



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



ELI DANIELI MARCHESAN

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E COMPORTAMENTO DE FORMULAÇÕES DE
ATRAZINA COM TAXAS DISTINTAS DE LIBERAÇÃO EM LATOSSOLO
VERMELHO DISTROFÉRICO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO
2011

ELI DANIELI MARCHESAN

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E COMPORTAMENTO DE FORMULAÇÕES DE
ATRAZINA COM TAXAS DISTINTAS DE LIBERAÇÃO EM LATOSSOLO
VERMELHO DISTROFÉRICO**

Dissertação 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 Mestre em Agronomia - Área de Concentração: Sistema de produção vegetal.

Orientador: Dr. Michelangelo Muzell Trezzi

PATO BRANCO

2011

M316e

Marchesan, Eli Danieli

Eficiência agronômica e comportamento de formulações de atrazina com taxas distintas de liberação em Latossolo Vermelho Distroférrico / Eli Danieli Marchesan.

Pato Branco. UTFPR, 2010

xi, 126 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Michelangelo Muzell Trezzi

Co-orientador: Prof. Dr. Ribas A. Vidal

Co-orientador: Prof. Dr. Deborah Pinheiro Dick

**Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Pato Branco, 2011.**

Bibliografia: f. 107 – 118

1.Liberação controlada. 2. Comportamento ambiental 2. I. Trezzi, Michelangelo, orient. II.Vidal, Ribas, Deborah Pinheiro Dick. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Eficiência agronômica e comportamento no solo de formulações de atrazina com taxas distintas de liberação.

CDD: 630



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



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 042

**Eficiência agrônômica e comportamento de formulações
de atrazina com taxas distintas de liberação em Latossolo Vermelho
Distroférrico**

por

Eli Danieli Marchesan

Dissertação apresentada às oito horas do dia três de março de dois mil e onze, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM AGRONOMIA, Linha de Pesquisa – Sistemas de Produção Vegetal, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Pato Branco*. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho. *aprovado.*

Banca examinadora:

Dra. Deborah Pinheiro Dick
UFRGS

Dr. Ribas Antonio Vidal
UFRGS

Dr. João Alfredo Braidá
UTFPR

Dr. Michelangelo Muzell Trezzi
UTFPR
Orientador

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Idemir Citadin
Coordenador do PPGAG

Dedico este aos meus pais, Elio Marchesan e Nelir L. Marchesan

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, Elio Marchesan e Nelir L. Marchesan, ao meu irmão Silvan Marchesan, pelo apoio, amor e compreensão.

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

As bolsistas Danieli Barbosa, Elouise Xavier e Gabrieli Dedordi pela colaboração na condução dos trabalhos.

A Cíntia e ao Professor Márcio (TECPAR) pelo apoio nas análises de cromatografia.

Aos professores do PPGA pela transmissão do conhecimento.

Aos meus grandes amigos Ana Komm, Biro, Cristiane Bolina, Douglas Alamino, Gustavo Mallagi, Renata Moccellini pelo carinho, companheirismo.

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

Aos funcionários da UTFPR, seu Otávio, Sérgio.

Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de mestrado.

"... Bom mesmo é ir à luta com determinação
Abraçar a vida e viver com paixão
Perder com classe e vencer com ousadia
Porque o mundo pertence a quem se atreve
E a vida é muito para ser insignificante."

Charles Chaplin

RESUMO

MARCHESAN, Eli Danieli. Eficiência agrônômica e comportamento de formulações de atrazina com taxas distintas de liberação em Latossolo Vermelho Distroférico 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida mundialmente utilizado no controle de plantas daninhas, com potencial para contaminar águas subterrâneas e prejudicar culturas sensíveis em sucessão. O uso de formulações de liberação lenta de atrazina poderia se constituir estratégia mitigadora do impacto ambiental e contribuir para a melhoria da eficiência de controle de plantas daninhas. Com o objetivo de determinar o comportamento ambiental e a eficiência agrônômica de formulação de atrazina com liberação lenta (xerogel), comparando-a com formulação comercial, foram realizados um experimento a campo e três bioensaios em casa de vegetação. O experimento a campo foi implantado com a cultura do milho, utilizando-se o delineamento de blocos ao acaso, em parcelas subdivididas, em um esquema (2 x 6) + 4. Nas parcelas principais foram locadas as formulações (atrazina WG e atrazina xerogel), e nas subparcelas as concentrações de atrazina (0, 3200, 3600, 4200, 5400 e 8000 g ha⁻¹), com acréscimo de quatro parcelas testemunha capinadas. Amostras de solo foram coletadas nas parcelas com 8000 g ha⁻¹ para realização de bioensaios em casa de vegetação para avaliação da persistência e lixiviação das formulações. Nos bioensaios, o delineamento experimental foi inteiramente casualizado. No experimento a campo, avaliou-se a densidade e o controle visual de plantas daninhas e o rendimento de grãos de milho. Nos bioensaios, as principais variáveis avaliadas foram estatura, fitotoxicidade, massas de planta verde e seca. No primeiro bioensaio, selecionou-se a espécie cultivada mais adequada para utilização em testes para determinação da lixiviação e persistência das formulações de atrazina. No experimento a campo, a formulação WG exerceu maior controle de *B. plantaginea* que xerogel nas avaliações de mais precoces, mas nas avaliações mais tardias a atrazina xerogel foi mais eficiente. Não ocorreram diferenças de rendimento de grãos de milho entre as formulações e doses testadas. O grau de sensibilidade à atrazina variou de acordo com a espécie: quiabo e ervilha apresentaram pequena sensibilidade; aveia e trigo apresentaram nível intermediário e tomate e rabanete o mais alto nível de sensibilidade à presença de atrazina no solo. A biodisponibilização de atrazina ao solo variou em função do tempo e da formulação: até 5 dias após a aplicação, a disponibilização com a formulação xerogel foi maior; no período entre 14 e 28 dias, a biodisponibilização por atrazina WG foi superior à por xerogel; aos 35 dias após a aplicação, xerogel proporcionou maior atrazina ao solo do que WG. A meia vida foi de 30 e 38 dias, para atrazina WG e atrazina xerogel, respectivamente. Maior concentração de atrazina foi encontrada na superfície do solo (0 a 4 cm), nas duas formulações. Porém, a quantificação de atrazina por bioensaio indicou maior concentração da formulação WG entre 2 e 4 cm, em contraste com o resultado da análise cromatográfica, que indicou maior concentração da formulação xerogel.

Palavras-chave: Liberação controlada, comportamento ambiental, persistência, lixiviação, toxicidade.

