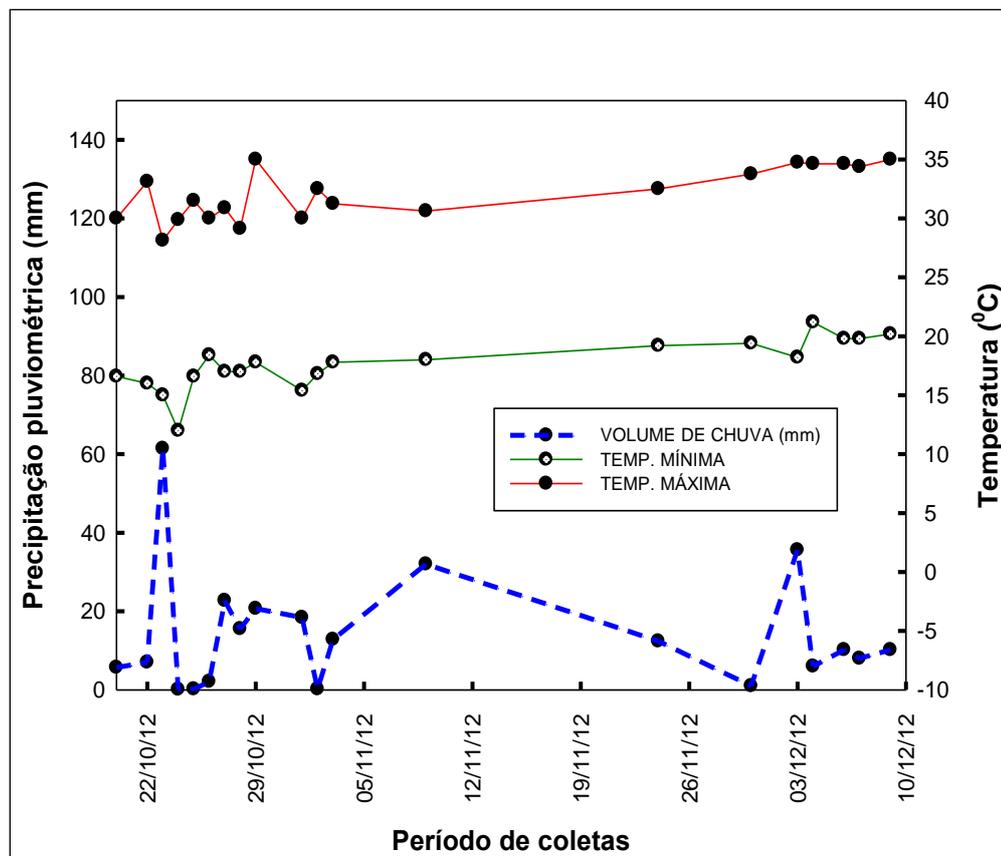


Figura 6 – Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas do solo para avaliação da persistência do herbicida. Pato Branco, 2014.

A utilização de 6.065 e 12.150 kg ha⁻¹ de palha na superfície resultou em menor redução da altura de plantas alvo logo após a aplicação, porém entre o 5º e 15º DAA foi detectada redução da altura, pelo aumento da presença do herbicida nesse período (Figura 7).

Os dados de toxicidade às plantas de aveia corroboram os de altura, pois a ausência de palha na superfície do solo proporcionou injúria às plantas alvo entre 70 e 60% nas três primeiras coletas, sendo a diferença muito expressiva se comparada a toxicidade de apenas 19 e 40%, resultante da quantidade de 12.150 kg ha⁻¹ de palha na superfície do solo.

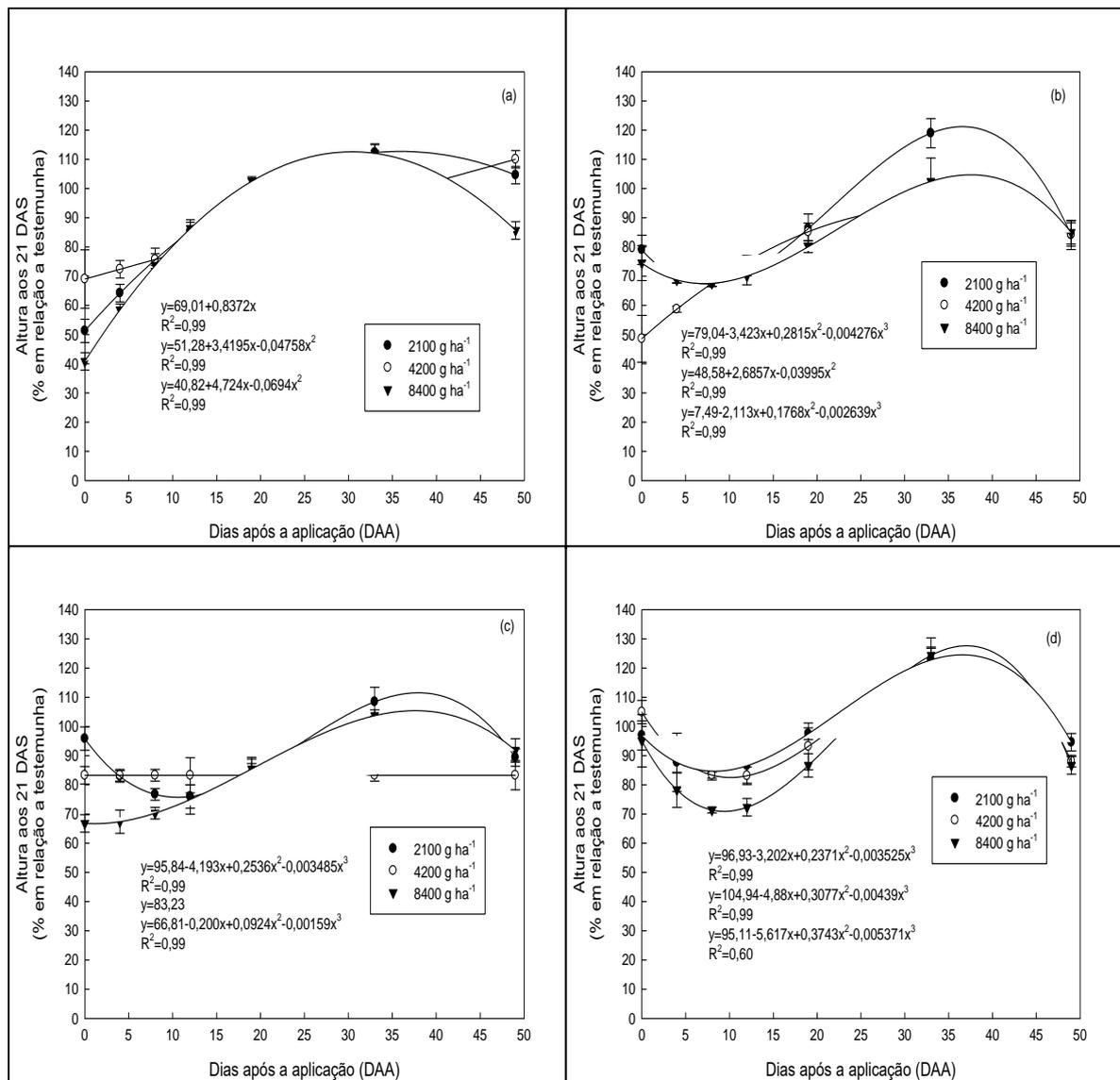


Figura 7 – Altura (% em relação à testemunha) da aveia preta aos 21 dias após a semeadura (DAS), em função das quantidades de palha utilizada de 0 kg ha⁻¹ (a), 3037 kg ha⁻¹ (b), 6067 kg ha⁻¹ (c), 12150 kg ha⁻¹ (d) e dos níveis de atrazina. Pato Branco, 2014.

A partir de 12 DAA não foram detectadas diferenças entre as quantidades de palha utilizadas. A maior quantidade de palha (12.150 kg ha⁻¹) resultou em menor fitotoxicidade até 12 DAA, mesmo após 153 mm de chuva. Isto provavelmente ocorreu pelo fato de que parte da atrazina ainda estava retida sobre a palha de aveia nos quatro primeiros períodos de coleta, situação modificada após 12 DAA.

Os resultados de determinação de altura e fitotoxicidade refletem o impedimento da passagem da atrazina nos maiores níveis de palha de aveia preta em período logo após a aplicação. Porém, os resultados do presente experimento indicam que a interceptação do herbicida pela palha não foi definitiva, pois houve dessorção do mesmo da palha para o solo, após a precipitação. Restos culturais presentes na superfície do solo podem interceptar quantidade considerável do herbicida (NUNES; VIDAL, 2008; CHAUHAN, 2012). O uso de cobertura de palha de aveia preta pode interceptar 85% da atrazina aplicada, mas apenas 20 mm de chuva foram suficientes para carrear o herbicida ao solo, reduzindo o desenvolvimento das plantas alvo (FORNAROLLI et al., 1998).

Com o decorrer do tempo da aplicação da atrazina, a altura das plantas aumentou (Figura 7) e a fitotoxicidade decresceu (Figura 8), em função do decréscimo da concentração do herbicida no solo, o que confirma a adequação da utilização da espécie aveia preta nos bioensaios com atrazina. A persistência de atrazina nas formulações comercial e xerogel foi avaliada através de bioensaios com aveia preta (TREZZI et al., 2013) e rabanete (BARBOSA, 2013) e, em ambos os trabalhos, a atrazina foi mais persistente até os 15 DAA.

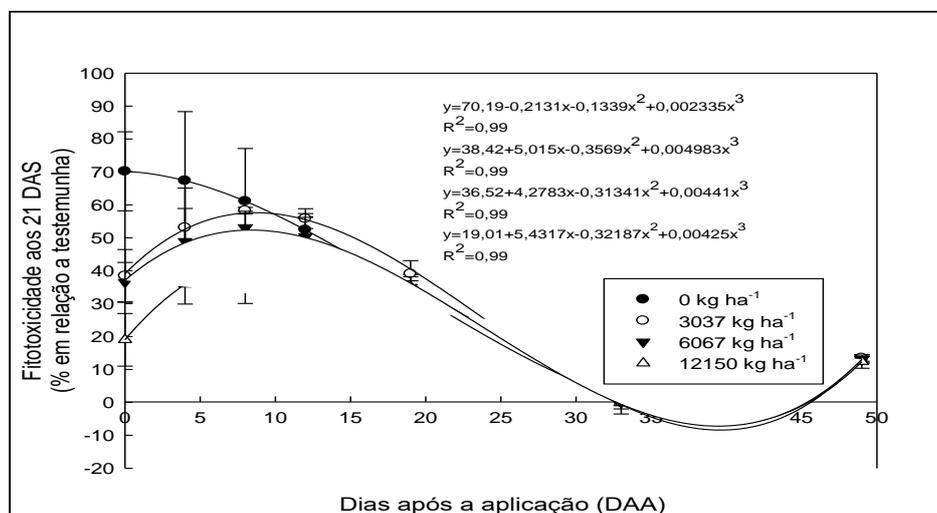


Figura 8– Fitotoxicidade relativa de atrazina sobre aveia preta aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.

A utilização de diferentes espécies de plantas bioindicadoras, como aveia preta, ervilhaca, centeio e nabo, é uma prática comum em ensaios para se avaliar a persistência, tendo sido empregada para avaliar herbicidas de diferentes mecanismos de ação (YU et al., 2015).

Experimento com mucuna preta

No período experimental da mucuna preta, a precipitação pluvial, no local do experimento, entre o período de aplicação do herbicida até o último dia de amostragem do solo (46 DAA) foi de 422 mm (Figura 9). Até 9 DAA da atrazina a precipitação foi de apenas 17 mm, ou seja, cerca de 4% da precipitação total do período, o que provavelmente não possibilitou o carreamento do herbicida retido na palha para o solo. A partir do 10 DAA até a última coleta realizado aos 46 DAA, as chuvas foram melhor distribuídas, e o volume de chuvas aumentou se comparados ao experimento utilizando aveia, contudo a temperatura variou entre 13 e 29 °C.

Para as variáveis altura e fitotoxicidade relativa a testemunha a análise estatística revelou interação tríplice entre os fatores quantidade de palha, dose de herbicida e DAA (Figura 10 e 11).

As diferenças de altura da planta alvo, em resposta aos distintos níveis de palha de mucuna preta foram menores (Figura 10), comparativamente ao experimento com aveia preta. O tratamento de atrazina com ausência de palha na superfície do solo também apresentou maior efeito redutor da altura (15 a 40%) em período logo após a aplicação do herbicida, em comparação aos tratamentos com deposição de 1385 a 5550 kg ha⁻¹ de palha na superfície do solo, em que a redução da altura variou entre 0 e 20% (Figura 10). A ausência de palha e a utilização de alta concentração de atrazina (8400 g ha⁻¹) proporcionou a maior redução no desenvolvimento sobre as plantas bioindicadoras (40%).

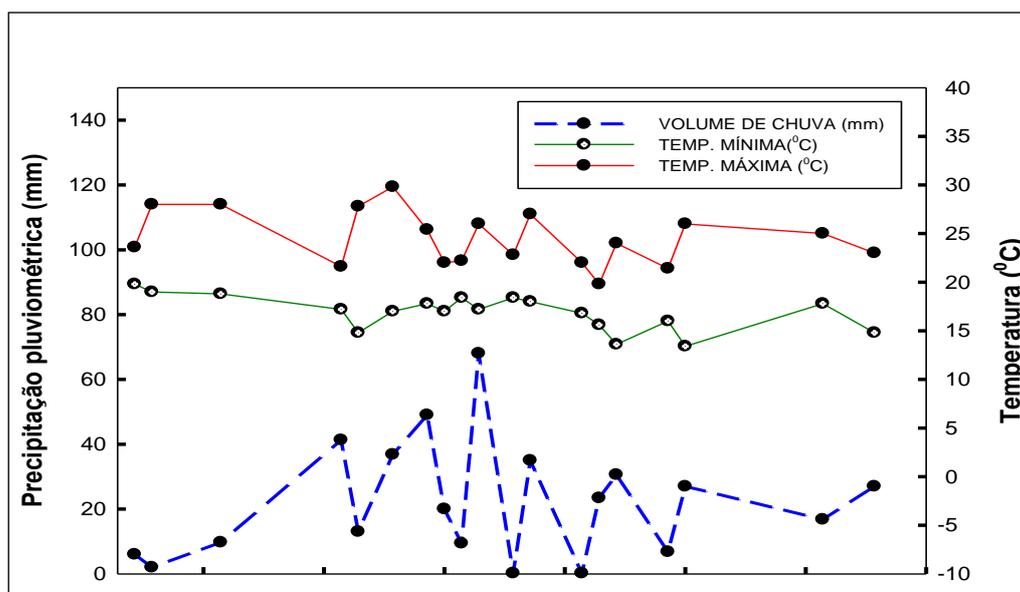


Figura 9 – Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas das amostras do solo para avaliação de persistência do herbicida. Pato Branco, 2014.

Nos níveis mais elevados de palha sobre o solo (2775 e 5550 kg ha⁻¹), a menor dose de atrazina (2100 g ia ha⁻¹) perdeu rapidamente a sua ação sobre as

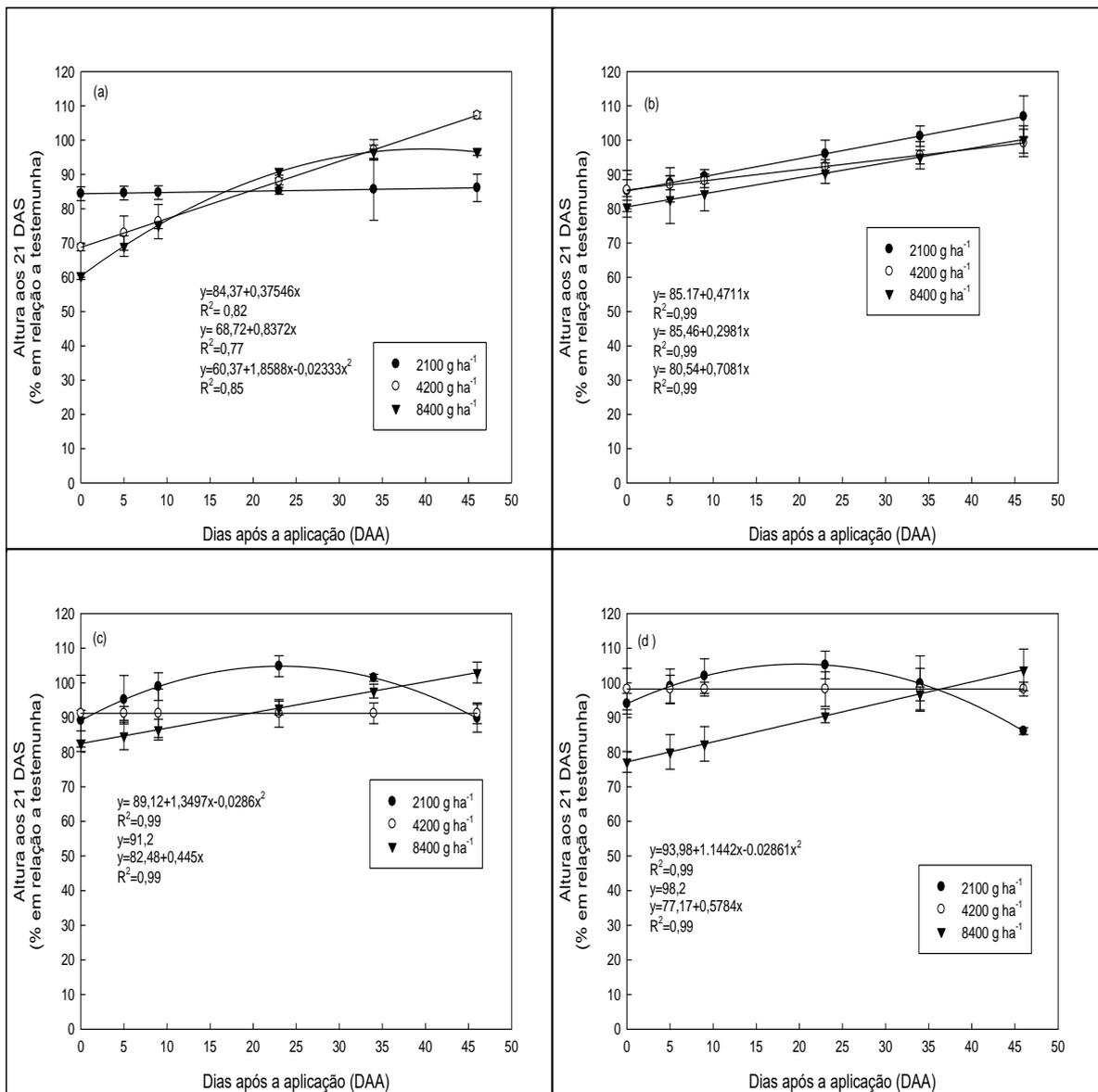


Figura 10 – Altura (% em relação à testemunha) da mucuna preta, em função da quantidade de palha utilizada 0 kg ha⁻¹ (a), 1387 kg ha⁻¹ (b), 2775 kg ha⁻¹ (c), 5550 kg ha⁻¹ (d) aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.

plantas alvo, não sendo observado efeito inibitório significativo aos 5 a 10 DAA (Figura 10 c e d), resultado que contrasta com o comportamento de atrazina aplicada sobre a palha da aveia preta.