ABSTRACT

MARCHESAN, Eli Danieli. Agronomic efficiency and behavior formulations of atrazine with different rates of release in Latossolo Vermelho Distroférrico of. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Atrazine (2-chloro-4-ethylamine-6-isopropylamine-striazina) is an herbicide used worldwide to control weeds with potential to contaminate groundwater and harm sensitive crops in succession. The use of controlled release formulations of atrazine could be a strategy to mitigate environmental impact and contribute to improving the efficiency of weed control with atrazine. Aiming to determine the environmental performance and agronomic efficiency of atrazine formulation of controlled release (xerogel), compared with the commercial formulation were conducted one experiment in the field and three bioassays in greenhouse. The field experiment was implemented with the corn, using randomized blocks design, with split plots in a scheme (2 x 6) + 4. In the main plots were located formulations (atrazine xerogel and WG), and in sub-plots the atrazine concentrations (0, 3200, 3600, 4200, 5400 and 8000 g ha⁻¹), with four additional control plots weeded. Soil samples were collected from each plot with 8000 g ha⁻¹ for bioassays in the greenhouse to evaluate the persistence and leaching of the formulations. The experimental designs of bioassays were completely randomized. In the field experiment, we evaluated the density and visual control of weeds and yield of maize. In bioassays, the main variables were height, phytotoxicity, green and dry plant mass. In the first bioassay was selected cultivated species most suitable for use in tests to determine the persistence and leaching of atrazine formulations. In the field experiment, the formulation WG produced greater control of *B. plantaginea* than xerogel in earlier assessments, but in later assessments atrazine xerogel was more effective. There were no differences in grain yield of maize between the formulations and doses tested. The degree of sensitivity to atrazine varied according to species: okra and peas showed little sensitivity; oats and wheat had an intermediate; radish and tomato had the highest level of sensitivity to the presence of atrazine in soil. The bioavailability of atrazine to soil varied depending on the time and formulation: until 5 days after application, atrazine disponibility by xerogel formulation was higher and in period between 14 and 28 days, the bioavailability of atrazine by WG was higher than by xerogel; 35 days after application, atrazine xerogel showed higher disponibility than the WG. The half-life was 30 and 38 days for atrazine WG and xerogel, respectively. Higher concentrations of atrazine were found in surface soil (0-4 cm) in two formulations. However, the quantification of atrazine by bioassay indicated a greater concentration of WG formulation between 2 and 4 cm, in contrast with the results of chromatographic analysis, which indicated a greater concentration of the xerogel formulation.

Keywords: Controlled release, environmental behavior, persistence, leaching, toxicity.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Estrutura química da atrazina.....33
- Figura 2-** Fitotoxicidade às plantas aos 14(A), 21(B), 28(C), 35(D) dias após a aplicação de diferentes níveis de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....56
- Figura 3-** Estatura de planta aos 7(A), 14(B), 21(C), 28(D) dias após a aplicação (DAA) de diferentes níveis de atrazina.UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....57
- Figura 4-** Massa verde (a) e massa seca (b) das espécies aos 35 dias após a aplicação de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....58
- Figura 5-** Avaliação do total de plantas daninhas, em função da época de avaliação14(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), das formulações e das diferentes doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....61
- Figura 6-** Avaliação visual do controle *Brachiaria plantaginea*, em função da época de avaliação14(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), das formulações e das diferentes doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....63
- Figura 7-** Densidade de plantas de *Brachiaria plantaginea*, em função dos níveis de atrazina, na média das épocas de avaliação e de duas formulações. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011..... 65
- Figura 8-** Densidade de *Brachiaria plantaginea*, em função da formulação aplicada (comercial e xerogel) e dos períodos de avaliação, na média das doses de atrazina.UTFPR,Campus Pato Branco, 2011.....66
- Figura 9-** Massa verde de *B. plantaginea* em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....67
- Figura 10-** Massa seca de *B. plantaginea* em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....68
- Figura 11-** Estatura das plantas de milho, em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....69
- Figura 12-** Rendimento de grãos de milho, quando das aplicações de doses de atrazina, das formulações comercial e xerogel. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....70

- Figura 13-** Precipitação pluvial (mm) durante o período de coletas das amostras para avaliação de persistência dos herbicidas. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....71
- Figura 14-** Toxicidade de atrazina comercial e atrazina xerogel sobre aveia branca aos 10 (a), 15 (b), 18 (c), 21 (d) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....73
- Figura 15-** Estatura (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função dos herbicidas (atrazina comercial e atrazina xerogel), 4 (a), 7 (b), 11 (c), 15 (d), 18 (e) e 21 (f) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....76
- Figura 16-** Massa de aveia verde (% em relação à testemunha), em função dos dias de coleta após a aplicação (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....79
- Figura 17-** Massa seca (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função dos dias de coleta após a aplicação (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....79
- Figura 18-** Estatura (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função de doses do herbicida atrazina, 7 (a), 21 (b) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....81
- Figura 19-** Fitotoxicidade (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função de doses do herbicida atrazina, 15 (a), 18 (b), 21 (c) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....82
- Figura 20-** Biodisponibilidade de atrazina das formulações comercial e xerogel, obtidas pela variável estatura da aveia branca, avaliada aos 21 DAS, em amostras de solo coletadas a campo até 35 DAA. UTFPR, Pato Branco, 2009.....83
- Figura 21-** Biodisponibilidades de atrazina nas formulações comercial e xerogel, obtidas através da variável injúria avaliada aos 15 (a) e 18 (b) DAS da aveia branca, em amostras de solo coletadas a campo até 35 DAA. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....84
- Figura 22-** Biodisponibilidade da atrazina nas formulações comercial e xerogel, obtida através da variável massa seca aos 21 (DAS) da aveia branca em amostras de solo com até 35 (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....86
- Figura 23-** Estatura (% em relação à testemunha) da aveia, em função dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, 7 (a), 14(b), 21 (c), 28 (d) e 35 (e) dias após o transplante (DAT) em diferentes profundidades. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....93

Figura 24- Toxicidade de atrazina comercial e xerogel a plantas de aveia, em função dos dias de avaliações, na média das profundidades. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	95
Figura 25- Fitotoxicidade de atrazina em função dos dias de avaliação e da profundidade, na media das formulações comercial e xerogel. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	96
Figura 26- Toxicidade de atrazina comercial e atrazina xerogel sobre a aveia em diferentes profundidades, em função da média dos períodos de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	96
Figura 27- Massa verde (% em relação à testemunha) da aveia, em função das duas fórmulas de atrazina, trinta e cinco dias após a semeadura (DAS), em amostra de solo coletada 25 após a aplicação dos tratamentos. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	97
Figura 28- Massa seca (% em relação à testemunha) da aveia, em função das duas fórmulas de atrazina, trinta e cinco dias após a semeadura (DAS), em amostra de solo coletada 25 após a aplicação dos tratamentos. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	97
Figura 29- Curva de calibração obtida através de concentrações entre 0 e 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	99
Figura 30- Curva de calibração obtida através de concentrações entre 250 e 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	99
Figura 31- Concentração de atrazina dessorvida com metanol das amostras de solo, coletado aos 25 DAA. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....	100

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1-** Resultados da análise de solo onde foi conduzido o experimento à campo. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.....46
- Tabela 2-** Concentração inicial (ci), constante de dissipação (k) e meia-vida (t1/2) dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, através da avaliação de injúria realizada aos 18 DAS. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011....90
- Tabela 3-** Concentração inicial (ci) e constante de dissipação (k) e meia-vida (t1/2) dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, através da avaliação de massa verde aos 21 DAS. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011.90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ÂCRONIMOS

‰: porcentagem.

C_f : Concentração no tempo final.

C_i : Concentração no tempo inicial.

cm: centímetros.

Cm^3 : centímetros cúbicos.

CV: coeficiente de variação.

DAA: dia após a aplicação.

DAS: dias após a semeadura.

DMS: diferença mínima significativa.

G.L.: graus liberdade.

g: gramas.

h: horas.

ha: hectares.

K: constante de dissipação.

K_d : coeficiente de sorção.

Kg: Kilogramas.

K_{ow} : coeficiente de octanol-água.

L: litros.

ln: logaritmo neperiano.

log: logaritmo.

M.O.: matéria orgânica.

m: metros.

mL: milímetros.

n: número.

ns: não significativo.

$^{\circ}\text{C}$: graus Celsius.

$P \geq 0,05$: probabilidade do erro experimental.

p.: página.

P: pressão de vapor.

pH: potencial hidrogênico.

$\text{P}k_a$ ou $\text{P}k_b$: constante de ionização ácido ou básico.

PVC: policloreto de vinila.

R^2 : coeficiente de correlação.

PR: estado do Paraná.

S.Q.: soma de quadrados.

t: tempo.

Ti: tempo inicial.

$t_{1/2}$: meia-vida.

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

V: volume.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	17
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 SITUAÇÃO ATUAL DO USO DE AGROTÓXICOS E RISCOS POTENCIAIS.....	19
2.2 COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO AMBIENTE.....	22
2.2.1 Sorção.....	23
2.2.1.1 Adsorção e dessorção	24
2.2.2. Decomposição e degradação.....	25
2.2.3 Absorcao	25
2.2.4 Deriva.....	26
2.2.5 Lixiviação.....	27
2.2.6 Erosão do solo ou escoamento superficial.....	29
2.2.7 Volatilização	30
2.2.8 Persistência	30
2.3. MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NA CULTURA DO MILHO	31
2.4 CARACTERÍSTICAS DO HERBICIDA ATRAZINA	32
2.4.1 Destino de atrazina no ambiente	34
2.4.2. Sorção	34
2.4.3 Absorção	35
2.4.4 Degradação	36
2.4.5 Lixiviação	37
2.4.6 Persistência	39
2.5 FORMULAÇÕES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA	40
3 OBJETIVOS	44
3.1 OBJETIVO GERAL	44
3.1.1 Objetivos específicos	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 SELEÇÃO DE ESPÉCIES BIOINDICADORAS	44
4.1.1 Avaliações	45
4.1.2 Análises estatísticas	46
4.2 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA, PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DE ATRAZINA NAS FORMULAÇÕES COMERCIAL E XEROGEL	46

4.2.1 Determinação da eficiência agronômica das formulações e produtividade do milho	48
4.2.1.1 Avaliações	48
4.2.1.2 Análises estatísticas	49
4.2.2 Determinação da persistência das formulações de atrazina comercial e xerogel	49
4.2.2.1 Coleta de amostras de solo para avaliação de persistência	49
4.2.2.2 Bioensaio em casa de vegetação	50
4.2.2.3 Avaliações	50
4.2.2.4 Biodisponibilidade	50
4.2.2.5 Análise estatística	51
4.2.3 Determinação da lixiviação de atrazina das formulações comercial e xerogel	52
4.2.3.1 Coleta das amostras de solo para avaliação de lixiviação.....	52
4.2.3.2 Bioensaio em casa de vegetação	52
4.2.3.3 Determinação de atrazina no solo por análise cromatográfica.....	52
4.2.3.4 Avaliações	54
4.2.3.5 Análise estatística	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 SELEÇÃO DE ESPÉCIES BIOINDICADORAS PARA USO EM BIOENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA NO SOLO.....	55
5.1.1 Fitotoxicidade	55
5.1.2 Estatura de plantas	56
5.1.3 Massas de planta verde e seca	58
5.2 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DAS FORMULAÇÕES DE ATRAZINA COMERCIAL E XEROGEL.....	59
5.2.1 Densidade total de plantas daninhas	60
5.2.2 Controle de Brachiaria plantaginea (BRAPL)	62
5.2.3 Densidade de Brachiaria plantaginea.....	65
5.2.4 Massa verde e massa seca de Brachiaria plantaginea.....	66
5.2.5 Estatura das plantas de milho	68
5.2.6 Rendimento de grãos	69

5.3 PERSISTÊNCIA DO HERBICIDA ATRAZINA EM FUNÇÃO DAS FORMULAÇÕES COMERCIAL E XEROGEL EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO	71
5.3.1 Fitotoxicidade	72
5.3.2 Estatura	75
5.3.3 Massas de planta verde e seca	78
5.3.4 Curvas de calibração	80
5.3.4.1 Curvas de calibração a partir da estatura	80
5.3.4.2 Curvas de calibração a partir da fitotoxicidade (fitointoxicação).....	81
5.3.5 Biodisponibilidade	83
5.3.5.1 Biodisponibilidade a partir da estatura	83
5.3.5.2 Biodisponibilidade a partir da fitotoxicidade (fitointoxicação).....	83
5.3.5.3 Biodisponibilidade a partir da massa de planta seca	86
5.3.6 Cinética de dissipação do herbicida atrazina	89
5.4 LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM FORMULAÇÃO COMERCIAL E FORMULAÇÃO XEROGEL EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO	91
5.4.1 Estatura	91
5.4.2 Fitotoxicidade	94
5.4.3 Massas de planta verde e seca	97
5.4.4 Teores de atrazina extraíveis do solo	98
6 CONCLUSÕES GERAIS	103
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
8 REFERÊNCIAS.....	107

1. INTRODUÇÃO GERAL

O conhecimento dos efeitos dos produtos químicos, especialmente dos agrotóxicos, sobre o meio ambiente, iniciou nos anos sessenta, quando a sociedade começou a preocupar-se com os efeitos do uso de inseticidas na agricultura. A obra “Primavera Silenciosa”, de Rachel Carson, lançada no ano de 1962, previa um futuro sombrio para o planeta Terra, caso o homem não interrompesse o uso indiscriminado dos agrotóxicos (BLANCO; BLANCO; MACHADO, 1997).

Atualmente, a grande área utilizada para a produção agrícola, associada ao alto custo e escassez de mão-de-obra no meio rural faz crescer de maneira acentuada o uso de agrotóxicos e, conseqüentemente, a preocupação com os efeitos colaterais do uso de agrotóxicos ganha cada vez mais espaço junto à opinião pública.

O uso de herbicidas é o principal método para controle de plantas daninhas, em função principalmente de sua elevada praticidade, rapidez e eficiência. Todavia, o uso intensivo de herbicidas, inseticidas e fertilizantes pode provocar contaminação do ambiente, ou seja, não é isenta de riscos aos agroecossistemas (BLANCO; VELINI, 2005). Com o objetivo de maximizar as suas vantagens e minimizar os seus riscos toxicológicos e ambientais, os agrotóxicos devem ser utilizados de forma técnica e criteriosa.