Os resultados de fitotoxicidade (Figura 11) às plantas alvo corroboram os de altura. A maior concentração de atrazina ocasionou maior toxicidade às plantas alvo e esta foi mais pronunciada nos tratamentos com ausência de palha e 1387 Kg ha⁻¹. Também, assim como fora constatado na avaliação da altura, a maior quantidade de

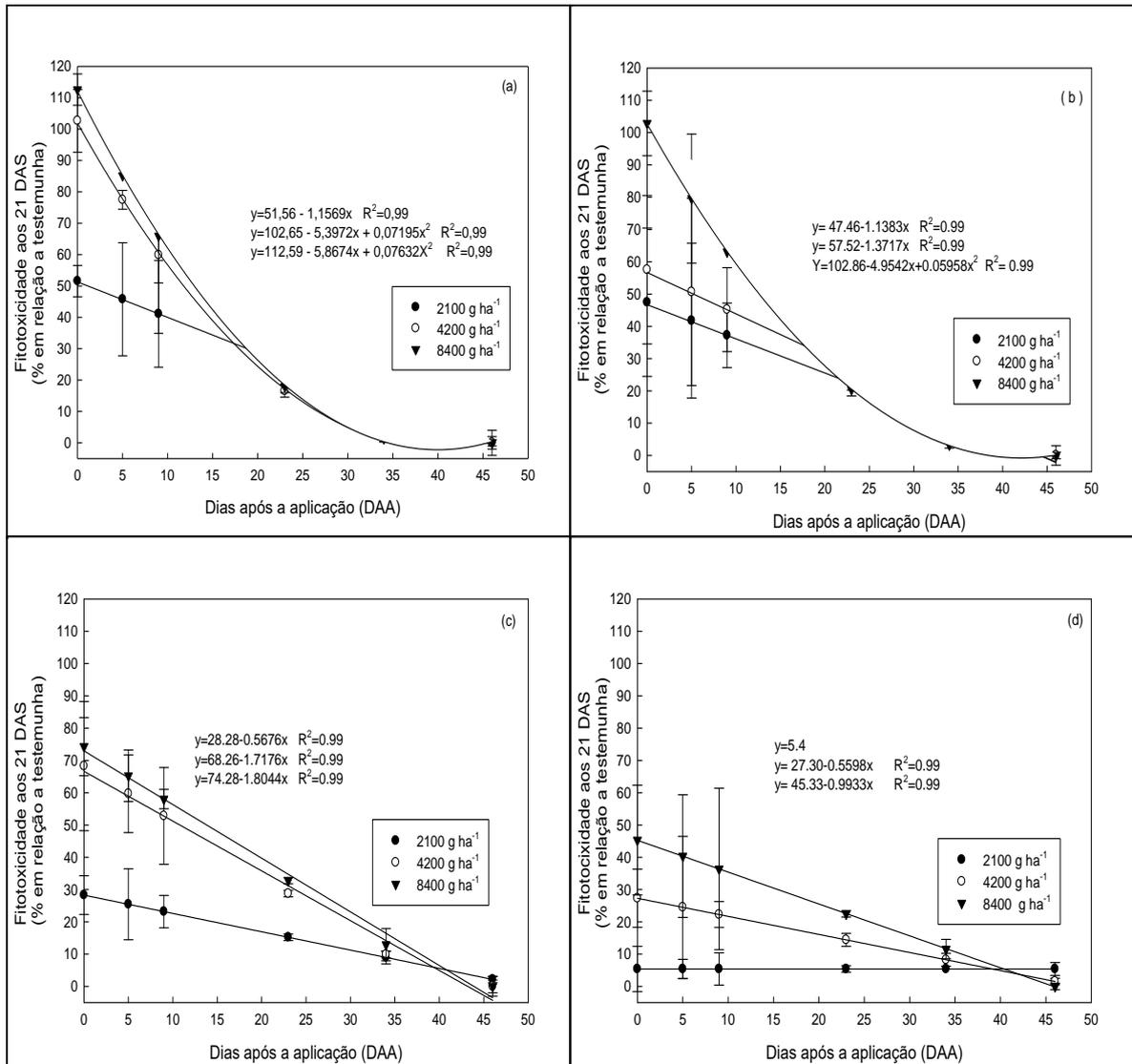


Figura 11- Fitotoxicidade (% em relação à testemunha) mucuna preta, em função da quantidade de palha utilizada: 0 kg ha⁻¹ (a), 1387 kg ha⁻¹ (b), 2775 kg ha⁻¹ (c) e 5550 kg ha⁻¹ (d), aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.

palha resultou em menor fitotoxicidade, mesmo após um volume expressivo de chuva.

Não está clara a causa da baixa atividade de atrazina sob níveis elevados de palha de mucuna preta sobre o solo. Hipotetiza-se que a baixa precipitação nos períodos iniciais após a aplicação do herbicida tenha favorecido o processo de adsorção da atrazina à palha da mucuna preta.

A adsorção de herbicidas à palha depositada na superfície do solo pode ser de grande magnitude, atingindo, algumas vezes, valores superiores à adsorção ao solo (DAO, 1995). A proporção de herbicida retido na palha que passa ao solo dependerá de vários fatores, tais como a intensidade da precipitação e o intervalo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência desta, bem como as características físico-químicas do herbicida e da composição da palha depositada na superfície do solo (LOWDER; WEBER, 1979; BANKS; ROBINSON, 1986; DAO, 1995; NUNES; VIDAL, 2008).

Portanto, outra hipótese seria a influência da composição dos tecidos da mucuna preta, que pode ser dinâmica ao longo do processo de decomposição. A palha da mucuna preta apresenta maior velocidade de decomposição do que a de espécies poáceas, o que provocaria modificações rápidas na composição da palha dessa espécie, com alterações na constituição química dos tecidos, que podem interferir na capacidade de adsorção dos herbicidas. O aumento da adsorção na cobertura morta em deterioração pode estar associado ao enriquecimento de lignina. Quando a afinidade do herbicida pela palha for fraca, ele pode ser removido pela água até o solo (DAO, 1991), o que não ocorrerá caso a afinidade seja forte.

Apenas 52% e 32% da atrazina aplicada sobre resíduos vegetais secos envelhecidos ou resíduos frescos recém-cortados, respectivamente, atingiu o solo (SIGUA et al., 1993). A aplicação de atrazina sobre palha de cobertura fresca é capaz de reduzir em 39% a sua lixiviação, comparativamente à palha de cobertura seca, após irrigação de 9,0 mm h⁻¹. Os mecanismos responsáveis por essa redução na remoção do herbicida em resíduos frescos podem estar associados à sua maior hidrofobicidade (CORREIA et al., 2007). A adsorção de herbicidas hidrofóbicos como atrazina sobre tecidos de carbono ativado aumenta quando esses tecidos sofrem tratamento térmico para aumentar as superfícies de natureza hidrofóbica (LUMPUR et al., 2015).

A quantidade de palha depositada sobre a área também exerce influência na dinâmica do herbicida aplicado. A interceptação dos herbicidas aplicados sobre cobertura vegetal podem variar de 15 a 95%, dependendo da quantidade, do tipo e do grau de sua decomposição (BANKS; ROBINSON, 1982; SORENSON et al., 1991; SELIM; ZHOU; ZHU, 2003; MA; SELIM, 2005). No entanto, no presente experimento, as quantidades de palha de aveia preta depositadas na superfície do solo foram superiores às de mucuna preta, o que respalda a hipótese de que a composição das mesmas esteja exercendo maior influência.

O uso de implementos e/ou a ação do tempo provocam a fragmentação da palha, resultando em maior adsorção de herbicidas aplicados sobre a palha devido ao aumento na sua superfície de contato. A absorção física ou o aprisionamento das moléculas do herbicida dentro de estruturas da parede celular, como as microfibrilas de celulose embebidas na matriz de lignina-hemicelulose, também pode favorecer o aumento na capacidade de adsorção (DAO, 1991, REDDY; LOCKE; GASTON, 1997).

A interceptação do herbicida atrazina é maior quando aplicado sobre cobertura de aveia-preta (*Avena strigosa*) do que em solo sem cobertura morta, pois parte do produto é retido pela palha, a retenção pode chegar até 85% do produto aplicado (FORNAROLLI et al., 1998; LOWDER; WEBER, 1982), enquanto que em aplicações sobre a cobertura de centeio, a retenção pode chegar a 70% (BAUMAN; ROSS, 1983). A quantidade de palha de aveia utilizada tem influência direta sobre o volume que atinge o solo, por exemplo, o uso de 6.000 kg ha⁻¹ de palha retém 85% do herbicida aplicado, quantidade que reduz a medida que a quantidade de palha depositada sobre o solo diminui (COSTA et al., 2004). O uso de outras palhas de coberturas, como a palha de cana-de-açúcar (ROSSI et al., 2013; VELINI et al., 2004; VELINI; NEGRISOLI, 2000) e outros herbicidas como o metribuzin (BANKS; ROBINSON, 1982), oryzalin (BANKS; ROBINSON, 1984), alachlor, metolachlor (BANKS; ROBINSON, 1986) e trifluralin (RODRIGUES et al., 1998) também interferem na quantidade de herbicidas que atingem o solo.

Não se deve descartar a hipótese dos herbicidas deissorver com o tempo e manterem o controle de plantas daninhas por maior tempo.

Por outro lado, devido à contaminação do ambiente pelo uso abusivo de herbicidas, conseqüentemente de águas superficiais e subterrâneas (PESSOA et al., 2003; AQUINO et al., 2009), o uso de formas alternativas de controle de plantas daninhas poderia minimizar estes efeitos. A redução dos níveis de atrazina utilizados

é respaldada com dados da literatura que afirmam que a utilização de espécies de cobertura do solo pode suprimir o desenvolvimento de plantas daninhas (THEISEN; VIDAL; FLECK, 2000; TREZZI; VIDAL, 2004; TREZZI et al., 2006; MONQUERO et al., 2009).

Curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas a partir de oito concentrações de atrazina. Curvas de calibração foram obtidas a partir de bioensaios com plantas de aveia preta, por meio da avaliação da altura e fitotoxicidade às plantas aos 21 após a semeadura (DAS). Para a altura relativa de planta e fitotoxicidade relativa, foram ajustadas as equações lineares, respectivamente.

$$y = 11,099 + 0,018x (R^2 = 0,75) \quad \text{Equação 1.}$$

$$y = 8,201 + 0,066x (R^2 = 0,94) \quad \text{Equação 2.}$$

Assim, a transformação dos valores relativos de altura e fitotoxicidade em bioindicadores da concentração do herbicida (C) é $(ER-11,099)/0,018$ para altura relativa e $(FR - 8,201)/0,066$ para fitotoxicidade relativa.

Meia-vida experimento aveia preta

Para a variável meia-vida, houve significância apenas para a altura (Figura 12), não sendo constatada significância para fitotoxicidade. A meia-vida do herbicida atrazina, considerando a altura das plantas, bioindicadoras aos 21 DAS, variou entre 7 e 14 dias. Foi detectada interação entre nível de palha sobre o solo e dose de atrazina. Para a dose intermediária de atrazina, foram constatadas diferenças menores de meia vida, do que para as doses mais baixa e superior (Figura 12). Aos 21 DAS, a combinação de 3037 kg ha⁻¹ de palha de aveia sobre o solo com dose inferior ou superior de atrazina resultaram nos maiores valores de meia-vida de atrazina. A meia-vida do herbicida nas duas maiores quantidades de palha, de 9 dias, não expressam grande diferença entre si.

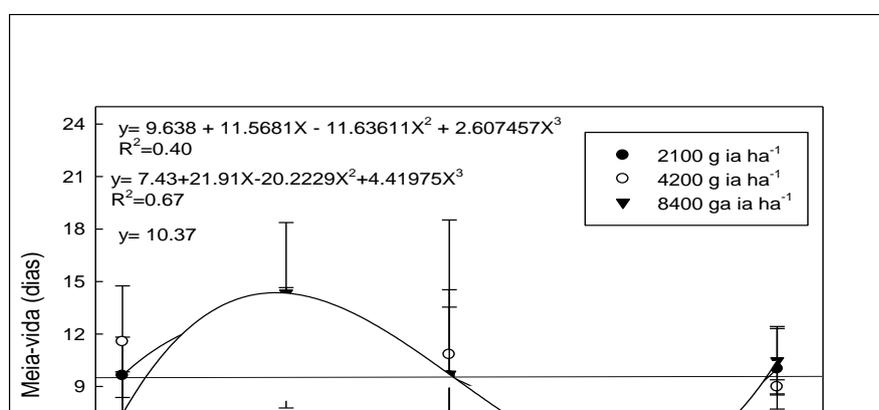


Figura 12. Meia-vida (TD_{50}) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de aveia preta, em função da avaliação de altura aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.

A meia-vida observada partir da avaliação da fitotoxicidade não apresentou diferença estatística significativa para as variáveis palha e dose, mas os resultados apontam que a meia-vida não difere dos resultados obtidos a partir da altura, entre 10 e 14 dias (Tabela 2).

Tabela 2. Meia-vida (TD_{50}) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de aveia preta, em função da avaliação de fitotoxicidade aos 21 DAS. Pato Branco, 2014.

Quantidade de palha ($kg\ ha^{-1}$)	Fitotoxicidade	Atrazina ($g\ i.a\ ha^{-1}$)	Fitotoxicidade
0	11,77 a	2100	12,64 a
3037	12,78 a	4200	12,03 a
6067	11,98 a	8400	12,19 a
12150	12,91 a	-	-

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de t a 5% de probabilidade.

Meia-vida experimento mucuna

Para o experimento com palha de mucuna, a análise da variância constatou efeito significativo para a altura e fitotoxicidade.

Para a variável altura não foi ajustada função significativa, por isso as médias originais de meia-vida são apresentadas na Tabela 3. Os valores de meia-vida a partir da altura variaram entre 7,4 e 14,3. Para esta variável, pequenas diferenças foram constatadas entre doses de atrazina, embora a menor quantidade de palha de mucuna preta sobre a superfície tenha resultado em meia-vida superior (Tabela 3).

A meia-vida de atrazina, considerando a fitotoxicidade de plantas bioindicadoras aos 21 DAS, variou entre 5 e 13 dias (Figura 13). Na dose mais baixa de atrazina ($2100 \text{ g ia ha}^{-1}$), com o aumento dos níveis de palha observa-se a redução da meia vida do herbicida. O uso da maior concentração de atrazina ($8400 \text{ g ia ha}^{-1}$), quando associado a qualquer quantidade de palha, apresenta meia-vida superior às demais concentrações.

A variável fitotoxicidade aos 21 DAS detectou mais adequadamente as diferenças entre doses e níveis de palha. A combinação da dose mais elevada de atrazina com 2775 kg ha^{-1} de palha de mucuna na superfície resultaram na meia-vida mais elevada, de 13 dias.

A quantidade de palha de 1387 kg ha^{-1} proporcionou meia-vida de 9 a 12 dias. Na ausência de palha a meia-vida foi similar, entre 9 e 13 dias dependendo da concentração de atrazina utilizada (Figura 13).

De uma forma geral, é possível afirmar que a deposição de quantidades maiores de palha de aveia preta ou mucuna preta sobre a superfície do solo, resultam em redução da meia-vida do herbicida atrazina, comparado a níveis baixos de palha sobre a superfície do solo. Todavia, o uso de palha de cobertura pode ser uma alternativa que auxilia na manutenção do controle de plantas daninhas, elevando o período de controle.

Tabela 3. Médias da meia-vida (TD_{50}^*) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura morta de mucuna-preta, a partir da avaliação da altura de plantas aos 21 dias após a semeadura (DAS) em bioensaio com aveia-preta. Pato Branco, 2014.

Palha (kg ha^{-1})	Dose (g i. a ha^{-1})			Média
	2100	4200	8400	
0	9,6 a	11,6 a	7,4 a	9,5
1387	12,9 a	10,1 a	14,3 a	12,4
2775	9,61 a	10,8 a	9,7 a	10,0
5550	10,0 a	9,0 a	10,5 a	9,8
Média	10,5	10,4	10,5	

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de t a 5% de probabilidade.

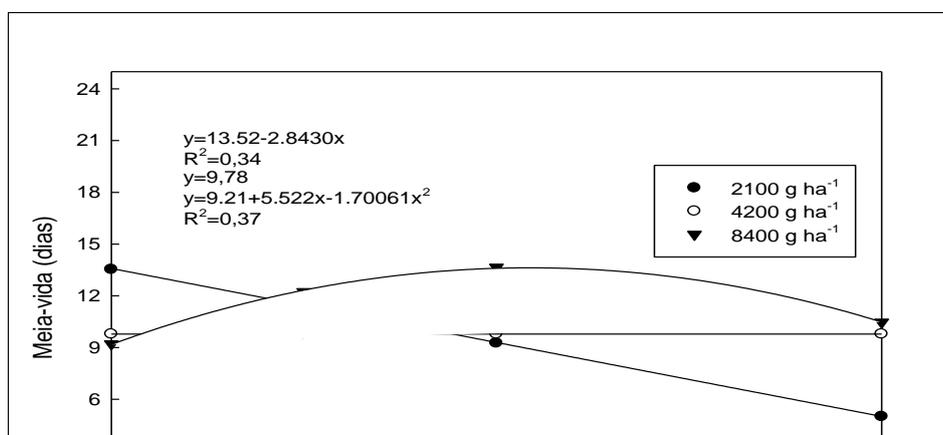


Figura 13. Meia-vida (TD_{50}^*) do herbicida atrazina aplicado sobre diferentes quantidades de cobertura de mucuna, em função da avaliação fitotoxicidade aos 21 dias após a semeadura (DAS). Pato Branco, 2014.

Vários fatores influenciam a meia-vida do herbicida, como a profundidade, teor de umidade, temperatura, pH e teores de N e C do solo, histórico de aplicação de herbicidas e adaptação da microbiota (MILLER; WOLLUN; WEBER, 1997; KRUGER et al., 1993; DINELLI et al., 2000; MUELLER; STECKEL; RADOSEVICH, 2010; ABDELHAFID; HOUOT; BARRIUSO, 2000; SHANER; HENRY, 2007), por isso, são encontrados na literatura valores de meia-vida contrastantes.

Os dados estão de acordo com os apresentados por WANG et al.(1995), que relatam meia-vida de 14 dias para a atrazina em solo com pH de 6,5, em condições subtropicais. Degradação acelerada de atrazina ocorre em solos com histórico de aplicação anterior do herbicida, resultando em degradação mais rápida e meia-vida entre 3 e 8 dias(SHANER; HENRY, 2007; MUELLER; STECKEL; RADOSEVICH, 2010), podendo levar a degradação completa do herbicida em apenas 20 dias. Estudo avaliando duas formulações de atrazina aplicada a um Latossolo detectou meia-vida entre 18 e 21 dias, mais elevada do que no presente estudo (TREZZI et al., 2013). Os dados do presente experimento são muito contrastantes em relação a outros dois estudos. Em um Latossolo no estado do Rio Grande do Sul, Brasil, os valores de meia-vida variaram de 50 a 64 dias (KLEINSHMITT, 2003).Em solo Gley húmico, em São Paulo, a meia-vida variou entre 54 e 56 dias(NAKAGAWA et al., 1995).

Ambientes quentes e úmidos promovem a degradação da atrazina, de forma que valores de meia-vida muito baixa indicam que ocorre degradação acelerada (HUOUT et al., 2000; SHANER; HENRY, 2007). Em contraste, meia-vida mais elevada, de 18 dias, pode ocorrer devido ao pH mais elevado (8,70), o qual pode afetar a taxa de hidrólise, além de influenciar os processos de sorção/dessorção da atrazina (TANDON; SINGH, 2015). Também, clima frio e baixa umidade retardam a

degradação da atrazina. Solos com baixo teor de matéria orgânica e baixo teor de argila também resultam em lenta degradação da atrazina (TANDON; SINGH, 2015).

5.4 - CONCLUSÕES

- Quantidades elevadas de palha de aveia preta impedem a passagem de atrazina até o solo. A influência do nível de palha sobre a disponibilidade do herbicida no solo é detectada até 12 dias após a aplicação, não sendo detectadas diferenças após esse período

- A meia-vida da atrazina aplicada sobre a palha de aveia variou de 7 a 14 dias após a aplicação, enquanto que a meia-vida da atrazina aplicada sobre a palha de mucuna varia de 5 a 14 dias após a aplicação.

- Em doses menores de atrazina e quantidades maiores de palha de mucuna preta o efeito sobre as plantas bioindicadoras é bastante reduzido, em comparação a doses maiores e menores níveis de palha sobre o solo.

- Elevadas quantidades de palha de mucuna, reduzem a meia-vida do herbicida atrazina.