No Brasil, a cultura do milho se constitui importante alternativa econômica aos agricultores, pois representa quase 40% da produção nacional de grãos. Essa cultura é a base para a alimentação de aves, suínos e bovinos (FANCELLI; DOURADO NETO, 2000). No ano de 2009, o Brasil produziu quase 60 milhões de toneladas de grãos de milho, ficando em terceiro lugar na produção mundial, atrás apenas dos Estados Unidos e da China (FAO, 2010).

Uma das principais causas da baixa produtividade da cultura do milho no Brasil é a deficiência de controle de plantas daninhas. Segundo López – Ovejero et al. (2003) a competição com plantas daninhas pode reduzir até 70% da sua produtividade potencial. Ao nível mundial, assume-se que as perdas de grãos devido à presença de plantas daninhas no milho se situe entre 5 e 19%, mesmo com a adoção de medidas de controle (GALON et al., 2010). No Brasil não existem dados precisos que estimem as perdas de produtividade de milho devido à presença de plantas daninhas. No entanto, Vidal (2010) estima que, caso a perda média mesmo

com medidas de controle fosse da ordem de 10%, isso representaria 1,65 bilhões de reais de redução de dividendos para o país.

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados, em função de seu amplo espectro de controle de plantas daninhas, baixo custo e por apresentar efeito residual no solo. Atrazina também é indicada para as culturas da cana-de-açúcar, abacaxi, pinus, seringueira, sisal e sorgo (AGROFIT, 2011).

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, 2005), diminuindo o 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).

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). 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 (VENCILL, 2002). A persistência de um herbicida é uma característica que pode apresentar aspectos positivos e negativos. Os aspectos positivos dizem respeito ao fato de que, quanto maior a persistência de um herbicida, maior o período de controle de plantas daninhas sensíveis. Os aspectos negativos se referem ao período em que o herbicida permanece exercendo efeito residual sobre culturas sucessoras sensíveis, podendo prejudicar o desenvolvimento e a produtividade das mesmas. Portanto, o estudo da persistência dos herbicidas traz informações importantes quanto aos dois aspectos citados acima, com importantes aplicações no meio agrícola.

O método sol-gel é uma técnica que favorece formular compostos orgânicos, além de permitir a liberação controlada do princípio ativo orgânico desejado (BOTTCHEER, 1998). O uso de um sistema de aplicação de herbicidas associado a sistemas carreadores de liberação controlada pode representar uma alternativa mitigadora do impacto ambiental, provocado pelo intenso uso de herbicidas na agricultura brasileira (BARBOSA et al., 2010), sendo interessante tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico (ÁVILA, 2009).

A experiência prática de manejo de plantas daninhas com atrazina na região Sudoeste do Paraná indica que o seu efeito residual, na maioria dos anos, não ultrapassa o período de três semanas, portanto não cobrindo o período crítico de controle para a cultura, que se situa entre 20 e 50 dias (PASSINI, 2001). Em teoria, a utilização de formulações de herbicidas com liberação controlada seria capaz de manter o período de controle de plantas daninhas por mais tempo, pois sua disponibilização ao solo em sistema de liberação controlada não é imediata, como nas formulações comerciais. Desta forma, hipotetiza-se que haveria ganhos no controle de plantas daninhas que se refletiriam em aumento da produtividade de grãos de milho. Desenvolver novas formulações para reduzir a lixiviação dos herbicidas é uma realidade. Herbicidas com liberação controlada têm apresentado várias vantagens sobre formulações convencionais, entre elas a maior segurança aos organismos não alvo, redução na quantidade de agrotóxicos aplicados e o potencial de lixiviação reduzido (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2001).

Para analisar o comportamento de agrotóxicos no ambiente, especificamente persistência e lixiviação, podem ser empregados métodos simples, que demandam pouco investimento em equipamentos e recursos, e métodos sofisticados, que em geral necessitam de vultuosos recursos investidos em compra de equipamentos, reagentes, etc. Como método de identificação de solos contaminados por herbicidas, tem-se como técnica mais simples o bioensaio, no qual plantas comprovadamente sensível aos herbicidas (bioindicadoras) são cultivadas em solo previamente contaminado pelos mesmos. Outros métodos como os químico-analíticos envolvem a cromatografia líquida (LC) e gasosa (GC), e ainda a utilização de herbicidas radiomarcadores que, no entanto, são procedimentos sofisticados e, portanto, de maior custo (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JR, 2007).

É importante conhecer as reais vantagens e limitações de cada um destes métodos como ferramentas potenciais para a avaliação de herbicidas nos solos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. SITUAÇÃO ATUAL DO USO DE AGROTÓXICOS E RISCOS POTENCIAIS

A “revolução verde” relaciona-se à invenção e disseminação de novas sementes e práticas agrícolas que permitiram um grande aumento na produção

agrícola em países menos desenvolvidos nas décadas de 60 e 70 (SANTOS, 2006). Este modelo é baseado no uso intensivo de sementes melhoradas, fertilizantes, agrotóxicos, da mecanização e diminuição do custo de manejo. Pode-se incluir também o uso intensivo de novas tecnologias no plantio, na irrigação e na colheita.

Países como Índia e o Brasil foram alguns dos beneficiados com o uso destas tecnologias. No Brasil, passou-se a desenvolver tecnologia própria, isso tanto em instituições privadas quanto governamentais (EMBRAPA e universidades). A partir da década de 90, o Brasil teve um grande desenvolvimento agrícola se tornando recordista em produtividade de algumas culturas (ANDRADES; GANINI, 2007). No entanto, o uso intensivo de agrotóxicos despertou preocupação da sociedade em relação ao impacto ambiental e à saúde do homem.

A produção agrícola em escala comercial está associada ao uso de agrotóxicos com objetivo de evitar e combater pragas que geram perdas quantitativas e qualitativas. Os principais produtos utilizados são os compostos orgânicos sintéticos com alta atividade biológica, entre eles destacam-se os inseticidas, fungicidas e herbicidas, que de modo geral são tóxicos, podendo ser cancerígenos e causadores de mutações (FAY; SILVA, 2004). Segundo publicação recente, a atrazina, o herbicida mais utilizado nos EUA, consegue transformar rãs machos em fêmeas, que podem se reproduzir com sucesso. Os resultados obtidos sugerem que a atrazina pode provocar efeitos potencialmente prejudiciais sobre populações de anfíbios. A interferência da produção de estrógeno nas rãs poderia ter também implicações para os seres humanos (HAYES et al., 2002).

O mercado mundial de comercialização de agrotóxicos, em 2008, alcançou a marca de 40 bilhões de dólares. Ocorreu um incremento das vendas mundiais de agrotóxicos a partir de 1990 até 2008 da ordem de 53%. Em 2007, a América Latina era responsável por 19% das vendas mundiais de agrotóxicos, enquanto que a Europa 32%, NAFTA 22%, Ásia 23% e o resto do mundo 4% (PELAEZ, 2010).

O Brasil é responsável por 84% do consumo de agrotóxicos da América Latina. A partir de 2000 o Brasil aumentou a importação de agrotóxicos, e em 2007 encontrava-se como um dos maiores importadores mundiais, atrás apenas da França, Alemanha, Canadá e Reino Unido (PELAEZ, 2010).

Atualmente, no Brasil, os herbicidas constituem a principal classe de agrotóxicos comercializados. Existem no país 476 marcas de herbicidas comerciais registrados, com 100 ingredientes ativos diferentes. A comercialização de herbicidas

no Brasil no ano de 2010 foi de 202.554 toneladas de ingrediente ativo. Considerando toda a gama de agrotóxicos (herbicidas, inseticidas e acaricidas, fungicidas e outros), a principal cultura consumidora é a soja, responsável pelo consumo de 48%, o milho em segundo lugar, com 11%, seguido da cana-de-açúcar com 7%. Entre os Estados consumidores o Paraná é o terceiro colocado com 14%, ficando atrás do líder Mato Grosso com 20% e São Paulo com 15% (MENTEN et al., 2010).

Efeitos à saúde humana, a contaminação da água e do solo e a geração de resistência de plantas daninhas a herbicidas constituem-se alguns dos impactos negativos gerados pelo uso dos agrotóxicos. Intoxicações agudas devido ao contato com produtos altamente tóxicos podem causar problemas imediatos ou até levar o indivíduo a morte. Também ocorrem problemas crônicos, que estão associados a produtos de baixa toxicidade, em que o contato ocorre por tempo prolongado (TRAPÉ, 2003).

De uma forma geral, a contaminação da água e do solo ocorre pela utilização de práticas agrícolas inadequadas. Os herbicidas podem entrar no meio ambiente de várias maneiras, por exemplo, atingindo as plantas ou o solo de uma determinada área. Após o contato com o solo, vários fatores determinarão seu destino. O destino de herbicidas no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial) e por interações entre esses processos (SPADOTTO, 2002). Os agrotóxicos podem alterar a microbiota do solo, em consequência disso, o processo natural de degradação dos agrotóxicos é alterado. Os agrotóxicos podem chegar aos ambientes aquáticos através da deriva, escoamento superficial e lixiviação (KLEINSCHMITT, 2007).

Além do seu comportamento individual no ambiente, é importante a análise do destino ambiental de agrotóxicos e de outros produtos utilizados na agricultura, tais como os adjuvantes, de forma conjunta. Isto se justifica porque é uma prática comum a associação entre agrotóxicos e adjuvantes, e porque estes produtos interagem entre si, o que pode modificar ou alterar seu comportamento no ambiente. Por isso, os estudos de comportamento e destino ambiental dos agrotóxicos devem aproximar-se da realidade do campo.

A utilização indiscriminada de agrotóxicos pode modificar a flora infestante de uma determinada área, através de um processo selecionador de espécies tolerantes

ou de populações resistentes, que constitui um efeito colateral do uso de herbicidas. A resistência de plantas daninhas aos herbicidas é definida como a característica herdável que uma planta tem para sobreviver e se reproduzir após a exposição a uma determinada dose de um composto químico normalmente letal à espécie (VIDAL; MEROTTO JR., 2001). A resistência de plantas daninhas aos herbicidas é uma resposta evolutiva destas espécies de plantas às práticas agrícolas. O desenvolvimento da resistência de plantas daninhas aos herbicidas é influenciado por fatores genéticos que interagem no desenvolvimento da resistência, tais como a frequência inicial do alelo resistente e a dominância do gene determinante da resistência, por fatores bioecológicos, tais como ciclo de vida, produção de sementes, número de gerações de produção de sementes, etc., e por fatores agrônômicos, tais como o período residual dos herbicidas, sua frequência de uso, a eficiência de controle e a dose utilizada (CHRISTOFFOLETI; LOPES-OVEJERO, 2008). O uso repetitivo de um herbicida ou de herbicidas com o mesmo mecanismo de ação exerce alta pressão de seleção, o que reduz ou elimina indivíduos suscetíveis e acaba por aumentar o número de indivíduos tolerantes e a manifestação de biótipos resistentes que, provavelmente, já existiam na população, mas em frequência mais baixa (CHRISTOFFOLETI; VICTORIA FILHO; SILVA, 1994).

Devido à larga escala do uso de herbicidas, atualmente, pesquisa-se novas estratégias para diminuir riscos e danos ambientais provocados pelos mesmos. A avaliação do risco/benefício define se um determinado herbicida provocará dano no ambiente em que atua. Este dano pode ser medido avaliando-se o ambiente antes, durante e após a utilização do produto. Os processos de degradação e transporte podem transformar o produto de molécula inicial em vários produtos de degradação, definindo assim seu comportamento no ambiente (GUIMARÃES, 1987).

2.2 COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO AMBIENTE

A seguir, serão detalhados importantes processos determinantes da dinâmica de herbicidas no ambiente: retenção (sorção, adsorção), transformação (decomposição e degradação) e transporte (absorção, deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial).

2.2.1. Sorção

Entende-se sorção como um conjunto de processos que incluem tanto a adsorção quanto a absorção e a dessorção, descrevendo a atração e retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo (GEBLER; SPADOTTO, 2004). O processo de sorção de um herbicida pode ser caracterizado quantitativamente pelo coeficiente de distribuição (K_d) (ÁVILA, 2008).

A sorção tem grande impacto na distribuição, disponibilidade e persistência de herbicidas no ambiente. A sorção de um herbicida no solo pode retardar ou impedir o movimento de moléculas no perfil do solo, interferindo nos processos de transformação e transporte, além de afetar a eficácia agrônômica do ativo e a contaminação do ambiente (ÁVILA; LEITE; DICK, 2009). A sorção retarda ou até impede o movimento das moléculas no perfil do solo. Herbicidas com muita mobilidade podem ser deslocados para camadas profundas, onde a atividade microbiana é freqüentemente menor, o que pode ter grande implicação na persistência de alguns herbicidas (CORREIA, 2007).

O processo de sorção regula o equilíbrio entre o herbicida retido e o presente na solução do solo. Além disso, pode ser reversível ou parcialmente irreversível, afetando diretamente os processos de transformação, transporte, eficiência agrônômica dos agrotóxicos e a contaminação do ambiente (PRATA et al., 2003).

Fatores como a solubilidade em água e o teor de matéria orgânica do solo e do composto são fatores determinantes na sorção dos herbicidas (RAO; HORNSBY, 2001). A matéria orgânica tem grande influência na sorção de herbicidas não ionizados (GLEBER; SPADOTTO, 2004), o que resulta na redução da atividade biológica e a mobilidade de alguns compostos químicos aplicados ao solo (SCHEUNERT; MANSOUR, ANDREUX, 1992). O manejo do solo em plantio direto proporciona o acúmulo de nutrientes, resíduos vegetais e do teor de matéria orgânica nas camadas superficiais, e com isso, altera a sorção dos herbicidas. O aumento do teor de matéria orgânica nesta região com o plantio direto pode resultar dois efeitos opostos na dinâmica dos agrotóxicos: redução na mobilização dos agrotóxicos devido à sorção e instigar a sua degradação devido ao aumento decorrente da atividade microbiana (RADCLIFFE et al., 1998).