6 LIXIVIAÇÃO DE ATRAZINA APLICADA SOBRE DIFERENTES NÍVEIS DE PALHA DE AVEIA PRETA E MUCUNA PRETA

6.1 INTRODUÇÃO

O processo de modernização da agricultura tem contribuído com o aumento da produtividade dos cultivos, no entanto, o uso excessivo de agroquímicos tem impactado negativamente o meio ambiente, por exemplo, contaminando aquíferos que são fonte de água para o consumo humano. Por isso, a importância do estudo do potencial de contaminação do ambiente, com o intuito de buscar alternativas de mitiguem os danos provocados ao meio ambiente.

O uso de espécies de cobertura do solo é determinante para o sucesso do sistema de plantio direto. Para isso, estão disponíveis no mercado várias espécies com distintas características, como estação de crescimento, ciclo biológico, composição dos tecidos, entre outros, que se adaptam às necessidades do produtor. O principal benefício do uso de espécies de cobertura é a proteção do solo, a melhoria de suas características físicas, químicas e biológicas (KAEFER et al., 2012) e o controle de espécies daninhas (MONQUERO et al., 2009). Hipotetiza-se que diferentes características das espécies de cobertura do solo podem interferir diretamente no destino dos herbicidas aplicados a campo.

A lixiviação ou percolação de herbicidas é o seu movimento descendente através da matriz do solo, com ou sem água. Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido em pequenas partículas (OLIVEIRA, 2001). No solo, a lixiviação é a principal forma de transporte das moléculas voláteis e solúveis em água. Essas moléculas acompanham o fluxo da água no perfil do solo. Quanto maior a intensidade da lixiviação, maior o risco da molécula orgânica alcançar zonas

subsuperficiais no perfil e, em alguns casos, atingir o lençol freático (FERRI et al., 2003; KLEINSCHMITT, 2007).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, no entanto, tem elevada mobilidade no solo e é um dos herbicidas mais frequentemente detectados em aquíferos (KRUTZ et al., 2005, LIN et al., 2008). Atrazina causa perturbações endócrinas que podem ter efeitos adversos na biota aquática, bem como em humanos (BELLINI et al., 2014). Devido as questões ambientais, o uso da atrazina foi proibido em vários países europeus, mas não em países da Ásia, África e Américas (BARBASH; RESEK, 1996; SCHWAB; SPLICHAL; BANKS, 2006).

A quantidade de atrazina lixiviável através do solo depende de vários fatores, dentre os quais o sistema de poros do solo, sua textura e da quantidade de matéria orgânica. Em solos bem estruturados, fluxos preferenciais aceleram o movimento da água e de atrazina (PRADO et al., 2014). Outro fator que influencia a quantidade de atrazina no solo é a sua degradação, que é dependente da biomassa microbiana do solo, que por sua vez, é afetada pelas práticas agronômicas (BOIVIN; CHERRIER; SCHIAVON, 2005).

Herbicidas aplicados após a semeadura do milho são amplamente interceptados pelos resíduos de culturas anteriores, variando de 15 - 95%, dependendo da dose, da cultura de cobertura (SORENSEN; SHEA; ROETH, 1991) e da formulação do produto (ALLETO et al., 2010). A retenção de atrazina pela palha de aveia foi próxima a 85%, independentemente da quantidade de palha sobre o solo (FORNAROLLI et al., 1998). A utilização da cultura da aveia como cobertura de solo pode reduzir em até 91% as perdas de atrazina (HALL; HARTWIG; HOFFMAN, 1983). Alguns herbicidas permanecem retidos na palha mesmo após a ocorrência de chuvas após a aplicação, entretanto, a atrazina é um herbicida facilmente lixiviado para o solo, quando ocorrem chuvas próximas ao período de aplicação.

A utilização de espécies de cobertura do solo que possuem características contrastantes quanto à velocidade de decomposição dos resíduos e capacidade de imobilização do nitrogênio do solo, como é o caso de espécies poáceas e fabáceas, proporciona resultados distintos de supressão de plantas daninhas ao longo do tempo (BALBINOT Jr et al., 2003). Isso resulta na busca de estratégias de manejo diferentes durante e após a implantação da cultura do milho (SILVA et al., 2006).

No Sul do Brasil, a aveia preta (*Avena strigosa*) é a espécie mais amplamente utilizada como cobertura no período outono/inverno. A mucuna preta (*Stylobium aterrimum* L.) é usada em pequena escala, pois é cultivada no período primavera/verão, em que há grande concorrência com espécies cultivadas produtoras de grãos (commodities), que fornecem resultados econômicos imediatos aos agricultores

Apesar da atenção que se têm dado sobre os problemas provocados pelos pesticidas, ainda são escassos os dados sobre o efeito que culturas de cobertura podem causar sobre o destino dos herbicidas. Este trabalho hipotetiza que níveis crescentes de palha sobre o solo apresentam capacidade de redução da lixiviação de atrazina no solo e que esse efeito ocorre independentemente da espécie de cobertura de solo/ época de cultivo (safra ou safrinha).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da densidade de palha de cobertura de aveia preta e mucuna preta na lixiviação de atrazina.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

Dois experimentos a campo foram implantados na Área Experimental da Universidade Tecnológica Federal do Campus Pato Branco – PR, localizada no município de Pato Branco (26°07'S e 52°41'W). O solo é classificado, segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (Embrapa, 2006), como um Latossolo Vermelho distroférrico. A composição do solo apresenta 55,7% argila, 3,0% areia, 41,3% silte e 49,59 gdm⁻³ matéria orgânica. O clima é subtropical úmido com verão quente (Cfa), de acordo com a classificação de Köppen. Foi realizado monitoramento diário da temperatura mínima e máxima, assim como o volume de chuva (Figura 14).

O primeiro e segundo experimento foram implantados a campo, utilizando-se as espécies de cobertura de solo aveia preta (*Avena strigosa*) e mucuna preta (*Stylobium aterrimum*), respectivamente, antecedendo a cultura do milho. A aveia preta foi implantada no mês de maio de 2012, enquanto a mucuna preta em outubro do mesmo ano. O plantio da aveia preta foi realizado utilizando-se de semeadora, o espaçamento utilizado foi 45 cm entre linhas com distribuição de 150 kg ha⁻¹ de semente. Para o plantio da mucuna preta foi realizado a marcação das linhas com o uso de semeadora, o espaçamento utilizado foi 45 cm entre linhas, o plantio foi realizado manualmente através de "matraca", com a distribuição de 80 kg ha⁻¹ de

semente, o plantio de ambas as espécies foi realizado sem a utilização de adubação, quando atingiram o estágio de florescimento, as plantas foram trituradas com triturador do tipo “triton”.

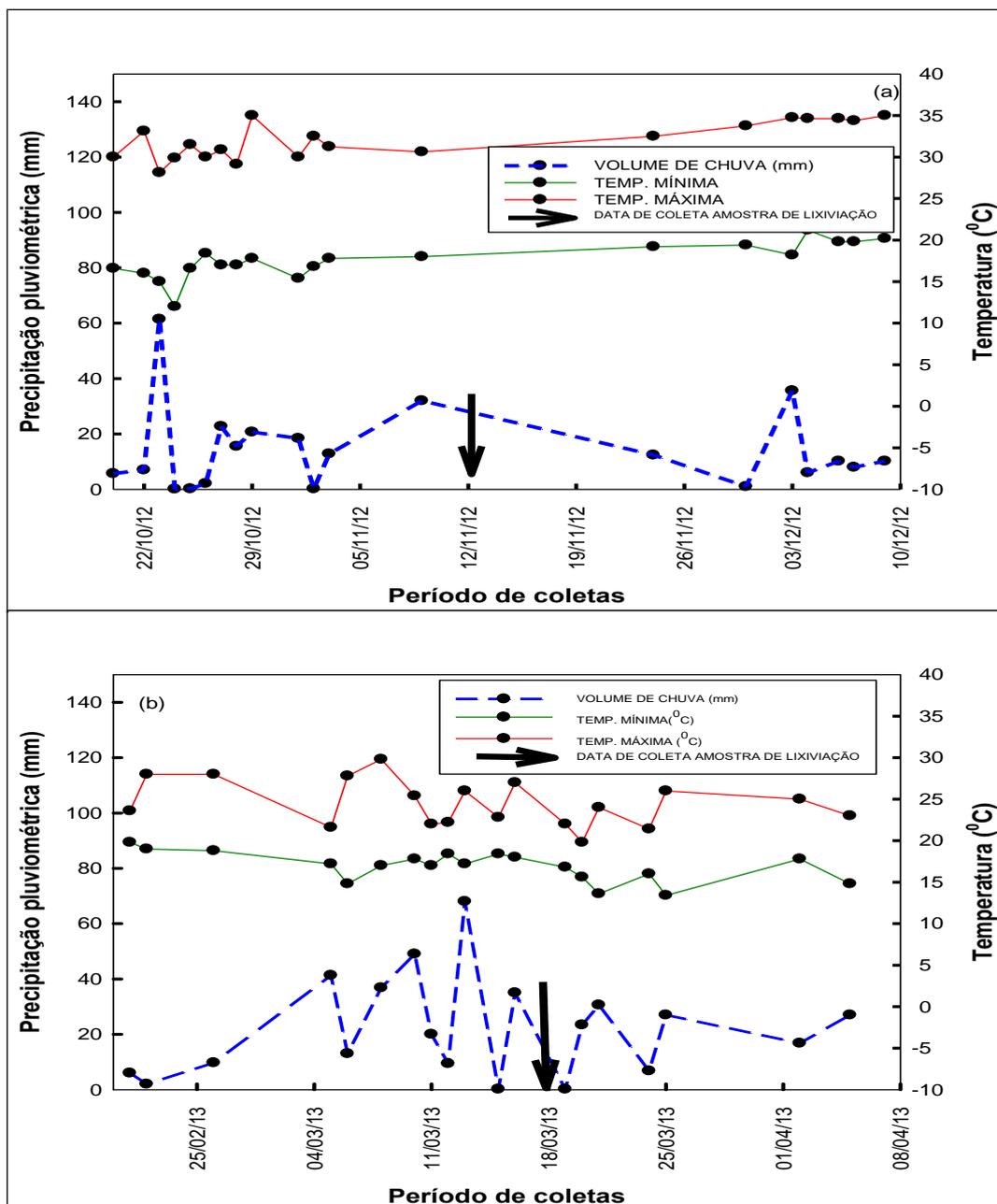


Figura 14 – Precipitação pluvial (mm), temperatura máxima e mínima durante o período de coletas das amostras do solo para avaliação de persistência do herbicida na safra (a) e safrinha (b).Pato Branco, 2014.

O delineamento utilizado foi de blocos ao acaso, em parcelas subdivididas, com quatro repetições. Nas parcelas principais foram casualizados quatro níveis de palha de aveia preta (0, 3037, 6075 e 12150 kg ha⁻¹) ou mucuna preta (0, 1387, 2775 e 5550 kg ha⁻¹) depositados sobre o solo. Essas quantidades correspondem a 0, 0,75, 1,5 e 3 vezes a quantidade de palha das partes aéreas das espécies originalmente produzidas na área do experimento, que foi de 4050 kg ha⁻¹ (aveia preta) e 1850 kg ha⁻¹ (mucuna preta). Nas subparcelas foram casualizadas quatro doses do herbicida atrazina (0, 2100, 4200 e 8400 gi.a. ha⁻¹).

As quantidades de palha na superfície do solo em cada tratamento foram obtidas pela mobilização da palha originalmente produzida, para dentro ou para fora das parcelas, respectivamente, para obtenção de níveis superiores ou inferiores ao originalmente produzido.

Cada experimento foi constituído de 64 subparcelas de 4,2 x 4,5 m totalizando 1209 m². As subparcelas foram constituídas de seis linhas de milho, espaçadas entre si de 0,70m e com 4,5m de comprimento cada uma. Foram desprezados 0,5m das extremidades de cada subparcela, totalizando 14,8m² de área útil. O híbrido simples de milho (Pioneer 32R48H) foi semeado no dia 24 de setembro de 2012, no experimento com aveia preta, e em 06 fevereiro de 2013, no experimento com mucuna preta. Utilizou-se de semeadora de precisão, visando densidade de 67.000 plantas ha⁻¹ de milho. Para a adubação da área foram utilizados 24-60-60 kg ha⁻¹ de N-P₂O₅-K₂O, respectivamente, por meio da formulação 8-20-20, de acordo com as necessidades da cultura. Para a adubação de cobertura se utilizou 130 kg ha⁻¹ de N, na forma de uréia na linha de semeadura do milho, divididos em duas aplicações, nos estádios entre V₂ e V₃ e entre V₁₅ e R₁ da escala proposta por Ritchie; Hanway; Benson (1993).

A atrazina foi aplicada em pós-emergência precoce, aproximadamente 25 dias após a semeadura das culturas, o experimento conduzido com aveia preta a aplicação foi realizada no dia 18/10/2012, enquanto que, o experimento conduzido com mucuna preta, a aplicação ocorreu no dia 20/02/2013, quando as espécies daninhas estavam no estágio de 2 a 4 folhas verdadeiras completamente expandidas. A atrazina foi aspergida ao solo úmido com pulverizador costal pressurizado com CO₂, mantido à

pressão constante e com bicos tipo leque 110.02, distanciados entre si em 0,50 m em uma barra de 2,5 m de largura, totalizando volume de calda de 200 L ha⁻¹.

Foram realizadas coletas de amostras de solo do experimento a campo, ao 25^o dia após a aplicação de atrazina, apenas nos tratamentos correspondentes ao nível de 8.400 g i.a ha⁻¹ de atrazina.

A coleta de cada amostra de solo foi efetuada na área útil da subparcela, cavando-se uma trincheira de 20 cm de profundidade, onde foram inseridos tubos de PVC com 20 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro, até que a borda do tubo se nivelou à superfície do solo. Logo após, os tubos foram retirados, cuidando-se para não desintegrar as amostras de solo, e acondicionados em caixas de isopor. Em laboratório, as amostras foram armazenadas em freezer a -5^o C.

Além das amostragens de solo, foram realizadas também amostragens de palha de aveia preta e mucuna preta. As coletas de palha de aveia preta foram realizadas aos 1, 9 e 21 DAA, enquanto que as de palha de mucuna preta foram realizadas aos 1, 5 e 8 DAA. As amostras de palha foram coletadas a partir de um quadrado de 10x10cm, conseqüentemente abrindo espaço para a realização da coleta de solo para os ensaios de persistência, como foi descrito no capítulo anterior. As amostras foram armazenadas em freezer a -5^o C até o momento da extração da atrazina.

Determinação de atrazina por análise cromatográfica– Todos os equipamentos utilizados no processo foram lavados com água da torneira, enxaguados com água destilada, deixando-os secar à temperatura ambiente. Todos estes materiais foram ambientados com metanol grau HPLC. Retiraram-se as amostras de solo e/ou palha do freezer 24 horas antes da extração e as mesmas foram mantidas sob refrigeração até o momento do uso.

Preparo das amostras de solo -Cada amostra de solo coletada com cano de PVC foi subdividida em outras cinco sub-amostras, considerando profundidades de 4 em 4 cm, de forma que a primeira fração correspondeu ao intervalo entre 0 e 4 cm de profundidade, a segunda entre 4 e 8 cm, a terceira entre 8 e 12 cm, a quarta fração entre 12 e 16 cm e a quinta fração entre 16 e 20 cm.

Em seguida, as frações foram pesadas e destorroadas e após, para cada grama de solo seco adicionou-se metanol grau HPLC na proporção 1:2. Os frascos

foram pesados sem solo, somente com solo e com solo e metanol. Após a pesagem, para a vedação do frasco utilizou-se plástico e a fita veda rosca para evitar vazamentos.

Preparo das amostras de palha - As amostras de palha de aveia ou de mucuna preta foram cortadas em pequenos fragmentos de 3 a 5cm, após foram separadas 5 g de palha para a extração com metanol, na proporção 1:10. Os frascos foram pesados sem palha, com palha e com palha e metanol, em seguida após a pesagem os frascos foram vedados.

Após a agitação manual para homogeneizar a amostra, tanto para as amostras com solo quanto com palha, os potes foram colocados em agitador horizontal por 24 horas em temperatura de 18 °C e velocidade de 180 min⁻¹. As amostras do agitador foram retiradas e as mesmas foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm. Logo após, o sobrenadante foi filtrado em um sistema constituído por funil com o papel filtro e armazenado em proveta.

Os volumes de extratos obtidos foram anotados, os mesmos foram armazenados em frascos âmbar e em seguida resfriados. Após, as amostras foram concentradas até o volume de 10 ml, utilizando-se rotaevaporador. Na sequência, as amostras foram filtradas em coluna de lã de vidro e de sulfato de sódio anidro. A coluna foi montada na porção inferior cilíndrica do funil de vidro com aproximadamente 1 cm de lã de vidro e sobre a lã de vidro uma colher rasa de sulfato de sódio anidro). As paredes internas do balão foram “lavadas” com aproximadamente 2 ml de metanol grau HPLC para remover os resíduos da amostra, volume também empregado para completar 10 ml na proveta após a filtragem. O conteúdo resultante foi transferido para frascos de vidro âmbar previamente identificados e posteriormente armazenados em refrigerador.

Anteriormente à análise cromatográfica (cromatógrafo Shimadzu GC/MS), as amostras foram novamente filtradas com filtro CHROMAFIL® do tipo Xtra PVDF 45/25mm de diâmetro, e armazenadas em recipientes (vials) próprios para a utilização no equipamento. Foi utilizado cromatógrafo Shimadzu (GC/MS), coluna VF-5ms, 30m x 0,25mm, 0,25µm, temperatura do injetor de 250°C, rampa de aquecimento de 70°C-10°C/min até 220°C, gás de arraste foi hélio 6.0 com fluxo de 1,2 mL/min e com tempo de retenção de 14,193 minutos.

Para a quantificação do herbicida presente no solo e na palha, foram efetuadas duas curvas padrão para a atrazina, uma para a concentração entre 0 e 350 ug/L e outra para concentração entre 350 e 4000 ug/L, para cobrir a amplitude de concentrações das amostras depositadas nos vials.

Os dados das análises cromatográficas foram submetidos à análise da variância pelo teste F a 5% de probabilidade de erro experimental ($p \geq 0,05$).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de atrazina extraída do solo e palha

Para determinação dos teores de atrazina extraída do solo, foram obtidas duas curvas de calibração, a partir soluções com concentrações conhecidas, a primeira com concentrações elevadas (25, 50, 75, 100, 250, 500 ppm) e a segunda com concentrações mais baixas (2, 4, 6, 8, 10, 12 ppm). As relações entre as doses de atrazina e as áreas dos picos cromatográficos foram ajustadas, selecionando-se os segmento linear, cujas equações foram, respectivamente.

$$y = 21668x + 158445 \quad (R^2 = 0,97)$$

$$y = 28745x - 22812 \quad (R^2 = 0,97)$$

Para determinação dos teores de atrazina extraída da palha, foram realizadas duas novas curvas de calibração, também para elevada (10, 25, 100, 150, 200, 250 ppm) e baixa concentrações (2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 ppm). As equações dos segmentos lineares foram, respectivamente.

$$y = 126754x - 352586 \quad (R^2 = 0,99)$$

$$y = 67970x - 187176 \quad (R^2 = 0,93)$$

Os resultados da análise estatística dos dados da quantificação de atrazina no solo provenientes do experimento com cobertura de aveia, demonstraram significância para a interação profundidade x palha. Para o experimento realizado com cobertura de mucuna, não foi detectada a presença de atrazina no momento da coleta, realizada aos 25 DAA.

Para todas as quantidades de palha de aveia preta (Figura 15), na profundidade de 0 a 4 cm, foi detectada a presença de atrazina. A maior concentração de atrazina no solo nesta camada do perfil foi detectada na quantidade de palha de 3037 kg ha⁻¹, com 1,35 mg kg⁻¹, enquanto que na maior quantidade de palha sobre o solo (12150 kg ha⁻¹) foi detectada a menor concentração de atrazina no solo, de

0,557mg kg⁻¹. Na profundidade entre 4 e 8 cm, as concentrações de atrazina foram menores, variando entre 0,7 e 1,02 mg kg⁻¹, não sendo detectado o herbicida apenas no tratamento com o maior nível de palha na superfície do solo. Nas demais profundidades, de 8 a 12 cm, 12 a 16 cm e 16 a 20 cm, não foi detectada atrazina no solo, independentemente do nível de palha sobre a superfície (Figura 15). Portanto, foi comprovada parcialmente a hipótese inicial do trabalho, de que à medida em que se elevam os níveis de palha sobre a superfície do solo, ocorre redução da lixiviação de atrazina no perfil do solo. Porém, somente foi possível comprovar esse efeito com a utilização de palha de aveia preta (época de safra) sobre a superfície, comprovando a eficiência do método cromatográfico em discriminar zonas no perfil com distintas concentrações do herbicida. No experimento com palha de mucuna preta (época de safrinha), o método cromatográfico não detectou a presença de atrazina no solo.

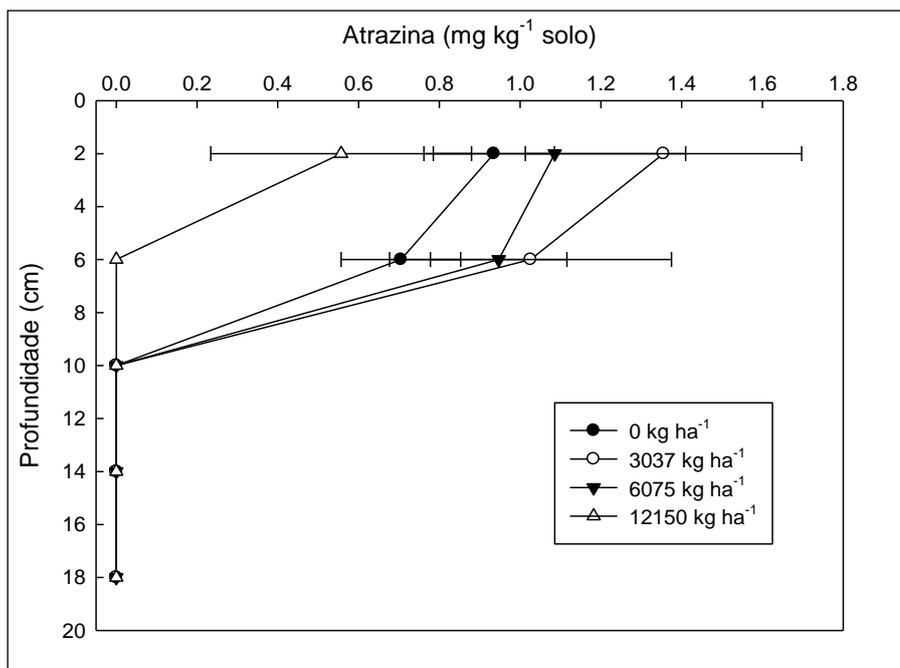


Figura 15. Concentração de atrazina dessorvida com metanol em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades, aos 25 dias após a aplicação do herbicida, sob diferentes quantidades de palha de aveia preta sobre o solo. Barras horizontais indicam a média \pm erro padrão.

Existem razões que explicam a menor concentração de atrazina no solo em tratamentos com maiores níveis de palha sobre a superfície. Primeiramente, a cobertura vegetal morta depositada sobre os solos submetidos ao plantio direto atua como uma barreira de retenção de herbicidas, reduzindo seu potencial de lixiviação (LANGENBACH; SCHROLL; SCHEUNERT, 2001). Os resíduos culturais podem reter a atrazina (DAO, 1991), ocasionando, na maioria das vezes, perda de sua atividade.

Características como a composição da palha, seu grau de decomposição e a formulação do produto podem interferir neste processo (ALLETTO et al., 2010). Por exemplo, resíduos de ervilhaca retiveram mais chlorimuron do que resíduos de centeio (REDDY et al., 1995) e do que fluometuron aplicado a palha de trigo (GASTON; BOQUET; BOSCH, 2001). Uma segunda possibilidade é a intensificação da degradação do herbicida pela maior atividade microbiana em solos com maior quantidade de palha sobre a superfície (LOCKE et al., 2005).

Em experimento avaliando a lixiviação de atrazina comercial e xerogel aplicada sobre Latossolo Vermelho distroférico coberto com palha de aveia preta (local próximo ao do presente experimento), a quantidade de atrazina comercial detectada na profundidade entre 0 e 4 cm, onde o herbicida se concentrou, foi de 0,1 mg kg⁻¹ (MARCHESAN et al., 2015), bem abaixo das concentrações detectadas no presente experimento, que variaram de acordo com os níveis de palha. Diferenças entre locais e anos podem ser explicadas porque há muitos fatores abióticos e bióticos que influenciam o comportamento de atrazina no ambiente, como os níveis e intensidade das precipitações, temperatura do ar e do solo, que podem influenciar os processos de mobilidade e degradação dos herbicidas. Solos que possuem textura argilosa e teor de matéria orgânica mais elevada, como os do local onde foi conduzido o presente experimento, proporcionam maior adsorção, e como consequência, a redução do movimento do herbicida atrazina (NEURATH et al., 2004).

Diferenças no destino de atrazina aplicada sobre palha de aveia preta e mucuna preta podem ser explicadas porque a composição da cultura de cobertura pode afetar o comportamento da molécula de forma contrastante e também porque os experimentos foram conduzidos em épocas distintas. Em sistema de plantio direto, há relatos de que resíduos de ervilhaca foram capazes de acelerar a degradação de metolachlor em até 3 vezes, porém o mesmo resíduo não teve efeito sobre a degradação da atrazina (TEASDALE et al., 2003). Em estudos de laboratório, resíduos de ervilhaca reduzem a degradação de fluometuron, quando comparado com solos sem resíduos de ervilhaca, ou de outros resíduos como trigo e centeio (BROWN et al., 1994; ZABLOTOWICZ; LOCKE; SMEDA, 1998; GASTON; BOQUET; BOSCH, 2001). Esta redução na degradação poderia ser devida a abundância de nitrogênio nas leguminosas. O nitrogênio seria usado preferencialmente pelo microorganismos, em detrimento das formas de N contidas nos pesticidas (ALLETTO et al., 2010).

O fato dos experimentos do presente trabalho terem sido conduzidos em épocas distintas (um na safra e outro na safrinha), e portanto, sob condições de ambiente distintas, pode ter influenciado os fatores determinantes do destino de atrazina no ambiente, refletindo-se sobre a concentração do herbicida no solo. Comparando-se os dois experimentos, no período em que transcorreu o experimento com palha de aveia preta, a precipitação pluvial até o dia da coleta (25 DAA) foi de 198 mm portanto menor que no experimento de palha de mucuna preta, e esteve muito concentrada até 10 dias após a aplicação do herbicida. No período em que transcorreu o experimento de mucuna preta, a precipitação até a coleta foi de 290 mm e as médias de temperatura mínima e máxima foram menores (13 e 29 °C) do que no experimento com palha de aveia (17-20 e 30-35 °C). A maior quantidade de precipitação e também sua distribuição mais regular no experimento com palha de mucuna podem ter contribuído expressivamente para maior atividade de microorganismos e maiores taxas de degradação de atrazina. Isso explicaria o fato do herbicida não ter sido detectado nas amostras efetuadas no perfil do solo, em nenhuma profundidade.

Os resultados das extrações de atrazina realizadas em palha de aveia preta serão descritas a seguir, porém os resultados das extrações de atrazina em palha de mucuna preta não serão apresentados devido às concentrações obtidas serem muito baixos e com grande discrepância entre as repetições.

Os resultados da análise estatística dos dados da quantificação de atrazina na palha no experimento com cobertura de aveia preta demonstraram significância para a interação períodos de coleta x quantidades de palha.

Na avaliação efetuada um dia após a aplicação do herbicida, no nível de palha de 6075 kg ha⁻¹ foi detectado o nível mais elevado de atrazina na palha, de 97 mg kg⁻¹. No nível mais elevado de palha depositada sobre o solo, de 12150 kg ha⁻¹, foram extraídos 29 mg kg⁻¹ e com 3037 kg ha⁻¹ de palha foram extraídos 12mg kg⁻¹ de atrazina na palha (Figura 16).

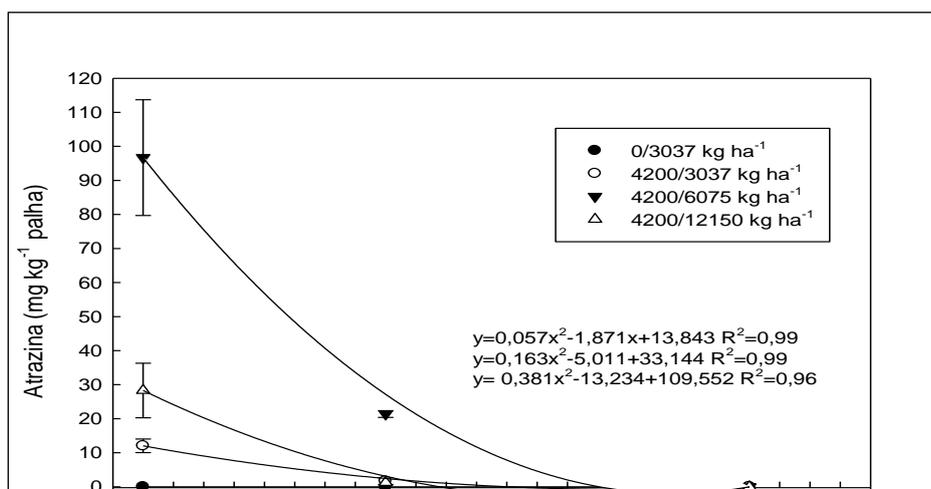


Figura 16. Concentração de atrazina dessorvida com metanol a partir de amostras com diferentes quantidades de palha de aveia preta, coletadas aos 1, 9 e 21 dias após a aplicação do herbicida.

É importante observar que a quantidade de atrazina por kg de palha no primeiro período de avaliação foi superior aos demais períodos. A atrazina foi detectada na palha até 9 dias após a aplicação (Figura 16). Embora a concentração de atrazina na palhada aveia tenha sido elevada nos primeiros dias após a aplicação, observa-se um decréscimo acelerado na concentração de atrazina na palha. Porém as leituras de atrazina no solo, ainda indicam a presença do herbicida aos 25 DAA. Seria esperado que a maior quantidade de palha apresentasse menor quantidade de atrazina por kg de palha, e a menor quantidade de palha apresentasse maior quantidade de atrazina por kg de palha. No entanto, na quantidade mais baixa de palha (3037 kg ha^{-1}) a concentração de atrazina foi de apenas 12 mg por kg de palha, mas a concentração de atrazina no solo foi superior às demais ($1,35 \text{ mg kg}^{-1}$), indicando que a atrazina transpôs a menor quantidade de palha, atingindo o solo.

Sabe-se que o uso de cobertura de palha de aveia preta pode interceptar 85% da atrazina aplicada, mas apenas 20 mm de chuva foram suficientes para carrear o herbicida ao solo (FORNAROLLI, 1998). Banks & Robinson (1986) verificaram que a presença de diferentes quantidades de palha de trigo (0 a 6720 kg ha^{-1}) sobre o solo são capazes de reduzir a quantidade de herbicidas que atingem o solo. Com quantidades de palha superior a 1120 kg ha^{-1} , o volume de herbicida que atinge o solo é apenas 50% da quantidade aplicada, ou menos, contudo a utilização de 13 mm de irrigação aumenta de 15 a 20% a quantidade de herbicida detectada no solo, independentemente da quantidade de palha na superfície.

6.4 CONCLUSÕES

- Níveis crescentes de palha de aveia preta sobre o solo apresentam capacidade de redução da lixiviação de atrazina no perfil, porém esse efeito não foi

comprovado com a utilização de palha de mucuna preta, porque o herbicida não foi detectado no perfil, após decorrerem 21 dias após a aplicação.

- Tanto na ausência quanto na presença de palha de aveia preta na superfície do solo, a atrazina se concentra mais próximo à superfície, não sendo detectada em profundidade superior a 8 cm.

7 MINERALIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE ¹⁴C-ATRAZINA EM SISTEMAS COM CENTEIO E ERVILHACA COMO ESPÉCIES DE COBERTURA DE INVERNO

7.1 INTRODUÇÃO

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado na agricultura brasileira e mundial, especialmente para o controle de espécies latifoliadas. Seu uso é muito difundido nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo (AGROFIT, 2015). A grande quantidade utilizada reflete, muitas vezes, na detecção do produto em altas concentrações em solo, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001). A detecção de atrazina em diferentes ambientes resulta em grande preocupação sobre os danos à saúde humana e em ecossistemas, o que levou a União Europeia em 2004 banir seu uso (ARIAS-ESTÉVES et al., 2008).

A atrazina é um herbicida persistente no solo, que apresenta moderada adsorção ao mesmo (JACOBSEN et al., 2001). A adsorção de atrazina no solo é afetada pelas propriedades do solo, tais como o tipo e a quantidade de argila e de matéria orgânica, superfície do solo, estrutura e pH do solo, temperatura, umidade e concentração salina (GUIMARÃES, 1987). No caso específico da matéria orgânica, a adsorção da atrazina está diretamente correlacionada com seu aumento no solo. Portanto solos com baixos teores de matéria orgânica predispõem ao processo de lixiviação (ABATE, 2005) desse herbicida, diminuindo o tempo em que exerce controle de plantas daninhas e aumentando a contaminação das águas subterrâneas. A mobilidade da atrazina no solo tem contribuído para que níveis acima do limite permitido sejam freqüentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas na Europa e nos Estados Unidos (ÁVILA; LEITE; DICK, 2009).

Os processos de retenção (sorção, adsorção), transformação (decomposição e degradação) e transporte (absorção, deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial) controlam o destino final da atrazina no solo. As principais vias de degradação das triazinas, química ou biológica, ocorrem no solo (NAKAGAWA; ANDRÉA, 2000; COSTA, 2008). A mineralização de atrazina aumenta com o uso frequente do herbicida, sendo considerada um mecanismo natural de biorremediação (HANG; HOUOT, BARRIUSO, 2007).

A atrazina pode induzir a seleção da população microbiana do solo, que tem capacidade de metabolizar o pesticida como fonte de energia (POPOV et al., 2005). Repetidas aplicações de um herbicida podem incrementar esta seleção gerando aceleração na sua degradação, reduzindo assim a meia-vida do composto e os efeitos pretendidos (SHANER; HENRY, 2007; KRUTZ et al., 2008). A degradação acelerada da atrazina tem sido mostrada sob condições de laboratório e campo por aplicações consecutivas do herbicida (KRUTZ et al., 2009; SHANER; HENRY, 2007; ZABLOTOWICZ; WEAVER; LOCKE, 2006).

A adsorção do herbicida ao solo é influenciada pelas propriedades químicas da molécula do produto, além das propriedades do solo como o tipo e a quantidade de argila e matéria orgânica, estrutura e pH do solo, temperatura e umidade (BARBOSA, 2015).

Em sistema de plantio direto, a presença de resíduos culturais sobre a superfície do solo afeta significativamente o comportamento dos herbicidas. Nesse sistema, a biomassa microbiana do solo é geralmente maior do que no plantio convencional (BIERBECK; CAMPBELL; HUNTER, 1997; DALAL; HENDERSON; GLASBY, 1991; DORAN, 1980). Ao mesmo tempo em que o microambiente gerado no sistema de plantio direto aumenta a atividade de microorganismos capazes de degradar herbicidas com maior eficiência, a presença de palha na superfície do solo pode ser uma barreira à passagem do herbicida, resultando em menor quantidade atingindo o solo. A retenção da atrazina pela palha de aveia-preta pode atingir até 85% do total aplicado (FORNAROLLI et al., 1998; LOWDER; WEBER, 1982; COSTA et al., 2004) enquanto que a palha de centeio pode reter até 70% do total aplicado (BAUMAN; ROSS, 1983). TOFOLI et al. (2002) e CAVENAGHI et al. (2002) observaram que aproximadamente 95% do produto aplicado fica retido a palha de cana-de-açúcar, quando aplicado a quantidades iguais ou superiores a $7,5 \text{ t ha}^{-1}$. Além disso, o tipo de vegetação envolvida e o grau de decomposição também podem

influenciar a quantidade de retenção dos herbicidas (BIEDERBECK; ZENTNERA; CAMPBELL, 2005; LIN et al., 2008; SIGUA et al., 1993). Por exemplo, a retenção de chlorimuron é maior quando aplicado sobre palha de ervilhaca do que de centeio (REDDY et al., 1995) e fluometuron é mais retido quando aplicado sobre palha de ervilhaca do que palha de trigo (GASTON; BOQUET; BOSH, 2001). A maior sorção pelos resíduos de ervilhaca comparados aos resíduos de centeio e/ou trigo podem ser relacionadas a diferença de estado físico, pela maior área de superfície de sorção e pela composição dos resíduos, que contém menos celulose e aminoácidos (GASTON; BOQUET; BOSH, 2001).

Considerando o volume utilizado de atrazina e a ampla utilização do plantio direto, é necessário verificar o efeito da palha de cobertura no comportamento deste herbicida. As palhas de cobertura podem ter capacidades de sorção de 10 a 60 vezes maior que o solo (REDDY et al., 1995) podendo modificar significativamente a disponibilidade e movimentação do pesticida no solo (ALLETTO et al., 2010). Contudo, são escassos dados que verificam a mineralização da atrazina aplicada sobre diferentes espécies de cobertura em solo com histórico de aplicação

Este trabalho teve por objetivo Investigar o efeito da utilização de diferentes históricos de cultivo e das coberturas de inverno centeio e ervilhaca sobre a mineralização e adsorção de ^{14}C -atrazina em solo Neossolo Flúvico.

7.2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas coletas de solo no mês de outubro de 2014 na Fazenda da Mississippi State University, localizada em Starkville, Estado do Mississippi, para os experimentos de mineralização e adsorção de atrazina. O solo é classificado como Neossolo Flúvico (Marietta – classificação local) e as amostras de solo foram coletadas a uma profundidade de até 10 cm.

Foram realizadas coletas em três parcelas, as quais eram adjacentes e recebiam há 5 anos os mesmos tratamentos: 1- plantio de milho com aplicação de atrazina e ausência de cobertura no inverno; 2- plantio de milho com aplicação de atrazina e cultivo de cobertura de centeio (*Secale cereale*) no inverno; 3- plantio de milho com aplicação de atrazina e cultivo de cobertura de ervilhaca (*Vicia sativa*) no inverno. O ponto de coleta foi georeferenciado pelo sistema de coordenadas, 330228'9" N e 88045'45" W.

Após o procedimento de coleta, as amostras foram levadas para o laboratório, secas ao ar e peneiradas utilizando-se peneira de malha 2mm, com o objetivo de remover raízes e resíduos. Logo após, as amostras foram armazenadas em refrigerador. Uma subamostra foi retirada para a caracterização do solo (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização dos solos utilizados no experimento.

Amostra	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Matéria orgânica (%)	CTC* (meq/100g)	pH
Solo com ausência cultura de cobertura	5	28	67	1.22	14.5	6.0
Solo com cobertura de <i>Secale cereale</i>	5	27	68	1.25	15.0	6.4
Solo com cobertura de <i>Vicia sativa</i>	5	29	65	1.49	16.9	6.7

*Capacidade de troca catiônica

Para os experimentos, foi utilizada uma mistura de ^{14}C -atrazina fornecida pela Syngenta Crop Protection (Greensboro, Carolina do Norte, EUA), contendo radioatividade específica e pureza de, respectivamente, 76,3 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ e 95,9%, e atrazina comercial (AATREX) também fornecida pela empresa Syngenta Crop Protection, contendo 43,7% de ingrediente ativo.