2.2.1.1. Adsorção e desorção

Pode-se definir adsorção como a adesão de moléculas de um fluído a uma superfície sólida (OLIVEIRA JR, 1998). A adsorção 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, superfície do solo, estrutura e pH do solo, temperatura, umidade e concentração salina Guimarães (1987), e também à tensão superficial das soluções. A adsorção de determinada substância é definida como a relação entre sua concentração ligada nos componentes da fase sólida do solo e a que permanece dissolvida na fase líquida (OLIVEIRA JR, 1998). A biodisponibilidade de herbicidas em solos se dá essencialmente pelo equilíbrio e dinamismo existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva do composto no sistema coloidal do solo (KLEINSCHMITT et al., 2006).

A diferença entre absorção e adsorção é que a absorção envolve organismos do solo e plantas, e também porque para existir a absorção é preciso ocorrer à interpenetração do composto de uma fase em outra, sem ocorrer perdas de características, como no processo de osmose celular.

Os processos de adsorção e formação de resíduo ligado podem alterar o comportamento de um agrotóxico, influenciando a redução da degradação do agrotóxico, perda da sua atividade biológica, característica química, alteração no processo de lixiviação, além do resíduo ligado ser liberado por microorganismo ou pelo processo químico envolvido, tempo após a sua formação e detecção (NAKAGAWA; D'ANDRÉA, 2000).

A disponibilidade de herbicidas determina seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos e sua capacidade de biodegradação (CORREIA, 2007). A adsorção é um dos fatores mais importantes que condicionam a disponibilidade de um produto quando aplicado ao solo, o qual resulta de atração física ou química de uma substância a uma superfície. Isso influencia na redução da disponibilidade de herbicida para a ação biológica, lixiviação e o movimento do produto na água (GUIMARÃES, 1987). Herbicidas não adsorvidos ou fracamente adsorvidos estão habitualmente presentes em maiores concentrações na água de percolação (FERRI; RIZZARDI, 2001).

2.2.2. Decomposição e Degradação

Os processos de decomposição e degradação de agrotóxicos no solo ocorrem através de reações químicas e não-biológicas e são comuns a diversas moléculas, cujos principais mecanismos envolvidos são a oxirredução e hidrólise. A hidrólise representa um processo de reação dos herbicidas com a água. Este processo pode ocorrer em solos extremamente secos, embora seja facilitada naqueles cujas condições se aproximam da sua capacidade de campo e com altas temperaturas. Auxilia na velocidade da reação o pH do solo, cujo efeito varia conforme a classe do herbicida (SILVA, VIVIAN; OLIVEIRA JR, 2007).

A degradação química é um mecanismo primário de quebra de alguns herbicidas, envolvendo reações como hidrólise, oxidação e redução. Essa degradação é dependente do tipo de solo e das condições climáticas.

A fotólise é uma forma de degradação química que consiste no efeito da radiação nas ligações químicas internas da molécula do herbicida. A exposição do herbicida na superfície do solo por um longo período pode ocasionar a sua perda por fotólise, principalmente se após a aplicação ocorrer uma chuva (FERRI; RIZZARDI, 2001).

A degradação microbiana é um dos principais meios de dissipação dos herbicidas no solo. Refere-se à transformação biológica de um composto químico orgânico em outra forma. A transformação pode ser primária, envolvendo mudanças estruturais na molécula, como uma oxidação, redução ou perda de um grupo funcional, ou envolvendo várias reações seqüenciais, resultando na perda da toxicidade da molécula (SILVA, VIVIAN; OLIVEIRA JR, 2007).

A degradação dos herbicidas por microrganismos está diretamente relacionada à sua persistência e também à atividade residual para o controle de plantas daninhas e o potencial de contaminação ambiental (SOUZA, 1999).

2.2.3 Absorção

É o primeiro contato da interação do herbicida com os processos metabólicos, isso representa a interação entre a planta, o ambiente aéreo e o solo (MEROTTO; FISCHER, 2004).

A absorção cria um gradiente de concentração de moléculas na solução do solo, permitindo seu movimento no solo (FERRI; RIZZARDI, 2001). Segundo Spadotto (2002), a absorção de herbicidas pelas plantas ocorre através de três processos físico-químicos: fluxo de massa, difusão e dispersão. A absorção por fluxo de massa varia com o volume de líquido que flui pela planta pelo processo de transpiração e com a concentração do soluto. Quanto maior a concentração de herbicidas no solo e também o fluxo transpiratório, maior será a absorção pelas plantas. Afetam a absorção a umidade do solo, temperatura, umidade, densidade e porosidade do solo. O encontro entre o herbicida e a raiz acontece em maior escala pelo fluxo de massa. Difusão e interceptação radicular são os processos comumente responsáveis por transportar pequenas quantidades de herbicidas até as raízes. Disponíveis próximos às raízes, os herbicidas são absorvidos especialmente por pêlos radiculares e pela região próxima à ponta das raízes. Estas regiões são importantes pelas ausências das estrias de Caspary. Logo após a absorção, o herbicida movimenta-se pelo córtex da raiz através do apoplasto, simplasto ou transmembrana de acordo com as características do herbicida. Ultrapassando estas barreiras, o herbicida atinge os vasos xilemáticos na região central da raiz (MEROTTO; FISCHER, 2004).

O comportamento dos herbicidas decorre da interação entre diversos fatores que afetam a disponibilidade do produto e a absorção pelas raízes. A adsorção das moléculas dos herbicidas pelos colóides do solo reduz a sua presença na solução do solo, e conseqüentemente, sua disponibilidade para serem absorvidos pela planta (FERRI et al., 2000).

2.2.4 Deriva

Deriva é definida como o deslocamento físico de um herbicida na forma de partículas ou gotas do local alvo, durante a aplicação. Na aplicação dos herbicidas pode ocorrer a formação de suspensão de partículas muito pequenas nas camadas que ficam acima das plantas, ou do solo, que logo pode provocar o deslocamento físico do herbicida, resultando na contaminação de culturas adjacentes e na redução da destinação do produto no alvo.

A deriva aumenta com a elevação na altura de aplicação do herbicida, com a redução no tamanho da gota e com o aumento da velocidade do vento. A diminuição

do diâmetro da gota aumenta a resistência oferecida pelo ar, devido à redução do peso, e resulta em menor velocidade de deslocamento da gota (FERRI; RIZZARDI, 2001).

2.2.5 Lixiviação

Lixiviação ou percolação de herbicidas é o movimento descendente dos mesmos 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, 1998). Dependendo da intensidade da lixiviação, esta pode aumentar o risco de contaminação das águas (FERRI et al., 2003). 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. No processo de lixiviação, a molécula orgânica pode alcançar zonas subsuperficiais no perfil e, em alguns casos, atingir o lençol freático (KLEINSCHMITT, 2007).

Dentre os fatores relacionados aos herbicidas que afetam seu movimento e influenciam sua lixiviação estão: características físico-químicas das moléculas, como solubilidade, coeficiente de partição octanol/água, coeficiente de distribuição, capacidade de adsorção; formulação, aditivos e a degradação biológica. Outros fatores como pH, teor de água e persistência no solo, declividade da área, a intensidade da chuva ou irrigação e a retenção de herbicidas pelos colóides do solo são fatores que interferem para a lixiviação. Quanto maior a retenção do produto pelos colóides do solo, conseqüentemente, menor sua dessorção e menor a quantidade lixiviada (INOUE et al., 2003).