Experimento de Mineralização: Foram realizados dois experimentos, o primeiro com solo coletado e armazenado em refrigerador por 10 dias e o segundo com o mesmo solo armazenado em refrigerador por 65 dias. Em ambos os experimentos, 25 g de solo equivalente seco, foram alocados em frascos de 500ml (erlemayer), com umidade ajustada com água destilada a 18% da capacidade de campo. Em seguida, foi adicionada solução de 1 ml contendo ^{14}C -atrazina + ^{12}C -atrazina, sendo assim, a umidade final do solo foi de 22%. A quantidade de radioatividade adicionada por erlemayer foi de 990.000 dpm. A concentração final de atrazina para cada erlemayer foi equivalente a 4000 g ia ha⁻¹. Os erlemayers foram equipados com pequenos frascos que eram preenchidos com 10 ml de NaOH

(hidróxido de sódio) a 0,5 molar (M), para capturar o CO₂ produzido pelo sistema. Foram utilizados 10 tratamentos para os experimentos de mineralização:

- 1- Sem atrazina com solo e palha de *V. sativa*
- 2- Sem atrazina com solo e palha de *S. cereale*
- 3- Atrazina + solo de *S. Cereale* + palha de *V. sativa*
- 4- Atrazina + solo de *V. Sativa* + palha de *S. cereale*
- 5- Atrazina + solo e palha de *S. cereale*
- 6- Atrazina + solo e palha de *V. sativa*
- 7- Atrazina + solo de *S. Cereale*
- 8- Atrazina + solo de *V. Sativa*
- 9- Atrazina + solo sem cultura de cobertura
- 10- Atrazina

Os frascos foram hermeticamente fechados e incubados no escuro a 22±2°C durante 49 dias. A evolução do ¹⁴CO₂ foi medida aos 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias após a aplicação. A cada leitura realizada, o NaOH foi totalmente removido e adicionado novamente. Uma porção de 1 ml do NaOH coletado era adicionado a frascos contendo 10 ml de cocktail de cintilação líquida UltimaGOLD™ (Perkin Elmer, 79 Shelton, CT, EUA). A radioatividade nas amostras foi medida por cintilação líquida, por meio do equipamento Tri-Carb 2900TR, PerkinElmer, Shelton, CT, EUA.

Foram calculados a taxa de mineralização de atrazina em cada período e a mineralização acumulada (cinética de mineralização), por meio do somatório das taxas determinadas em cada período de avaliação. O modelo de cinética de degradação aplicado foi o de primeira ordem (reação na qual a velocidade é diretamente proporcional a concentração do reagente). A equação do modelo de cinética de degradação de primeira ordem ($Y=A_0*(1 - e^{-kt})$), A₀ é a quantidade máxima de ¹⁴CO₂ desprendido (% da radioatividade inicial adicionada), K é a taxa constante de mineralização (dias⁻¹), t é o tempo (dias). O valor de meia-vida (t_{1/2}) do herbicida foi calculado por meio das equações primeira ordem $t_{1/2}=\ln 2/k$, k é a taxa constante de dissipação (dias⁻¹).

Estudo de sorção: Para a condução deste estudo foram utilizados os seguintes tratamentos: Os três solos já descritos anteriormente nesta metodologia, além de palha de ervilhaca e palha de centeio.

As soluções de herbicidas foram preparadas em 0,01 M de CaCl₂ com concentrações de atrazina de 0, 0,2, 2, 4, 20, 40 e 80µM. A solução com ¹⁴C-atrazina

que continha aproximadamente 2000 dpm por mL⁻¹ foi adicionada a cada uma das soluções. Foram adicionados 5 ml de cada solução a 1 g de solo seco ou palha em tubo de ensaio com capacidade de 15 ml. Após o preparo, os tubos foram agitados mecanicamente por 24 horas em mesa agitadora, com ajuste para 30 ciclos de agitações por minuto. Após as 24 horas, os tubos foram centrifugados durante 15 minutos e em seguida todo o sobrenadante foi removido e apenas 1 ml da solução foi adicionado a 10 ml de mistura de cintilação (Ultima Gold™ Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA). A radioatividade contida na solução foi determinada por contagem de cintilação líquida. A quantidade de herbicida adsorvido pelo solo foi determinada considerando a diferença entre a concentração do herbicida radiomarcado inicial e a concentração do herbicida radiomarcado na solução após o período de incubação.

A relação entre a quantidade sorvida e a concentração de equilíbrio foi ajustada segundo os modelos linear e de Freundlich, respectivamente.

$$(x/m = a + K_d C_e) \quad (\text{equação 1})$$

$$(x/m = k_f C_e^{1/n}) \quad (\text{equação 2})$$

onde: x/m é a quantidade de atrazina sorvida ao solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_e é a concentração de atrazina em equilíbrio na solução do solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$), k_f (coeficiente de adsorção de Freundlich) e n é a constante relativa a inclinação da curva.

O coeficiente de sorção (K_d) foi obtido a partir do coeficiente angular da equação 1:

$$Q_{ads} = a + K_d C_{eq}, \quad (\text{equação 3})$$

onde a é uma constante.

A partir do K_d , determinou-se o índice K_{oc} , o qual normaliza o K_d para o teor de carbono orgânico total (OC) do sorvente:

$$K_{oc} = (K_d / \%OC) \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

O teor de OC foi calculado a partir dos teores de matéria orgânica (OM) nos solos usando a equação 3:

$$\%OC = \%OM / 1,724 \quad (\text{equação 5})$$

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, com o auxílio do programa Winstat. O programa SigmaPlot 10.0 foi utilizado para construção dos gráficos.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de mineralização de atrazina

A análise estatística do experimento de cinética da mineralização (mineralização acumulada) foi realizada por meio da análise conjunta de experimentos. Para a análise da cinética de mineralização, houve significância estatística para a interação experimento x tratamento x período de avaliação. Porém, a análise da taxa de mineralização (mineralização não acumulada) entre períodos de avaliação não foi significativa. Desta forma, os experimentos foram analisados separadamente. A análise estatística para cada experimento constatou significância estatística para a interação período de avaliação e tratamentos.

Segundo os resultados da análise conjunta, o tratamento utilizando solo cultivado com *V. sativa* apresentou maior mineralização acumulada de atrazina em comparação aos demais tratamentos, atingindo o total de mineralização, ao final do período de incubação, de 38 % do total adicionado (Figura 17 (a)). A meia-vida estimada para este tratamento foi de 7 dias (Tabela 5). Após esse tratamento, as taxas de mineralização decresceram na ordem de solo cultivado com *V. sativa* e palha de *S. cereale* (37%) e solo cultivado e com palha *V. sativa* (34%), respectivamente. Os tratamentos que continham solos com cobertura de *S. cereale* apresentaram menores cinética de mineralização, comparativamente a solos que continham como cultura de cobertura *V. sativa*, mas este tratamento apresentou cinética de mineralização superior ao solo no qual não havia histórico de cultivo de culturas de coberturas. O total de atrazina mineralizada em solo sem o uso de cultura de cobertura foi de apenas 22% do total aplicado e a meia-vida estimada foi de 15 dias (Figura 17 (a) e Tabela 5).

A análise comparativa dos tratamentos permite também concluir que o histórico de cultivos de cobertura influencia mais a cinética de mineralização do que o tipo de palha utilizada sobre o solo. Por exemplo, a mineralização de atrazina acumulada em solo com histórico de *S. cereale* + palha de *S. cereale* foi similar ao solo com histórico de *S. cereale* + palha de *V. sativa*. Da mesma forma, a mineralização

acumulada em solo com histórico de *V. sativa* + palha de *S. cereale* foi similar à de solo com histórico de *V. sativa* + palha de *V. sativa*. No entanto, mineralização mais baixa do que as referidas anteriormente foi constatada no solo com histórico de *S. cereale* com cobertura de *V. sativa*.

No segundo experimento, em que o período de armazenagem do solo em refrigerador após a coleta, antes da incubação, foi de 65 dias, a combinação que atingiu a maior mineralização acumulada foi o solo que continha como cultura de cobertura a *V. sativa* e palha de *S. cereale* (36%), cuja meia-vida foi estimada em 13 dias, seguido do tratamento que continha solo e palha de *V. sativa* (35%) (14 d). O tratamento que continha apenas o solo de *V. sativa* mineralizou apenas 30 %, o que corresponde a uma redução de 8% em relação ao mesmo tratamento no primeiro experimento (armazenagem de apenas 10 dias). Nos demais tratamentos, houve redução menos expressiva da mineralização acumulada, em relação ao primeiro experimento, (Figura 17 (b)).

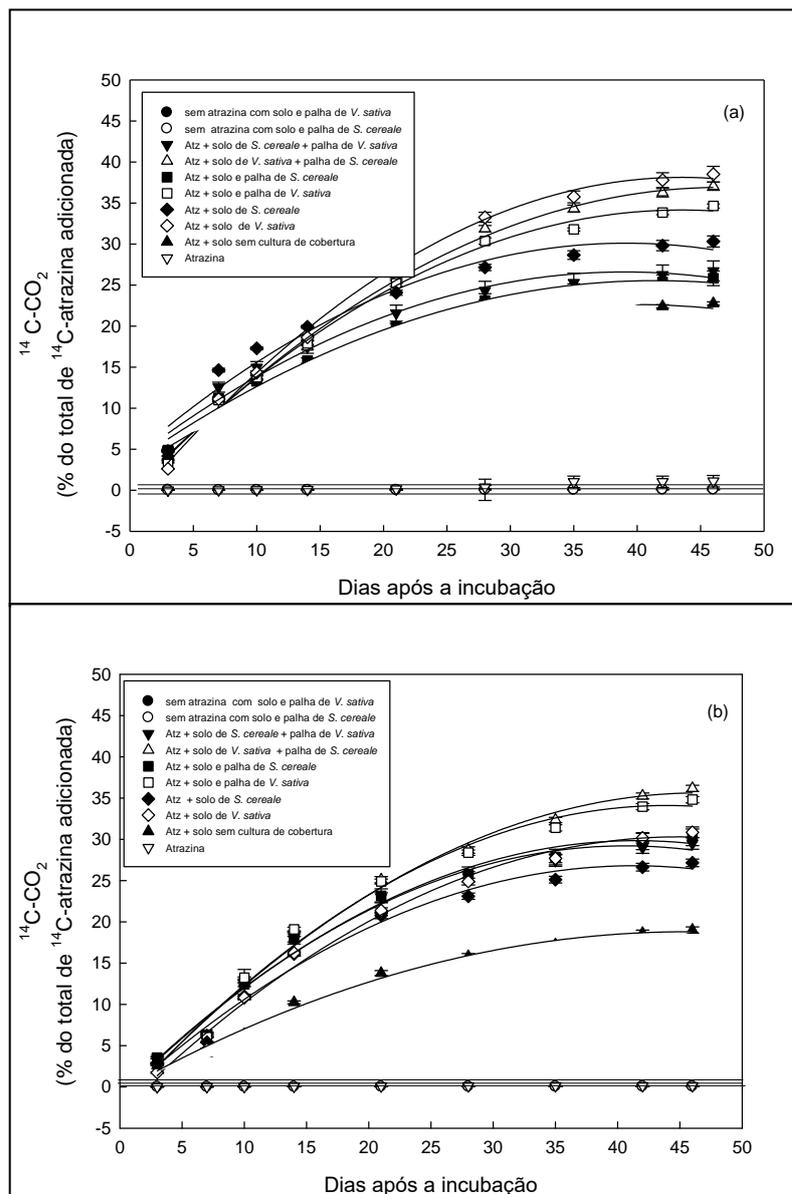


Figura 17. Mineralização acumulada de ^{14}C -atrazina em diferentes períodos de incubação em solo Neossolo Flúvico, submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de (a) 10 dias e (b) 65 dias.

Ou seja, assim como no primeiro experimento, os tratamentos de solo com histórico de cultivo de *V. sativa* apresentaram mineralização acumulada mais elevada, em comparação a solos com histórico de uso de *S. cereale*, enquanto no tratamento com solo que continha *S. cereale* como cultura de cobertura a mineralização foi de 27%. Novamente o tratamento que apresentou menor mineralização foi o solo que não continha cultura de cobertura, com apenas 19% e meia-vida estimada em 13 dias, (Figura 17 (b) e Tabela 5).

Tabela 5. Constante de dissipação (k) e meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida atrazina**.

Tratamento	$k \pm ep$	r^2	Meia-vida ($t_{1/2}$) (dias)
Atz* + solo de <i>V. sativa</i> (10 dias)	0,0983± 0,920	0,98	7
Atz + solo sem cultura de cobertura (10 dias)	0,045± 0,020	0,61	15
Atz + solo de <i>V. sativa</i> + palha de <i>S. cereale</i> (65 dias)	0,053±0,0149	0,84	13
Atz + solo e palha de <i>V. sativa</i> (65 dias)	0,047±0,065	0,94	14
Atz + solo sem cultura de cobertura (65 dias)	0,050±0,008	0,92	13

*Atz = atrazina

**modelo de cinética de degradação aplicado foi o de primeira ordem para todos os tratamentos.

Outros experimentos que estimaram a meia-vida de atrazina em solos brasileiros por meio da técnica de mineralização de herbicida marcado radioativamente, também apresentaram meia-vida relativamente baixa. MARTINAZZO (2010) observou meia-vida de 4 dias para Latossolo Vermelho, enquanto para OLIVEIRA JR; KOSKINEN; FERREIRA (2001) as meias-vidas variaram entre 4 e 65 dias, dependendo do solo utilizado. Solos com histórico de aplicações, como o utilizado no presente experimento, tendem a acelerar a degradação do herbicida e a meia-vida pode variar de 3 a 8 dias, podendo resultar em degradação completa em 20 dias (SHANER; HENRY, 2007; MUELLER; STECKEL;

RADOSEVICH, 2010). Dados de mineralização de atrazina aplicado em solo cultivado com palha na superfície são raros, mas BARBOSA (2013), estimou a meia-vida da atrazina em 134 dias, sendo que a palha de cobertura aumentou em 9 vezes o valor da meia-vida em relação ao solo apenas cultivado, o que não foi constatado no presente experimento. Diferenças em resultados de mineralização podem ocorrer devido às especificidades de cada solo, do clima e do histórico de aplicações, devendo-se considerar esses fatores ao avaliar os resultados finais.

No primeiro experimento, os maiores picos de taxa de mineralização foram identificados aos 7 e 21 dias após a incubação (Figura 18). O segundo experimento apresentou o maior pico aos 10 dias após a incubação, porém ambos os experimentos apresentaram taxas menores de mineralização comparado ao trabalho realizado por ZOBLOTOWICZ; WEAVER; LOCKE, (2006). Taxas de mineralização baixas e constantes indicam ausência de microflora específica adaptada à mineralização da atrazina (BARRIUSO; HOUOT, 1996).

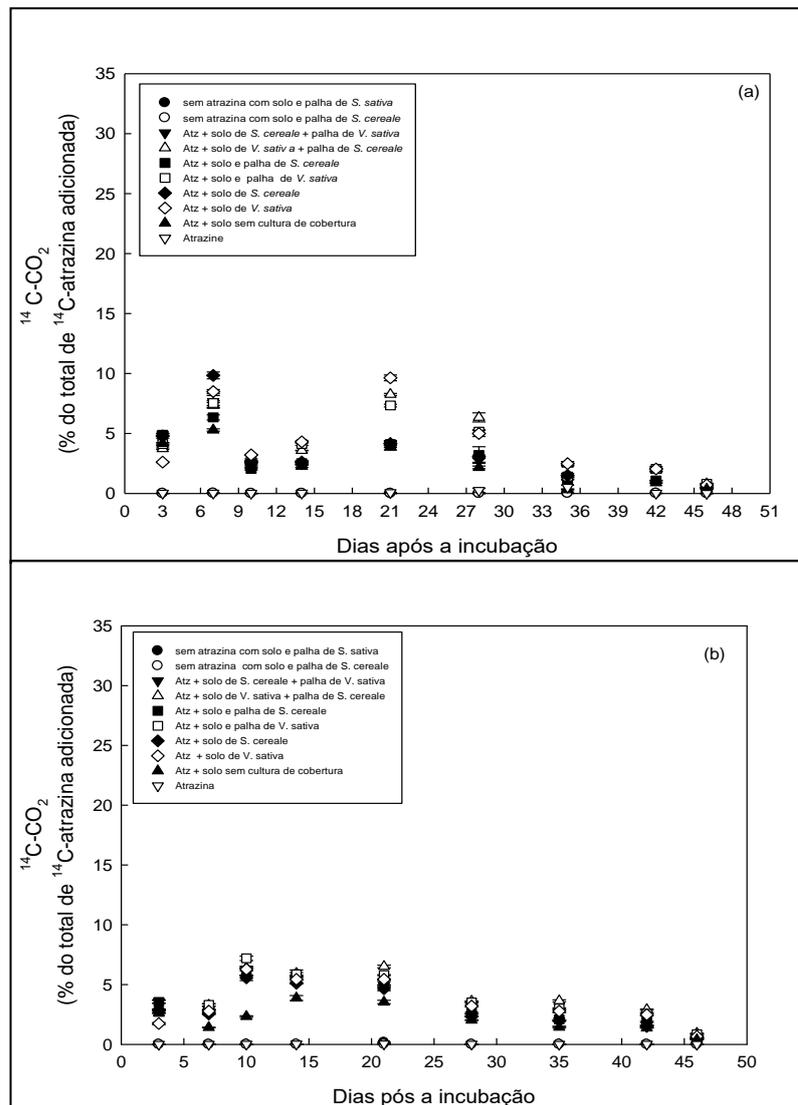


Figura 18. Taxas de mineralização de ^{14}C -atrazina em solo Neossolo Flúvico em diferentes períodos de incubação submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de (a) 10 dias e (b) 65 dias.

A mineralização acumulada de atrazina em diferentes solos coletados no estado do Mississippi com histórico de uma a quatro aplicações de atrazina, variou entre 45 e 73% do ^{14}C -atrazina aplicado, enquanto que em solo sem histórico de aplicação de atrazina a mineralização atingiu apenas 10% do total aplicado. A taxa de mineralização neste experimento aos 7 dias após a incubação foi de 40 a 50% para solos que receberam 3 aplicações de atrazina anteriormente, enquanto que solos sem histórico de aplicação a taxa de mineralização variou de 1 a 3% do total da atrazina aplicada (ZOBLOTOWICZ; WEAVER; LOCKE, 2006). Segundo os autores, taxas de mineralização aceleradas são observadas na maioria dos solos do Mississippi e isso também é observado em outros países, como na Austrália (SPARLING et al., 1998), França (BARRIUSO; HOUOT, 1996; MARTIN-LAURENT et al., 2004), Israel (SHAPIR et al., 2000) e Estados Unidos (OSTROFGKY; TRAINA; TOUVINEN, 1997). Em trabalhos no estado do Mississippi, a meia-vida observada a partir da mineralização variou de 2 a 17 dias (ZOBLOTOWICZ; WEAVER; LOCKE, 2006), resultados que estão de acordo com os obtidos no presente trabalho.

A mineralização é considerada o último passo da degradação dos pesticidas. Os resultados de mineralização encontrados na literatura são muito contrastantes, em função de diferenças em locais de realização dos experimentos e condições de incubação (ALLETO et al., 2010). A atividade microbiana do solo pode ser correlacionada com a mineralização das moléculas (LAVORENTI et al., 2003). As técnicas de conservação de solo promovem um aumento da atividade microbiana, mas isso nem sempre significa que populações microbianas específicas a degradação de determinadas moléculas foram mais abundantes (GASTON; LOCKE, 2000). Em alguns casos, os resíduos culturais na superfície do solo sob plantio direto podem perturbar a atividade dos microorganismos (LOCKE; HARPER, 1991; SORENSON; SHEA; ROETH, 1991). Em outros, uma maior disponibilidade de carbono sob plantio direto em comparação com plantio convencional pode adiar o uso de pesticidas como fonte de carbono e conseqüentemente, retardar sua degradação (LOCKE; HARPER, 1991). A baixa mineralização de atrazina pode estar associada a atividade microbiana

em solos de clima temperado, que é menor quando comparado a solo de clima tropical (ALBUQUERQUE et al., 2001).

Estudos realizados no Brasil apontam maior mineralização de atrazina em Argissolo Vermelho distrófico típico cultivado (86%), em relação ao mesmo tipo de solo sem cultivo (10%) (BARBOSA, 2013). MARTINAZZO et al., (2010) avaliou a mineralização de atrazina aplicada a Latossolo Vermelho e a mineralização de atrazina foi de 82% do total aplicado, enquanto que um Latossolo Vermelho Amarelo mineralizou 74% do total aplicado, ambos os solos com histórico anterior de aplicação de atrazina.

Sorção de atrazina

A relação entre as concentrações de equilíbrio de atrazina e as quantidades sorvidas foram ajustadas pelos modelos linear e de Freundlich (Figuras 19 e 20). A adequação dos modelos aplicados tiveram como base os coeficientes de correlação, (R^2 entre 0,98 e 0,99, para ambos). A análise estatística do k_d para os solos se situou próximo a $0,27\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 19 a, b e c), enquanto que os coeficientes de adsorção na palha de *V. sativa* e *S. cereale* foram de $0,71\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 19 d e e) (Tabela 6).

A semelhança dos valores de coeficiente de sorção obtidos para os avaliados (Tabela 6), indica que o tipo de manejo empregado (tipo de cobertura e ausência da mesma) não afetou a sorção de atrazina no solo. Uma vez que todos os solos têm o mesmo histórico de aplicação de atrazina (5 anos), infere-se que este fato foi determinante no comportamento sortivo.

Os valores de K_d obtidos para as amostras de palha foram semelhantes para os dois tipos avaliados e foram 3 vezes maiores do que aqueles obtidos para os solos, e esse comportamento é atribuído ao maior teor de matéria orgânica da palha.

O valor de k_s superiores ($0,72$ e $0,68 \text{ ml g}^{-1}$), nos tratamentos que utilizaram apenas palha em comparação aos dos solos ($0,26$, $0,23$ e $0,25 \text{ ml g}^{-1}$) (Tabela 6) confirmam a maior afinidade da atrazina à palha. Os valores de $1/n$ obtidos para todos os sorventes foram em torno de 1 (Tabela 6). Segundo a classificação de isotermas proposta por Giles et al. (1960), os dados obtidos neste trabalho caracterizam-se pela curva tipo C, a qual indica afinidade constante entre o sorbato e o sorvente, caracterizando-se por apresentar relação entre atrazina adsorvida e na solução do solo que permanece constante, independentemente da concentração, até o máximo da sorção ser alcançada. Por outro lado, deve-se salientar que as concentrações empregadas nesse trabalho reproduzem às utilizadas a campo, as quais não

saturaram os adsorventes. Portanto nesse trabalho a forma linear da curva de adsorção pode estar reproduzindo uma faixa de adsorção de alta afinidade entre sorbato e sorvente, uma vez que existe uma grande disponibilidade de sítios sortivos para o sorbato.

O máximo valor de K_{oc} foi obtido em solo sem histórico de uso de espécies de cobertura ($55,6 \text{ ml g}^{-1}$), Tabela 6), e esse resultado sugere que a matéria orgânica desse solo tem maior afinidade por atrazina do que a dos outros solos. Os valores de K_{oc} presente trabalho foram relativamente baixos, e este valor de K_{oc} indica baixa adsorção das moléculas do herbicida na matéria orgânica (ROSS; LEMBI, 2008).

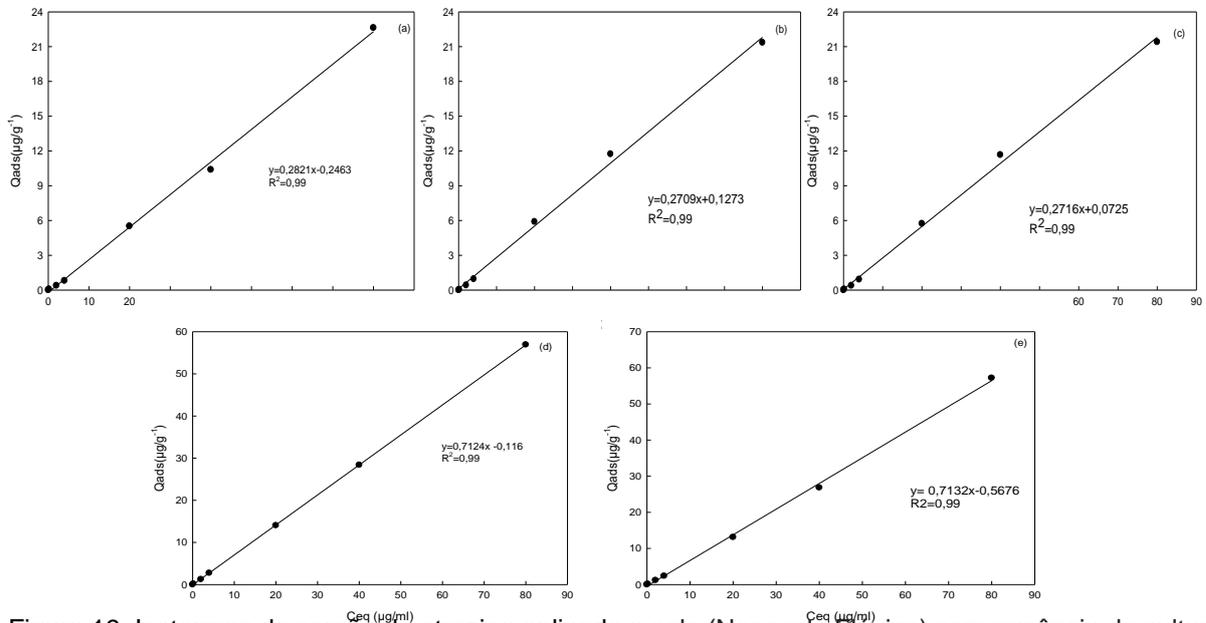


Figura 19. Isotermas de sorção de atrazina aplicada a solo (Neossolo Flúvico) com ausência de cultura de cobertura (a), solo com cobertura de *V. Sativa* (b), solo com cobertura de *S. Cereale* (c), apenas palha de *V. Sativa* (d) e apenas palha de *S. Cereale* (e).

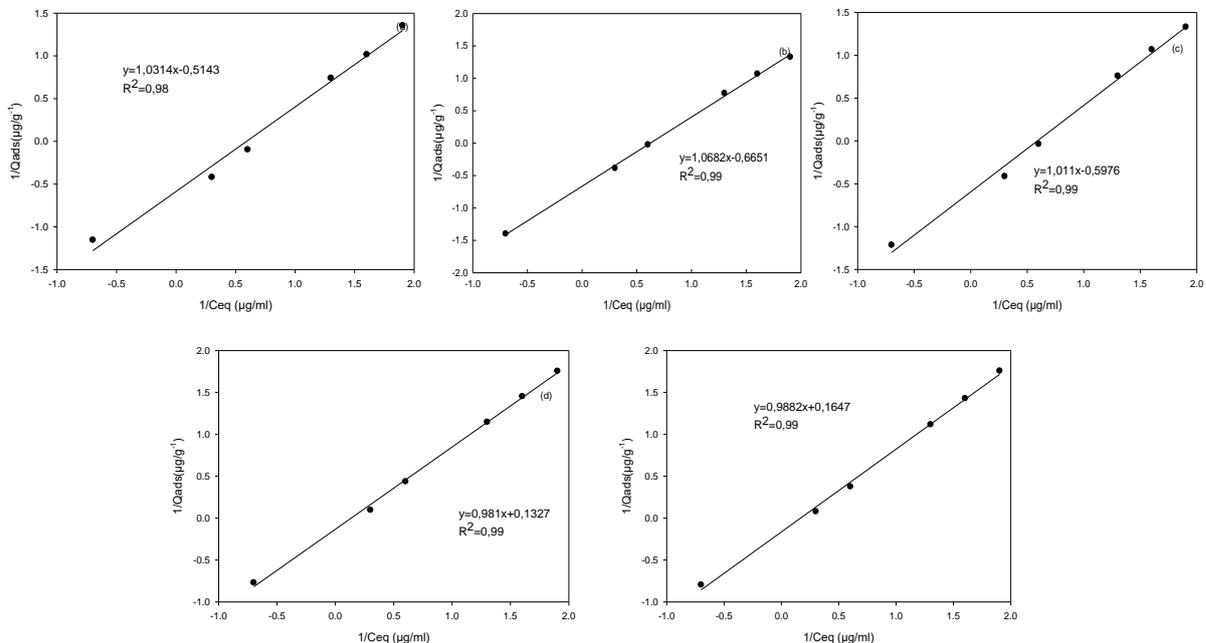


Figura 20 – Isoterma Linearizada de Freundlich para dados de atrazina aplicada em solo (Neossolo Flúvico) com ausência de cultura de cobertura (a), solo com cobertura de *V. Sativa* (b), solo com cobertura de *S. Cereale* (c), apenas palha de *V. Sativa* (d) e apenas palha de *S. Cereale* (e).

Tabela 6. Coeficientes de partição ao solo (k_d), de partição em relação ao teor de carbono orgânico (k_{oc}), de Freundlich (K_f e $1/n$) na sorção de atrazina aplicada a diferentes solos e palhas.

Tratamento	k_d ml g ⁻¹	k_{oc} ml g ⁻¹	k_f ml g ⁻¹	1/n
Solo com ausência cultura de cobertura	0,28±0,09*	55,16	0,26	0,98
Solo com cobertura de <i>Secale cereale</i>	0,27±0,018	42,82	0,23	1,06
Solo com cobertura de <i>Vicia sativa</i>	0,27±0,008	51,03	0,25	1,01
Palha de <i>V. Sativa</i>	0,71±0,035	-	0,72	0,98
Palha de <i>S.cereale</i>	0,71±0,035	-	0,68	0,98

* Média ± erro padrão da média.

O conhecimento do coeficiente de sorção no carbono do solo orgânico (K_{oc}) é importante, pois é um parâmetro utilizado para o cálculo de índice ERI (Environmental Risk Index) (ROSS; LEMBI, 2008; ALISTER; KOGAN, 2006).

No Brasil, DICK; MARTINAZZO; KNICKER, (2010) avaliaram a sorção de atrazina em diversos tipos de solo e observaram variação dos valores de K_d entre 0,55 e 11,50 ml g⁻¹. A atrazina tem como o principal sorvente a matéria orgânica (CORREIA; LANGENBACH, 2006), conseqüentemente solos com maior teor de matéria orgânica apresentam maior sorção de atrazina (DICK; MARTINAZZO; KNICKER, 2010) e os baixos teores de matéria orgânica dos solos utilizados no experimento talvez expliquem os valores baixos de k_d detectados no presente trabalho.

Os dados de k_d e K_{oc} obtidos a partir das amostras de solo neste trabalho estão de acordo com os citados por SENSEMAN (2007) para solos arenosos com 0,9% OM, que foram, respectivamente, de 0,2 ml/g e 39 ml/g, considerando o pH, teor de argila

e de matéria orgânica do solo encontrados neste trabalho. Solos que possuem deposição de resíduos culturais e rotação de culturas apresentam maior potencial de retenção de atrazina comparativamente a solos com monocultura de milho ou em que os resíduos culturais são retirados (PRADO et al., 2014). Porém, esse efeito não foi constatado no presente trabalho.

A natureza e o grau de decomposição dos resíduos influenciam na interceptação e retenção dos pesticidas. Por exemplo, a maior capacidade de sorção pode ser devido ao maior teor de carbono dos resíduos de plantas. O aprisionamento ou absorção física dentro das estruturas da parede celular podem ser responsáveis pela maior capacidade de sorção (DAO, 1991). Em experimento efetuado em Stoneville - Mississippi, foi constatado que resíduos de ervilhaca possuem maior capacidade de retenção de chlorimuron que resíduos de centeio e que a adsorção aumenta progressivamente com o aumento da decomposição dos resíduos (REDDY et al., 1995). Essa diferença entre as espécies pode estar relacionada a distintas composições físicas e químicas da palha. Resíduos de ervilhaca possuem ramos e caules finos, enquanto que o centeio possui colmos mais grossos. As diferenças na composição química incluem maior teor de lignina, aminoácidos e nitrogênio na ervilhaca e maior celulose e hemicelulose no centeio (WAGGER, 1989).

A desintegração física dos resíduos ao longo do tempo aumenta a área de superfície para a sorção de herbicidas em comparação com resíduos frescos no momento do plantio. Por outro lado, SIGUA et al., (1993) aponta que a interceptação da atrazina é maior quando é aplicada sobre resíduo fresco de milho do que resíduo envelhecido, devido a combinação de maior hidrofobicidade com maior capacidade de sorção. A interceptação não é influenciada apenas pela quantidade de palha, mas também pela formulação das moléculas do herbicida (comercial, microencapsulada e granulares) (ALLETO et al., 2010).

É importante salientar que a maior interceptação e adsorção da atrazina na palha dificulta a chegada do herbicida ao solo, local onde vai exercer sua ação sobre as plantas daninhas. Menores concentrações do herbicida na solução do solo podem representar menor eficácia de controle de plantas daninhas, mas também menor lixiviação do mesmo ao longo do perfil do solo (LOCKE et al., 2005), o que pode ser considerado favorável. No entanto, a adsorção da atrazina na palha não é um processo irreversível e fatores como o volume de precipitação e o tempo decorrente

entre a aplicação do herbicida e a precipitação podem influenciar no carregamento do herbicida ao solo.

7.4 CONCLUSÕES

- Os resultados destes experimentos indicam que a mineralização acumulada da atrazina aplicada aos solos com *V. sativa* é superior aos demais tratamentos, independente do período de armazenamento da amostra.
- O coeficiente de sorção da atrazina na palha é maior do que no solo e isso deve-se provavelmente ao maior teor de matéria orgânica na palha.
- A existência ou ausência de cobertura de inverno não afeta a capacidade de adsorção e a taxa de mineralização da atrazina no solo, indicando que o histórico de aplicação de atrazina, e não o tipo de manejo, é o fator determinante de sua degradação e sorção no solo

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado devido ao seu amplo espectro de controle de plantas daninhas, baixo custo e pelo efeito residual no solo. O uso de herbicidas é o principal método para o controle de plantas infestantes, em função de sua elevada praticidade, rapidez e eficiência. Apesar da grande importância, estudos efetuados em outros países e mesmo no Brasil indicam que atrazina é um herbicida com potencial de contaminação ambiental. Porém, este assunto tem recebido pouca atenção, havendo poucos trabalhos de pesquisa no Brasil sobre esse tema. Alternativas que minimizem os impactos ambientais de atrazina devem ser melhor investigadas para futura adoção pelos produtores rurais. A presente tese aborda um conjunto de estudos sobre o comportamento da atrazina aplicada sobre diferentes tipos e níveis de palha e em solos com distintos históricos de utilização de espécies de cobertura.

Os resultados descritos nessa tese revelam que a dinâmica de atrazina no ambiente é modificada pela presença de palha na superfície do solo. Nos capítulos 5 e 6, que estudaram, respectivamente, a persistência do herbicida por meio de bioensaio e o destino da atrazina na palha e sua passagem ao solo por meio de análises cromatográficas confirmam a hipótese inicialmente traçada, de que a palha depositada na superfície no sistema de plantio direto impede, em parte, a sua transposição para o solo.

Além disso, no capítulo 7 foi efetuado o estudo da mineralização do herbicida ao longo do tempo, comprovando-se outra hipótese inicial, de que a presença de palha na superfície acelera o processo de degradação do herbicida. Os estudos de mineralização foram efetuados em solos do estado do Mississippi, Estados Unidos, e desconhecemos se esses resultados podem ser extrapolados para as condições do Sul do Brasil, pois nossos solos apresentam características químicas, físicas e biológicas distintas dos solos do Mississippi. Caso a hipótese de que há incremento de mineralização na presença de palha na superfície fosse confirmada também no Sul do Brasil, poderia-se deduzir que pelo menos dois fenômenos estariam provocando a

redução de presença de atrazina em solos cobertos com palha. O primeiro, a adsorção de atrazina na palha de cobertura. O capítulo 5 da tese confirma que a atrazina fica mais retida na palha de cobertura do que no próprio solo. O segundo, as maiores taxas de mineralização de atrazina em solo coberto com palha resultaria em redução da quantidade de herbicida detectada no solo.

Esses dois fatores atuando em conjunto também contribuiriam para explicar o motivo para haver menor lixiviação de atrazina no perfil em solo coberto com palha, outra hipótese inicial que foi confirmada. Esse efeito foi comprovado através de análise cromatográfica das concentrações de atrazina no perfil do solo (capítulo 6 da tese). No presente trabalho, o movimento vertical da atrazina não ultrapassou a profundidade de 8 cm, mesmo no tratamento em que o solo não recebeu cobertura de palha. Assim, é possível afirmar que, a adoção da cobertura do solo pelos agricultores objetivando a redução da lixiviação dos herbicidas seria mais eficaz e traria maior benefício ao ambiente em regiões com solo e clima que favorecessem o processo de lixiviação de atrazina.

Os resultados das análises de persistência demonstraram que houve impedimento da passagem da atrazina em períodos próximos a aplicação em tratamentos com elevados níveis de palha de aveia preta na superfície, mas houve dessorção do herbicida da palha para o solo, ao longo do tempo. Enquanto que, a atrazina aplicada sobre diferentes quantidades de palha de mucuna preta resultou em baixa atividade do herbicida. Uma explicação para a menor meia-vida (capítulo 5) e a não quantificação de atrazina pelo ensaio de lixiviação com mucuna preta (capítulo 6) está no resultado obtido no trabalho de cinética de mineralização (capítulo 7), que aponta maior degradação de atrazina aplicada a solos com histórico de cobertura com espécies leguminosas. Porém, deve-se novamente ressaltar que as condições de clima e solo onde foi determinada a mineralização de atrazina (Mississippi, EUA) eram completamente distintas das condições do local onde foi analisada a persistência do herbicida (Pato Branco, Brasil). Além disso, deve-se observar que as diferenças de comportamento ambiental de atrazina entre os experimentos a campo com palha de aveia preta e mucuna preta podem ser devido às diferentes composições das palhas de cobertura e também às distintas épocas do ano em que os ensaios foram conduzidos, produzindo diferenças no volume de precipitações e as temperaturas máximas e mínimas. É possível que avaliações utilizando diferentes espécies (leguminosas e gramíneas) conduzidas no mesmo período poderiam proporcionar

resultados mais precisos e menores quantidades de palha facilitariam a condução dos experimentos.

Embora a presença de palha de aveia preta sobre a superfície reduza a transposição do herbicida para o solo, mesmo a utilização de elevadas quantidades não prejudicou a eficiência de controle de plantas daninhas. Isso significa que efeitos físicos gerados pela presença da palha provavelmente atuaram complementando os níveis de controle de plantas daninhas exercidos pelo herbicida, esse efeito complementar no controle de plantas daninhas também foi demonstrado na combinação do nível de atrazina de 2100 g i.a ha⁻¹ com 1387 kg ha⁻¹ de palha de mucuna preta. Os resultados em conjunto apontam a possibilidade de redução dos níveis de atrazina aplicados nas áreas em sistemas com cobertura com palhada, contribuindo para a redução dos problemas potenciais gerados pela aplicação desse herbicida (capítulo 4).

Apesar da presença de atrazina ter sido quantificada por meio de análises cromatográficas, os ensaios realizados nesta tese não foram complementados com o monitoramento da presença de metabólitos de atrazina oriundos do processo de degradação (hidroxiatrazina, deetilatrazina e deisopropilatrazina). A análise do destino ambiental dos metabólitos desse herbicida é desejável, pois resultaria em informações importantes, considerando que são substâncias potencialmente poluentes de água e solo.

9 REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C.; Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005.

ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.32, p.389-401, 2000.

ALLETTO, L. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for sustainable development**, v. 30, p. 367-400, 2010.

AGROFIT. Ministério da Agricultura. Disponível em:<http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 11 jan. 2015.

AITA, C.; GIACOMINI, S.J. Decomposição e liberação de nitrogênio dos resíduos culturais de plantas de cobertura de solo solteiras e consorciadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.4, p.601- 612, 2003.

ALBUQUERQUE, M. A. et al. Mineralização e sorção de atrazina em latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de ciência do solo**. v.25, p. 179-188, 2001.

ALISTER, C.; KOGAN, M. ERI: Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agricultural use. **Crop Protection**, v. 25, n.3, p.202-211, 2006.

ALLETTO, L. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for sustainable development**, v. 30, p. 367-400, 2010.