Quanto maior a solubilidade de um herbicida, maior será a probabilidade de estar dissolvido na solução do solo e mais ser lixiviado. Também a reatividade de uma molécula está ligada às suas cargas iônicas ou residuais. Um herbicida que apresente carga residual positiva na solução do solo tende a ser fortemente adsorvido aos colóides do solo, e está menos sujeito à lixiviação (OLIVEIRA JR, 1998). Ao contrário, um herbicida que tenha carga residual negativa, está mais sujeito à lixiviação.

A intensidade e o período de tempo entre aplicação dos herbicidas e precipitação são fatores importantes na sua lixiviação. Geralmente, perdas elevadas acontecem quando a precipitação ocorre logo após a aplicação dos herbicidas. A

temperatura influi na lixiviação de herbicidas de forma indireta, devido aos seus efeitos sobre a degradação biológica e persistência dos herbicidas (FERRI; RIZZARDI, 2001).

Em áreas planas, ocorre a lixiviação vertical, enquanto que o movimento lateral dos herbicidas pode ocorrer em áreas inclinadas. A intensidade da chuva é muito importante para solos de baixada, pois pode ocorrer acúmulo de água na superfície do solo. Contudo, o manejo do solo pode afetar a capacidade de infiltração de água no solo e a lixiviação (OLIVEIRA, 1998; SPADOTTO, 2002). A lixiviação dos herbicidas por meio do solo pode resultar em contaminação das águas subterrâneas.

Relacionado à cobertura do solo, a lixiviação de agrotóxicos é influenciada pela quantidade de palha depositada na superfície do solo. A presença de palha aumenta a adsorção e reduz as perdas por lixiviação (FERRI et al., 2003). No sistema de plantio direto, o solo sofre menor revolvimento e as plantas mortas da cultura anterior cobrem proporção variável da superfície do mesmo. A manutenção da palha na superfície tem por objetivo aumentar o teor de matéria orgânica, melhorar a infiltração da água, reduzir escoamento superficial e a erosão do solo, reduzir a evaporação de água do solo e também minimizar a amplitude térmica do solo. Contudo, a palha reduz a quantidade de herbicida que chega ao solo no momento da aplicação, diminuindo a eficiência agrônômica do mesmo (FRANCHINI et al., 2010).

O manejo convencional do solo realiza a quebra da estabilidade da estrutura e também redução dos resíduos vegetais presentes na superfície do solo. Na subsuperfície há formação de camadas compactadas e a redução nos teores de matéria orgânica, fatores que reduzem a infiltração de água no solo, resultando na redução da lixiviação dos agrotóxicos (KAISER et al., 2006).

2.2.6 Erosão do solo ou escoamento superficial

Perdas de herbicidas por erosão acontecem com água e/ou sedimentos que escoam superficialmente durante o processo erosivo, e também são influenciadas pelas propriedades do solo, clima e herbicidas. Chuvas com muita frequência superam a capacidade de infiltração de água no solo, podendo acarretar mais perdas dos herbicidas por meio da enxurrada. O escoamento superficial facilita a contaminação das águas superficiais. As substâncias químicas são carregadas juntamente com a água que alimenta os aquíferos (FERRI; RIZZARDI, 2001).

Dentre as variáveis que mais influenciam no processo geral de escoamento de um determinado agrotóxico no solo estão: o grau de umidade do solo durante a aplicação, pois em solos muito úmidos ou saturados qualquer nova precipitação pode ocasionar escoamento alterando a concentração do produto; tipos de solo, fator determinante para o escoamento de água; características químicas do herbicida, sendo que se o herbicida for polar, ele terá maior facilidade para dissolver na água; presença de cobertura do solo, pois o mesmo influencia no escoamento superficial; e declividade do solo (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

O transporte dos agrotóxicos por escoamento superficial não é tão previsível comparado à lixiviação, pois é muito dependente da forma de aplicação, das condições climáticas e da geomorfologia. São importantes no processo de “runoff” as características dos agrotóxicos como o coeficiente de distribuição (K_d) ou o coeficiente de distribuição relativo ao teor de carbono orgânico do solo (k_{oc}) (SCHULZ, 2001).

A forma de manejo do solo interfere nas perdas de agrotóxicos por erosão, por influenciar na estrutura e cobertura do solo com palha. A palha pode diminuir o contato do herbicida com o solo no processo de aplicação, aumentando a concentração de herbicida perdido por escoamento superficial caso haja fraca sorção à palha (GAYNOR; MACTAVICH; FINDLAY, 1992). Em comparação ao plantio convencional, o plantio direto diminui as perdas de solo e de agrotóxicos por erosão, e, conseqüentemente, diminui o transporte de agrotóxicos sorvidos a sedimentos.

2.2.7 Volatilização

O processo de volatilização é responsável pela passagem do agrotóxico das superfícies do solo, da planta ou da água para a atmosfera. O aumento da temperatura e dos ventos sobre a superfície favorecem a volatilização por arraste dos vapores que se formam e reduzem a sua concentração nas camadas junto ao solo. A baixa umidade na superfície do solo favorece a interação das moléculas de herbicida com a fase sólida, reduzindo a perda para a atmosfera (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

Na incorporação dos agrotóxicos ao solo minimizam-se as perdas por volatilização. No caso do plantio direto, os materiais na superfície do solo interceptam o agrotóxico, deixando-os mais suscetível à volatilização. Isto pode ser minimizado com formulação que aumente a afinidade pelos resíduos de vegetais (LOCKE; BRYSON, 1997).

2.2.8 Persistência

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 biocidas no ambiente através do qual ele é transportado e distribuído após sua liberação. O inverso da persistência química é a degradabilidade ou transformação química que pode ocorrer através de mecanismos físicos, biológicos, químicos e fotoquímicos (GUIMARÃES, 1987). O período de persistência de um herbicida no solo, após a sua aplicação, pode ser determinante para sua eficácia no controle de plantas daninhas. Ou também, pode determinar problemas como danos à cultura subsequente e o risco de lixiviação e contaminação ambiental (SILVA, VIVIAN, OLIVEIRA, 2007).

Herbicidas com maior persistência no solo também apresentam maior risco de contaminação de águas subterrâneas. Isso ocorre porque os mais persistentes são mais adsorvidos e menos disponíveis para a degradação microbiológica, podendo ser lentamente liberados para a solução do solo (KLEINSCHMITT, 2007)

Alguns fatores são determinantes para a persistência de um herbicida como: adsorção, lixiviação, degradação e transformação química ou biológica e também a absorção e decomposição pelas plantas (SILVA, VIVIAN, OLIVEIRA, 2007). A

associação destes fatores implica na persistência de um herbicida no solo, pois esta é dependente dos processos de dissipação, evaporação, lixiviação, escoamento superficial, adsorção, sorção, degradação química, degradação física e biológica da molécula (SILVA, VIVIAN, OLIVEIRA, 2007).