ALTIERI, M. A et al. Enhancing crop productivity via weed suppression in organic no-till cropping systems in Santa Catarina, Brazil. **Journal of Sustainable Agriculture**, v.35, n.8, p.855–869, 2011.

AQUINO, R. F. et al. Avaliação da contaminação pelo herbicida atrazina em uma área de várzea cultivada com milho. In: Congresso Brasileiro de Resíduos Orgânicos, Vitória, 2009.

ARBELI, Z.; FUENTES, C. L. Accelerated biodegradation of pesticides: an overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension. **Crop Protection**, v. 26, n.12, p. 1733-1746, 2007.

ARIAS-ESTÉVES, M. T. The mobility and degradation of pesticides in soils and pollution of groundwater resources. **Agriculture, ecosystems and environment**, v. 123, p..247-260, 2008.

ARMAS, E. D. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v.32, n.7, p. 1727-1733, 2009.

BALBINOT Jr. A.A. et al. Palha de ervilha em cobertura morta do solo afeta a incidência de plantas daninhas e a produtividade do milho. **Revista de Ciências Agroveterinárias**. v. 2, n.1, p.42-49, 2003.

BALBINOT JR., A.A. et al. Efeito de coberturas de inverno e sua época de manejo sobre a infestação de plantas daninhas na cultura de milho. **Planta Daninha**, v.25, n.3, p.473-480, 2007.

BANKS, P. A.; ROBINSON, E. L. The fate of oryzalin applied to straw-mulched and nonmulched soils. **Weed Science**, v.32, p.269-272, 1984.

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

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

BARBASH, J.E.; RESEK, E.A. Pesticides in ground water: Distribution, trends, and governing factors: Volume 2 of the series: Pesticides in the Hydrologic System, Ann Arbor Press: Chelsea, Michigan, 1996.

BARBER, J.A.S.; PARKIN, C. S. Fluorescent tracer technique for measuring the quantity of pesticide deposited to soil following spray applications. **Crop Protection**, v. 22, p. 15–21, 2003.

BARBOSA, Daniela B. P. **Degradação de atrazina em solo sob plantio direto aplicada em formulações de liberação controlada**. 2013, 90f. Tese (Doutorado em Ciências do solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BARNI, N. A. et al. **Plantas recicladoras de nutrientes e de proteção do solo, para uso em sistemas equilibrados de produção agrícola**. Porto Alegre: FEPAGRO, 2003.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 28, p. 1341-1348, 1996.

BAUMAN, T. T.; ROSS, M. A. Effect of three tillage systems on the persistence of atrazine. **Weed Science**, v. 31, n. 3, p. 423-426, 1983.

BELLINI, I.M. et al. Bacterial consortia from raw water and sludges from water potabilization plants are able to degrade atrazine. *Int. Biodeter. Biodegr.* v. 90, p.131–139, 2014.

BERTOL, I. et al. Persistência dos resíduos culturais de aveia e milho sobre a superfície do solo em semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n.4, 705-712, 1998.

BERWANGER, A.L. et al. Ecofisiologia de aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) nas condições da região oeste catarinense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Ribeirão Preto, 2003. **Anais...** Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003.

BIEDERBECK, V. O.; ZENTNERA, R. P.; CAMPBELL, C.A. Soil microbial populations and activities as influenced by legume green fallow in a semiarid climate. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, p. 1775-1784, 2005.

BITTENCOURT, H. V. H. et al. Effect of winter cover crop biomass on summer weed emergence and biomass production. **Journal of Plant Protection Research**, v.53, n.3, p.248–252, 2013.

BOHN, T. et al. Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine disrupting pesticides. **Food Additives Contaminants**, v. 28, p.1041–1054, 2011.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, v.61, p. 668–676, 2005.

BURAUUEL, P.; WAIS, A.; FÜHR, F. The lysimeter concept. In: FÜHR, J.R.; PRIMMER, J.O. (Ed.) **Soil bound residues**. Washington: ACS, 1998. p.177-188.

CABEZAS, W.A.R.L. Imobilização de nitrogênio da uréia e do sulfato de amônio aplicado em pré- semeadura ou cobertura na cultura de milho, no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, n.2, p. 215-226, 2005.

CAPRIEL, P.; HAISCH, A.; KHAN, S.U. Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in mineral soil nine years after herbicide application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, p.567-569, 1985.

CAVENAGHI, A. L. et al. Dinâmica de herbicidas em palhada de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DASOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 8, 2002, Recife-PE. **Anais...** Piracicaba: STAB, 2002. p.170-174.

CERDEIRA, A. L. et al. Lixiviação de atrazina em solo em área de recarga do aquífero guarani. **Revista brasileira de herbicidas**, Passo Fundo, v. 4, n.1, p. 99-101, 2005.

CERETTA, C.A. *et al.* Produção e decomposição de fitomassa de plantas invernais de cobertura de solo e milho, sob diferentes manejos da adubação nitrogenada. **Ciência Rural**, v. 32, p. 49-54, 2002.

CHAUHAN, B. S. Weed ecology and weed management strategies for dry seeded rice in Asia. **Weed Technology**, v.26, p.1–13, 2012.

CHENG, H. H. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.** *Soil Science Society of America*, n. 2, 529 p., 1990.

CLARK, A.J. et al. Effects of a grass-selective herbicide in a vetch-rye cover crop system on nitrogen management. *Agronomy Journal*, v.99, p.36–42, 2007.

COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. D. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 3, p. 269-276, 2012.

CORREIA, F. V. et al. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** Curitiba, v. 17, p.37-46, 2007.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido **Revista Brasileira de Ciência de solo**, v.30, p. 183-192, 2006.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola *Rev. Bras. de Cienc. do Solo*, 34, 525-534, 2010.

CORREIA, F. V. et al. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** Curitiba, v. 17, p.37- 46, 2007.

COSTA, A. G. F. et al. Eficácia de herbicidas no controle de plantas daninhas absorvidos diretamente da palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. Anais... São Pedro: SBCPD, 2004, p.150-151.

COSTA, Ana Catarina da Silva Portinha. **Studies on the biodegradation of atrazine in soils contaminated with a commercial formulation containing atrazine and s-metolachlor: scale-up of a bioremediation tool based on *Pseudomonas* sp. ADP and evaluation of its efficacy.** 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Biologia e Biotecnologia) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

DAHLEM, A. R. Plantas de cobertura de inverno em sistemas de produção de milho sob plantio direto no sudoeste do Paraná. 2013, 97f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

DALAL R.C.; HENDERSON P.A.; GLASBY J.M. Organic matter and microbial biomass in a vertisol after 20 yr of zero-tillage. *Soil Biology Biochemical*, v.23, p. 435–441, 1991.

DAO, T. H. Subsurface mobility of metribuzin as affected by crop placement and tillage method. *Journal Environmental Quality*, v.24, p.1193–1198, 1995.

DAO, T.H. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and s-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. *Journal of Environmental Quality*, v. 20, n.1, p. 203-208, 1991.

DELMONTE, A. A et al. Persistence of the biocide activity of atrazine in soils of the southeast of Buenos Aires Province. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 14, n. 2, 1996.

DICK, D.P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solo brasileiros: Composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v. 33, p. 14-19, 2010.

DINELLI, G. et al. Comparison of persistence of atrazine and Metolachlor under field and laboratory conditions. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, p.3037-3043, 2000.

DORAN, J. W. Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage. **Soil Science**, v.44, p.765-771, 1980.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPQ, 2006. 412p.

ERASMO, E.A.L. et al. Potencial de espécies utilizadas como adubo verde no manejo integrado de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v. 22, p. 337-342. 2004.

FACELLI, J.M.; PICKETT, S.T.A. Plant litter: light interception and effects of an old-field plant community. **Ecology**, v. 72, n. 3, p. 1024-1031, 1991.

FERRAZ, S. et al. **Efeito do cultivo de duas espécies de *Mucuna* sobre a população de *Meloidogyne exigua*, *M. incógnita* e *M. javanica*, em casa de vegetação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE NEMATOLOGIA, 24., 2003, Petrolina. Programas resumos. Petrolina: Sociedade Brasileira de Nematologia: Embrapa Semi-Árido, p.79, 2003.

FERREIRA, T. N.; SCHWARZ, R. A.; STRECK, E. V. **Solos: manejo integrado e ecológico – elementos básicos**. Porto Alegre: EMATER/RS, 2000. 95p.

FERRI, M. et al. Lixiviação do herbicida acetoclor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13. p. 147-156, 2003.

FERRI, M. V. W; VIDAL, R. A. Persistência do acetochlor em solo sob semeadura direta e convencional. **Planta Daninha**, v. 20, n.1, p.133-139, 2002.

FERRI, M.; RIZZARDI, M. Destinos dos herbicidas no ambiente. In: VIDAL, R.A.; MEROTO JR., A. **Herbicidologia**. Porto Alegre: Evangraf, p. 87-99. 2001.

FLECK, N.G.; VIDAL, R.A. Inibidores do fotossistema 2. In: VIDAL R.A.; MEROTTO Jr, A. **Herbicidologia**. Porto Alegre: Evangraf, 2001. p.100-112.

FLOSS, E. L. Benefícios da biomassa de aveia ao sistema de semeadura direta. **Revista Plantio Direto**, v.57, ed.1, p.25-29, 2000.

FONTANETTI, A. et al. Adubação verde no controle de plantas invasoras nas culturas de alface-americana e de repolho. **Ciência e agrotecnologia**, v. 28, n. 5, p. 967-973, 2004.

FORMENTINI, Edgar A. et al. **Cartilha sobre adubação verde e compostagem (Cartilha Sobre Leguminosas)**. Vitória, 2008.

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

FORNAROLLI, D. A. **Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine**. 1997. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1997.

FORNAROLLI, D.A. **Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine**. UEL-Londrina, PR. 1997. Dissertação de Mestrado.

GASTON L.A., BOQUET D.J., BOSCH M.A. Fluometuron wash-off from cover crop residues and fate in a loessial soil. **Soil Science**, v.166, p.681–690, 2001.

GASTON, L.A.; LOCKE, M.A. Acifluorfen sorption, degradation, and mobility in a Mississippi delta soil. **Soil Science Society of America journal**, v.64, p. 112– 121, 2000.

DiGILES, C. H. et al. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973–3993, 1960.

GOMES JR, F. G; CHRISTOFFOLETI, P. J. Biologia e manejo de plantas daninhas em áreas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.26, n.4, p. 789-798, 2008.

GOMES, D. S. et al. Supressão de plantas espontâneas pelo uso de cobertura vegetal de crotalária e sorgo. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v.9, n.2, p. 206-213, 2014.

GOMES, F.G; CHIRTOFOLETTI, J.P. Biologia e manejo de plantas daninhas em área de plantio direto. **Planta Daninha**, v. 26, n.4, p. 789-798, 2006.

GONÇALVES, S. L. Decomposição de resíduos de aveia e trigo em função do tempo e do manejo do solo. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**. Londrina, 2010.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F. ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environmental International**, v.26, p. 483-495, 2001.

GUIMARÃES, G. L. **Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. Série técnica IPEF**. Piracicaba, v. 4, p.159-180, 1987.

GUSTAFSON, D.; HOLDEN, L.R. Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability. **Environmental Science and Technology**, v.24, n.7, p.1032-1038, 1990.

HALL, F. K.; HARTWIG, N. L.; HOFFMAN, L.D. Application mode and alternate cropping effects on atrazine losses from a hillside. **Journal Environmental Quality**, v. 12, n. 3, p. 336-341, 1983.

HANG, S. et al. Changes of atrazine extractable residues in Molisols under non-tillage systems. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v.96, p.243-249, 2007.

HANG, S. et al. Satellite images as a tool to identify accelerated atrazine mineralization in soils. **Crop Protection**, v.30, p.663-670, 2011.

HANG, S.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Vertical variation of atrazine mineralization capacity in soils. **Agriscientia**, v.24, p. 87-95, 2007

HOUOT, S. et al. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 32, p. 615 – 625, 2000.

ISENSEE, A.R.; SADEGHI, A.M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, p. 462-467, 1994.

JACOBSEN, C. S. et al. Bioavailability of triazine herbicides in a sandy soil profile. **Biology and fertility soils**, v.33, p.501-506, 2001.

JAVARONI, R. C.A., LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M. O. Comportamento dos herbicidas e alachlor em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**. São Paulo, v.22, n.1, p.58-64, 1999.

JENKS, B.M.; ROETH, F.W.; MARTIN, A.R.; McCALLISTER, D.L. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. **Weed Science**, v.46, p.132-138, 1998.

KAEFER, J. E. Influência das épocas de manejo químico da aveia-preta sobre a incidência de plantas daninhas e desempenho produtivo do milho. Semina: **Ciência Agrárias**, v.33, n.2, p.481-490, 2012.

KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of triazine herbicides. **Residue Reviews**, v.32, p.235-265, 1970.

KLEINSCHMITT, A. et al. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1794-1798, 2006.

KLEINSCHMITT, A.R.B. **Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do estado do Rio Grande do Sul**. 2003.78f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência do solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

KLEINSCHMITT, Adriana. **Transporte e retenção de triazinas em compartimentos ambientais terrestres e aquáticos em área de milho no sistema de plantio direto**. 2007. 136 f. Tese (doutorado em agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KRAHENBUHL, F. et al. Adsorção de atrazina, desetilatraxina e hidroxiatraxina em latossolo vermelho escuro sob cerrado e sob plantio direto no Distrito Federal. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Maringá, v. 4, n. 2, p. 62-76, 2005.

KRUGER, E.L. et al. Persistence and degradation of (¹⁴C) atrazine and (¹⁴C) deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.12, p. 1959-1967, 1993.

KRUTZ, J. L. et al. Atrazine dissipation in s-triazine- adapted and nonadapted soil from Colorado and Mississippi: implications of enhanced degradation on atrazine fate and transport parameters. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p.848–857, 2008.

KRUTZ, L. J. et al. Agronomic and environmental implications of enhanced s-triazine degradation. **Pest Management Science**, v.66, p.461-481, 2010.

KRUTZ, L. J. et al. Enhanced atrazine degradation: evidence for reduced residual weed control and a method for identifying adapted soils and predicting herbicide persistence. **Weed Science**, Oxford, v.57, p.427-434, 2009.

KRUTZ, L.J. et al. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. **Weed Science**, v. 53, p. 353–367, 2005.

KRUTZ, L.J. et al., Enhanced degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glasshouse. **Pest Management Science**, Sussex, v. 63, p. 23-31, 2007.

KRUTZ, L.J. et al., Enhanced degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glasshouse. **Pest Management Science**, Sussex, v. 63, p. 23-31, 2007.

LAMOREAUX, R. J.; JAIN, R.; HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. In: Brighton Crop Protection Conference, 20. **Weeds**, v. 3, p. 1015-1220, 1993.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; SCHEUNERT, I. Fate of the herbicide ¹⁴C-terbuthylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. **Chemosphere**, v.45, p.387-398, 2001.

LAVORENTI, A. et al. Reactions of diclosulam in a Rhodic Hapludox soil under no-till and conventional tillage systems. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 27, p.183–190, 2003.

LAVY, T.L.; ROETH, F.W.; FENSTER, C.R. Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. **Journal Environmental Quality**, v.2, p.132-137, 1973.

LIEBMAN, M.; SUNDBERG, D. N. Seed mass affects the susceptibility of weed and crop species to phytotoxins extracted from red clover shoots. **Weed Science**, v. 54, n. 2, p. 340-345, 2006.

LIN, C.H. et al. Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses: transformation, uptake, and detoxification. **Journal Environmental Quality**, v. 37, n. 1, p. 196–206, 2008.

LOCKE M.A.; HARPER S.S. Metribuzin degradation in soil: II-effects of tillage. **Pesticide Science**, v.31, p. 239–247, 1991.

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

LOCKE, M.A. et al. Conservation cotton production in the southern United States: herbicide dissipation in soil and cover crops. **Weed Science**, v. 53, p. 717–727, 2005.

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

LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine efficacy and longevity as affected by tillage, liming, and fertilizer type. **Weed Science**, v. 30, n. 3, p. 273-280, 1982.

LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine retention by crop residues in reduced-tillage systems. **Proceedings South Weed Science Society**, v.32, p.303-307, 1979.

LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine retention by crop residues in reduced-tillage systems. **Proceedings South Weed Science Society**, v.32, p.303-307, 1979.

MA, L.; SELIM, H. M. Predicting pesticide transport in Mulch-Amended Soils: A two-compartment model. **Soil Science Society of America**, v.69, p. 318-327, 2005.

MARCHESAN, E. D et al. Leaching of atrazine in commercial and xerogel formulations in oxisol using bioassay and chromatographic methods. **Planta Daninha**, v. 33, n.2, p. 323-329, 2015.

MARCHESAN, E. D. **Eficiência agronômica e comportamento de formulações de atrazina com taxas distintas de liberação em latossolo vermelho distroférico**. 2011, 128f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em produção vegetal) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

MARTINAZZO, Rosane. **Dinâmica da atrazina e da mesotriona em solos: degradação acelerada, sorção e implicações ambientais**. 2010, 115f. Tese (Doutorado em Ciências do solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MARTIN-LAURENT, F. et al. Estimation of atrazine-degrading genetic potential and activity in three French agricultural soils. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 48, p. 5425–5435, 2004.

MILLER, J. L.; WOLLUM, A.G.; WEBER, J.B. Degradation of carbon-14-atrazine and carbon-14-metolachlor in soil from four depths. **Journal of environmental quality**, v.26, p.633-638, 1997.

MONQUERO, P.A. *et al.* Efeito de adubos verdes na supressão de espécies de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v. 27, n.1, p. 85-95, 2009.

MONQUERO, P.A. et al. Eficácia de herbicidas em diferentes épocas sobre *B. pilosa* e *I. quamoclit* em área de cana-de-açúcar colhida mecanicamente. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.563-570, 2009.

MORAES, P. V. D. *et al.* Manejo de plantas de cobertura no controle de plantas daninhas e desempenho produtivo da cultura do milho. **Semina: Ciências Agrárias**, v.34, n.2, p.497-508, 2013.

MORAES, P. V. D. *et al.* Manejo de plantas de cobertura no controle de plantas daninhas na cultura do milho. **Planta Daninha**, v.27, n.2, p.289-296, 2009.

MUELLER, T. C.; STECKEL, L.E.; RADOSEVICH, M. Effect of soil pH and previous atrazine use history on atrazine degradation in a Tennessee field soil. **Weed Science**, v.58, n.4, p.478-483, 2010.

NAKAGAWA, L. E. *et al.* Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.30, n.4, p.471-476, 1995.

NAKAGAWA, L. E.; D' ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligado do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.8, p. 1509-1515, 2000.

NEGRISOLI, E. *et al.* Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. **Planta Daninha**, v. 25, n.3, p.621-628, 2007.

NEURATH, S., *et al.* Atrazine distribution measured in soil and leachate following infiltration conditions. **Chemosphere**. v. 54, p. 489-496, 2004.

NUNES, A. L.; VIDAL, R. A. Persistência do herbicida s-metolachlor associado ao glyphosate ou paraquat em plantio direto. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n.2, p. 385-393, 2008.

OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-111, 2001.

OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1998.

OLIVEIRA, M.F. **Comportamento de herbicidas no ambiente**. In: OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J. (Ed.). Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Agropecuária, p. 315-362, 2001.

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

OSTROFSKY, E. B.; TRAINA, S. J.; TUOVINEN, O. H. Variation in atrazine mineralization rates in relation to agricultural management practices. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p. 647–657, 1997.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil microbiology and biochemistry**. 3.ed. San Diego: Academic Press, p. 340. 1996.

PESSOA, M. C. P. Y. et al. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.111-122, 2003.

POPOV, V.H., et al. Atrazine degradation in soils: The role of microbial communities, atrazine application history, and soil carbon. **Soil Research**. v. 43, p. 861–871, 2005.

PRADO, B. Fate of atrazine in a soil under different agronomic management practices. **Journal of environmental Science and Health, Part B**, v. 49, p. 844-855, 2014.

PRATES, H. T. Efeito do extrato aquoso de leucena na germinação e no desenvolvimento de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 5, p. 909-914, 2000.

RADOSEVICH, S. R.; HOLT, J. S.; GHERSA, C. M. Ecology of weeds and invasive plants: relationship to agriculture and natural resource management. **New York: John Wiley & Sons**, 454 p., 2007.

RADOSEVICH, S.; HOLT, J.; GHERSA, C. **Weed ecology**. 2.ed. New York: Wiley, 1997. 588 p.

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

REDDY, K.N. et al. Chlorymuron Ethyl sorption and desorption kinetics in soils and herbicide-desiccated cover crop residues. **Journal of agricultural food chemical**, v. 43, 2752-2757, 1995.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A.; GASTON, L.A. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics. **Soil Science**, Madison, v.150, n.7, p.501-509, 1997.

RITCHIE, S.W.; HANWAY, J.J.; BENSON, G.O. **How a corn plant develops**. Ames, Iowa State University of Science and Technology, 1993. 26p. Special Report, 48.

RITCHIE, S.W.; HANWAY, J.J.; BENSON, G.O. **How a corn plant develops. Ames, Iowa State University of Science and Technology, Cooperative Extension Service**. 1993. Disponível em :< http://www.biologie.uni-hamburg.de/bonline/library/maize/www.ag.iastate.edu/departments/agronomy/corngr_ows.html#vegetative >. Acesso em: 09 nov. 2010.

RIZZARDI, M.A. et al. Controle de plantas daninhas em milho em função de quantidades de palha de nabo forrageiro. **Planta Daninha**, v. 24, p. 263-270, 2006.

RIZZARDI, M.A.; SILVA, L.F. Influência das coberturas vegetais de aveia-preta e nabo forrageiro na época de controle de plantas daninhas em milho. **Planta Daninha** v.24, n.4, p.669-675, 2006.

RODRIGUES, B. N. Influência da cobertura morta na retenção do imazaquin em plantio direto de soja. **Planta Daninha**, v.18, n.2, p.231-239, 2000.

RODRIGUES, B.N. *et al.* Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, v. 11, p. 21-28, 1993.

RODRIGUES, B.N. *et al.* Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, v. 11, p. 21-28, 1993.

RODRIGUES, B.N. *et al.* Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida trifluralin. **Planta Daninha**, v.16, n.2, p.163-173. 1998.

ROSS, M. A.; LEMBI, C. A. **Applied Weed Science**. 3rd. ed. Columbus: Pearson, 2008.

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

RUFFO, M.; BOLLERO, G.A. Residue decomposition and prediction of carbon and nitrogen release rates based on biochemicals fractions using principal-component regression. **Agronomy Journal**, v. 95, 1034-1040, 2003.

SÁ MENDONÇA, E.; CARVALHO LEITE, L.F. Modelagem matemática e simulação da dinâmica da matéria orgânica do solo. In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. **Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas – modelagem matemática e métodos auxiliares**. Dourados, 2006, p. 75-106.

SANTOS, Henrique P dos. *et al.* Leguminosas anuais de inverno. In: FONTANELI, Renato S.; SANTOS, Henrique P dos.; FONTANELI, Roberto S. (Ed.). Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região Sul-Brasileira. Passo Fundo : Embrapa Trigo, 2009a. 340p.

SCHERER, E.C.; BALDISSERA, I.J. Mucuna: a proteção do solo em lavoura de milho. **Agropecuária Catarinense**, v.1, n.1, p.21-25, 1985.

SCHWAB, A.P.; SPLICHAL, P.A.; BANKS, M.K. Persistence of atrazine and alachlor in ground water aquifers and soil. **Water Air Soil Pollution**, v. 171, p. 203–235, 2006.

SELIM, H. M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.1445-1454, 2003.

SELLERS, B. A. *et al.* Effects of soil amendments on herbicide efficacy and leaching. **Weed Technology**, v. 15, p. 686-696, 2001.

SENSEMAN, S. A. **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence: Weed Science Society of America, p.458, 2007.

SEVERINO, F. J.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Banco de sementes de plantas daninhas em solo cultivado com adubos verdes. **Bragantia**, v.60, n.3, p.201-204, 2001.

SHANER, D. J.; HENRY, W. B. Field history and dissipation of atrazina and metolachlor in Colorado. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v.36, 2007.

SHANER, D. L.; HENRY, W. B. Field history and dissipation of atrazine and metolachlor in Colorado. **Journal of Environmental Quality**, v.36, p.128–134, 2007.

SHANER, D. Spatial distribution of enhanced atrazine degradation across northeastern Colorado cropping systems. **Journal of Environmental Quality**, v.40, p.46–56, 2011.

SHAPIR, N. The potential of soil microorganisms to mineralize atrazine as predicted by MCH-PCR followed by nested PCR. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 46, p.425–432, 2000.

SHELTON, D. R. et al. Effect of wetting and drying of soil on sorption and biodegradation of atrazine. **Weed Science**, v.43, p.298–305, 1995.

SIGUA, G. C.; ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. **Soil Science**, v. 156, n. 4, p. 225-232, 1993.

SILVA, Ferdinando M. L. **Eficácia do herbicida mesotrione aplicado no sistema de cana crua**. 2010. 82 f. Dissertação (mestrado em agronomia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2010.

SILVA, P.R.F. *et al.* Estratégias de manejo de coberturas de solo no inverno para cultivo do milho em sucessão no sistema de semeadura direta. **Ciência Rural**, v. 36, n. 3, p. 1011-1020, 2006.

SINGH, M.; SAINI, S.S. Planting Date, Mulch, and Herbicide Rate Effects on the Growth, Yield, and Physicochemical Properties of Menthol Mint (*Mentha arvensis*). **Weed Technology**, v.22, n.4, p. 691-698, 2008.

SIQUEIRA, J.O.; FRANCO, A.A. **Biotechnologia do solo: fundamentos e perspectivas**. Brasília: Ministério da educação – ABEAS, ESAL/FAEPE.

SORENSEN, B.A. et al. Formation and movement of ¹⁴C-atrazine degradation products in sandy loam soil under field conditions. **Weed Science**, v.41, p.239-245, 1993.

SORENSEN, B.A., SHEA, P.J., ROETH, F.W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation. **Weed Research**, v.31, p.333–345, 1991.

SOUZA, I. F. Alelopatia de plantas daninhas. **Informe Agropecuário**, v. 13, p. 75-78, 1988.

SPARLING, G. et al. Atrazine mineralization in New Zealand top soils and subsoils: influence of edaphic factors and numbers of atrazine-degrading microbes. **Soil Research**, v.36, p. 557–570, 1998.

TANDON, S.; SINGH, A. Field dissipation kinetics of atrazine in soil and post-harvest residues in winter maize crop under subtropical conditions. **Chemistry and Ecology**, v.31, n.3, p. 273-284, 2015.

TEASDALE, J. R. et al. Influence of hairy vetch residue on atrazine and metolachlor soil solution concentration and weed emergence. **Weed Science**, v. 51, n. 4, p. 628-634, 2003.

TEASDALE, J. R.; MOHLER, C.L. Light transmittance, soil temperature, and soil moisture under residue of hairy vetch and rye. **Agronomy Journal**, v.85, n.3, p.673-680, 1993.

TEASDALE, J.R.; PILLAI, P.; COLLINS, R. Synergism between cover crop residue and herbicide activity on emergence and early growth of weeds. **Weed Science**, v. 53, p. 521-527, 2005.

TEIXEIRA, C. M.; ARAUJO, J. B. S.; CARVALHO, G. J..Potencial alelopático de plantas de cobertura no controle de picão-preto (*Bidens pilosa* L.).**Ciência e Agrotecnologia**, v.28, n.3, p. 691-695, 2004.

THEISEN, G.; VIDAL, R.A.; FLECK, N.G. Redução da infestação de *Brachiaria plantaginea* em soja pela cobertura do solo com palha de aveia-preta. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 4, p. 753-756, 2000.

TOFOLLI, G. R. et al. **Dinâmica de atrazine em palha de aveia e cana-de-açúcar**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. Resumos... Gramado: SBCPD, 2002. p.158.

TONIETO, Thiago A. P. **Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua**. 2014. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

TRAGHETTA, D. G. et al. **Mecanismos de sorção e degradação de atrazina em solo e água: estudos espectroscópicos e polarográficos**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. São Carlos, SP. UFSCar/USP, p. 146-148.1996.

TREZZI, M. M.*et al.* Efeitos de resíduos da parte aérea de sorgo, milho e aveia na emergência e no desenvolvimento de plântulas de leiteiro (*Euphorbia heterophylla*) resistentes a inibidores da ALS. **Planta Daninha**,v. 24, p. 443-450, 2006.

TREZZI, M. M.; VIDAL, R.A.Potencial de utilização de cobertura vegetal de sorgo e milho na supressão de plantas daninhas em condição de campo: II-Efeitos da cobertura morta. **Planta Daninha**, v. 22, n.1, p. 1-10, 2004.

TREZZI, M.M. et al. Atrazine persistence applied as commercial and xerogel formulations in oxisol. **Planta daninha**, v.31, n.3, p.667-675, 2013.

TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A. Potencial de utilização de cobertura vegetal de sorgo e milho na supressão de plantas daninhas em condição de campo. **Planta Daninha**, v. 22, p. 1-10, 2004.

VELINI, E. D. et al. 2004. **Efeitos da palhada de cana colhida crua sobre a eficiência do Velpar K (hexazinona+diuron)**. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 24., 2004, Londrina - PR. Anais... Londrina: SBCPD, 1: 14.

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

VENCILL, W. K. Herbicide handbook. 8.ed. Lawrence, K.S.: **Weed Science Champaign**, p, 493. 2002.

VIDAL, R.A. **Amount of crop residues in no-till farming affects weed-crop ecosystems**. West Laffayette (EUA): Purdue University, 1995, 161 p. Tese de Doutorado. Purdue University, West Laffayette, EUA. 1995.

VONBERG, D.; VANDERBORGHT, J.; CREMER, N. et al. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. **Water Research**, v. 50, p. 294-306, 2014.

WAGGER, M.G. Time of desiccation effects on plant composition and subsequent nitrogen release from several winter annual cover crops. **Agronomy Journal**, v.81, p.236–241, 1989.

WANG, Y. S. et al. Dissipation of three s-triazine herbicides, atrazine, simazine and ametryn in subtropical soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.55, n.3, p.351-358, 1995.

WAUCHOPE, R. D. et al. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 123, p.1–155, 1992.

WICKS, D. A. et al. Influence of Wheat (*Triticum aestivum*) Straw Mulch and Metolachlor on Corn (*Zea mays*) Growth and Yield. **Weed Science**. v.42, n. 1, p.141-147, 1994.

WIEDER, R. K.; LANG, G.E. A critique of the analytical methods used in examining decomposition data obtained from litter bags. **Ecology**, New York, v. 63, n. 6, 1636-1642, 1982.

WISNIEWSKI, C.; HOLTZ, G.P. Decomposição da palhada e liberação de nitrogênio e fósforo numa rotação aveia soja sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.32, p.1191-1197, 1997.

YOUNG, F. L.; THORNE, M. E. Weed-species dynamics and management in no-till and reduced-till fallow cropping systems for the semi-arid agricultural region of the Pacific Northwest, USA. **Crop Protection**, v. 23, p.1097-1110, 2004.

YU, L. et al. Response of four fall-seeded cover crops to residues of selected herbicides. **Crop Protection**, v. 75, p. 11-17, 2015.

ZABLOTOWICZ, R. M.; WEAVER, M. A.; LOCKE, M. A. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. **Weed Science**, v. 54, p. 538-547, 2006.

ZABLOTOWICZ, R.M.; LOCKE, M.A.; SMEDA, R.J. Degradation of 2,4-D and fluometuron in cover crop residues, **Chemosphere**, v.37, p.87–101, 1998.

APÊNDICES

Apêndice 1- Resumo da análise de variância do rendimento de grãos de milho, em função da quantidade de palha de aveia e das doses de atrazina.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Bloco	3	177530	0.8691
Dose	3	779247	0.3812
Palha	3	4112028	0.0025
Dose.Palha	9	1979354	0.0145
Resíduo	45	744599	
Total	63		
Coeficiente de variação	6.17		

Apêndice 2- Resumo da análise de variância do rendimento de grãos de milho, em função da quantidade de palha de mucuna preta e das doses de atrazina.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Bloco	3	5879645	0.00097
Palha	3	2547230	0.0464
Dose	3	1851245	0.1133
Dose.Palha	9	1232296	0.2429
Resíduo	45	1180115	
Total	63	868633	
Coeficiente de variação	6.57		

Apêndice 3- Resumo da análise de variância do número total de plantas daninhas por m², em função das quantidades de palha e doses de atrazina, aos 7(A), 21(B), 28(C) e 35(D) dias após a aplicação (DAA).

Causas de variação	G.L	QM (7 DAA)	QM (21 DAA)	QM (28 DAA)	QM (35 DAA)
Bloco	3	338,62*	344,18	161,34	44,04
Dose	3	26244*	69762,02*	88580,64*	28730,25*
Palha	3	1119,41*	1028,09*	1015,59*	436,29*
Dose.Palha	9	1119,41*	1028,09*	1015,59*	436,29*
Resíduo	45	141,71	198,60	326,24	59,14
Total	63				
Coeficiente de variação (7 DAA)	58,78				
Coeficiente de variação (21 DAA)	42,68				
Coeficiente de variação (28 DAA)	48,55				
Coeficiente de variação (35 DAA)	36,29				

Apêndice 4- Resumo da análise de variância do número total de plantas daninhas por m², em função das quantidades de palha e doses de atrazina, aos 7(A), 21(B), 28(C) e 35(D) dias após a aplicação (DAA).

Causas de variação	G.L	QM (7 DAA)	QM (21 DAA)	QM (28 DAA)	QM (35 DAA)
Bloco	3	31,60	39,04	39,55	50,22
Dose	3	4148,18*	7776,54*	9533,76*	10826,35*
Palha	3	390,93*	529,37*	773,55*	793,52*
Dose.Palha	9	206,22*	220,36*	276,98*	291,03*
Resíduo	45	47,23	55,48	50,65	61,65
Total	63				
Coeficiente de variação (7 DAA)	72,10				
Coeficiente de variação (21 DAA)	56,75				
Coeficiente de variação (28 DAA)	46,91				
Coeficiente de variação (35 DAA)	48,22				

Apêndice 5* – Resumo da análise de variância para estatura e fitotoxicidade para o estudo de persistência de atrazina em função do período de coleta e níveis de palha de aveia aos 21 DAT em Latossolo Vermelho Distroférico.

Causas de variação	GL	QM	
		Estatura aos 21 DAT	Fitotoxicidade aos 21 DAT
Bloco	3	186.50	2975.07
Palha	3	3227.14*	3407.41 ns
Erro(a)	9	48.90	108698
Dose	2	1048.87*	2722.62*
Palha.Dose	6	215.05*	499.31ns
Erro	24	67.97	245.01
Período	6	14940.1*	33789.4*
Palha.Período	18	1826.3*	1196.36*
Dose.Período	12	230.81*	532.43ns
Palha. Dose. Período	36	274.40*	317.33 ns
Bloco. Período	18	119.24	745.27
Erro	198	86.75	469.27
Média	-	84.33	34.84
Coeficiente de variação (%)	-	11.0	62.2

* Fonte de variação com significância pelo teste F ($p < 0,05$)

Apêndice 6- Resumo da análise de variância para estatura e fitotoxicidade para o estudo de meia-vida de atrazina em função do período de coleta e níveis de palha de aveia aos 21 DAT em Latossolo Vermelho Distroférico.

Causas de variação	GL	QM	
		Estatura aos 21 DAT	Fitotoxicidade aos 21 DAT
Bloco	3	7.004	9.405
Palha (P)	3	21.191*	5.056 ns
Erro (a)	9	4.612	16.133
Dose	2	0.1203 ns	1.565 ns
Palha.Dose	6	13.342*	8.296 ns
Erro (b)	24	4.966	10.287
Média	-	10.46	12.29
Coeficiente de variação (%)	-	21.3	26.09

* Fonte de variação com significância pelo teste F ($p < 0,05$)

Apêndice 7 – Resumo da análise de variância para estatura e fitotoxicidade para o estudo de persistência de atrazina em função do período de coleta e níveis de palha de mucuna aos 21 DAT em Latossolo Vermelho Distroférico.

Causas de variação	GL	QM	
		Estatura aos 21 DAT	Fitotoxicidade aos 21 DAT
Bloco	3	176.75	1095.92
Palha	3	1081.53*	8152.86*
Erro(a)	9	54.23	466.83
Dose	2	1458.43*	10633.07*
Palha.Dose	6	137.79 ns	235.15 ns
Erro	24	93.70	378.26
Período	5	4442.15*	41678.28*
Palha.Período	15	388.17*	1777.58*
Dose.Período	10	261.11*	2331.19*
Palha. Dose. Período	30	289.05*	731.75*
Bloco. Período	15	87.03	661.47
Erro	165	65.464	411.538
Média	-	91.13	30.78
Coeficiente de variação (%)	-	8.8	65.9

* Fonte de variação com significância pelo teste F ($p < 0,05$)

Apêndice 8- Resumo da análise de variância para estatura e fitotoxicidade para o estudo de meia-vida de atrazina em função do período de coleta e níveis de palha de mucuna aos 21 DAT em Latossolo Vermelho Distroférico.

Causas de variação	GL	QM	
		Estatura aos 21 DAT	Fitotoxicidade aos 21 DAT
Bloco	3	7.23	1.55
Palha (P)	3	11.59	15.75
Erro (a)	9	16.47	10.65
Dose	2	35.34	11.05
Palha.Dose	5	48.00*	27.90*
Erro (b)	18	15.91	8.03
Média	-	11.1	10.5
Coeficiente de variação (%)	-	35.8	26.8

* Fonte de variação com significância pelo teste F ($p < 0,05$)

Apêndice 9- Resumo da análise de variância para concentração de atrazina dessorvida com metanol das amostras de palha de aveia coletadas aos 1, 9 e 21 DAA.

Causas de variação	G.L	QM
Bloco	3	174.31
Período	2	5367.16*
Palha	3	3793.90*
Período.Palha	6	2068.91*
Resíduo	33	116.84
Total	47	
Coeficiente de variação	80.27	

Apêndice 10- Resumo da análise de variância da concentração de atrazina dessorvida com metanol das amostras de solo, coletado aos 25 DAA, sob diferentes quantidades de palha de aveia.

Causas de variação	G.L	QM
Profundidade	4	3.477*
Palha	3	0.500*
Profundidade.Palha	12	0.2038*
Resíduo	60	0.1040
Total	79	
Coefficiente de variação	97.56	

Apêndice 11*- Resumo da análise conjunta da cinética de mineralização de ¹⁴C-atrazina de um solo classificado como Neossolo Flúvico e submetido a diferentes culturas de cobertura com diferentes períodos de incubação após a coleta.

Causas de variação	G.L	QM
Período	8	3711.88*
Tempo	1	348.03*
Tratamento	9	6852.98*
Período.Tempo	8	28.97*
Tratamento.Tempo	9	89.58*
Período.Tratamento	72	199.52*
Tempo.Tratamento.Período	72	6.26*
Resíduo	540	2.360
Total	719	
Coefficiente de variação	11.09	

Apêndice 12- Resumo da análise conjunta da taxas de mineralização de ¹⁴C-atrazina em solo Neossolo Flúvico em diferentes períodos de incubação submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de 10 dias.

Causas de variação	G.L	QM
Tempo	8	1.2189*
Tratamento	9	7.5984*
Tempo.Tratamento	72	615921*
Resíduo	270	124315
Total	359	
Coefficiente de variação	15.18	

Apêndice 13- Resumo da análise conjunta da taxa de mineralização de ¹⁴C-atrazina em solo Neossolo Flúvico em diferentes períodos de incubação submetido a diferentes tratamentos, em períodos de armazenamento de 65 dias.

Causas de variação	G.L	QM
Tempo	8	6.6881*
Tratamento	9	9.6380*
Tempo.Tratamento	72	4054514*
Resíduo	270	368664
Total	359	
Coefficiente de variação	8.49	