A meia-vida de um herbicida está associada à sua persistência e é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do herbicida aplicado (SILVA; FERREIRA; FERREIRA, 2007). O solo e o clima são importantes na determinação da meia-vida (D'ANTONINO et al., 2010).

2. 3. MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NA CULTURA DO MILHO

Historicamente, o milho é um dos principais e mais tradicionais cereais cultivados em todo o Brasil. Esta cultura encontra-se bem distribuída no Brasil. Isto se deve a dois fatores: primeiro, a multiplicidade de usos na propriedade rural; e segundo pela tradição de cultivo desse cereal pelos agricultores brasileiros. O milho pertence à família Poaceae. É taxonomicamente identificado como *Zea mays* L. *spp mays*. É muito eficiente no que diz respeito ao armazenamento de energia e possui alta capacidade de reprodução (MAGALHÃES et al., 2002).

A produção de milho no Brasil tem grande importância econômica, social e geográfica, sendo uma atividade bem difundida, com presença em todos os estados brasileiros. A maior produção brasileira de milho ocorre nos estados do Sul, correspondendo entre 44% e 54% do total brasileiro (TESTA; SILVESTRO, 2010).

A interferência de plantas daninhas na cultura do milho pode provocar a redução do seu desenvolvimento e rendimento de grãos, podendo inviabilizar economicamente a lavoura (BALBINOT; MORAES; VEIGA, 2009). Para Sales (1991) lavouras de milho sem controle de plantas daninhas podem ter a produtividade reduzida entre 12 e 100%, enquanto que para Pitelli et al. (2002), as perdas no rendimento do milho provocados pela presença de plantas daninhas podem variar de 13% a 88%.

Dentre as espécies daninhas infestantes da cultura do milho destacam-se o *Amaranthus* spp. (caruru), *Bidens pilosa* (picao-preto), *Ipomea* spp. (cordas-de-violão), *Portulaca oleracea* (beldroega), *Acanthospermum hispidum* (carrapicho-de-carneiro), *Euphorbia heterophylla* (leiteiro), *Sida rhombifolia* (guanxuma), *Brachiaria plantaginea* (papuã) (KARAM; MELHORANÇA; OLIVEIRA, 2006).

A variabilidade de espécies daninhas aumenta a complexidade das ações de manejo. Para que o manejo de plantas daninhas na cultura do milho seja realizado de forma racional, com baixo custo e alta eficiência, é importante conhecer fundamentos ecofisiológicos da cultura e da comunidade de plantas daninhas, além da densidade e tempo de ocupação da área. É necessário utilizar os conhecimentos de formulação e execução de estratégias de manejo que sejam eficientes, de baixo custo e que, ao mesmo tempo também impliquem em baixo impacto ambiental.

Dentre as formas de manejo que podem ser adotadas na cultura do milho destacam-se os manejos preventivo, cultural, mecânico, biológico e químico. A adoção de várias estratégias de controle de forma integrada têm resultado em vantagem sobre a adoção de estratégias isoladas (BALBINOT JR; TREZZI, 2010).

Devido à rapidez, facilidade de aplicação, escassez de mão-de-obra e relação custo/benefício, o método químico é o mais utilizado para o controle de plantas daninhas. Dentre os ingredientes ativos de herbicidas mais utilizados no controle de plantas daninhas na cultura do milho estão acetochlor, alachlor, alachlor + atrazine, atrazine, atrazine + s-metolachlor, atrazine + simazine, bentazon, cyanazine, 2,4-D, dimethenamid, glifosato, iodosulfuron+foramsulfuron, isoxaflutole, mesotriona, metolachlor, s-metolachlor, nicosulfuron, simazine, paraquat, sulfosate e tembotriona (BALBINOT JR; TREZZI, 2010).

2.4 CARACTERÍSTICAS DO HERBICIDA ATRAZINA

A atrazina é um herbicida da família das s-triazinas, a qual se subdivide em três grupos. Em culturas de lavoura, frutíferas, olerícolas, espécies arbóreas e arbustivas, usam-se triazinas, um grupo que controla plantas daninhas dicotiledôneas e gramíneas em aplicação pré-emergência e pós-inicial. A atrazina é muito utilizada nas culturas de milho e cana-de-açúcar (ÀVILA et al., 2009). Além dessas culturas, a atrazina é indicada para as culturas de abacaxi, pinus, seringueira, sisal e sorgo (AGROFIT, 2011).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) apresenta na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de azoto em posições alternadas (Figura 1) (CORREIA et al., 2007). Esse herbicida, que apresenta alguma similaridade à quinona B (Q_B), bloqueia a atividade desta molécula na proteína D₁, interrompendo o

fluxo de elétrons no fotossistema 2. Como resultado, as moléculas de clorofila ficam com carga energética acentuada, o que desencadeia a peroxidação de lipídios, com conseqüente clorose e necrose de tecidos (VIDAL, 1997).

Além da solubilidade em água, atrazina é também solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, cetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. 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 (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

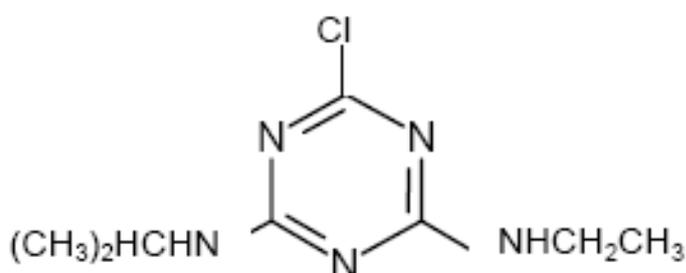


Figura 1. Estrutura química da atrazina (KLEINSCHMITT, 2007).

A degradação de atrazina pelas plantas superiores varia entre as diferentes espécies. Nas tolerantes, ela é rapidamente degradada enquanto nas suscetíveis, degrada-se lentamente. Dentre as reações mais comuns de inativação de triazinas pelas plantas estão: 1- descloração, desmetoxilação e desmetiltioação e a subsequente hidroxilação daquele ponto; 2- desalquilação das cadeias alquilas laterais; 3- conjugação com glutathione.

A atrazina é indicada para o controle de muitas espécies daninhas na cultura do milho, dentre as quais destacam-se: *Portulaca oleracea*, *Commelina benghalensis*, *Digitaria horizontalis*, *Elusine indica*, *Brachiaria plantaginea*, *Cenchrus echinatus*, *Sida rhombifolia*, *Lepidium virginicum*, *Galinsoga parviflora*, *Bidens pilosa*, *Acanthospermum hispidum*, *Amaranthus viridis*, *Sida cordifolia* (AGROFIT, 2011).

2.4.1 Destino de atrazina no ambiente

Para determinar os danos ambientais provocados por um agrotóxico no solo, deve-se conhecer o destino final no ambiente deste agrotóxico. Nos últimos 30 anos a atrazina têm sido o herbicida mais utilizado no controle de plantas daninhas da cultura do milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi (RADOSEVICH et al., 1995). Investigar o comportamento da atrazina no solo é de grande interesse, devido às possibilidades de contaminação do ambiente e com vista melhorar a sua utilização como herbicida.

Atrazina está entre os diferentes agrotóxicos potencialmente impactantes do ambiente. Há inúmeros relatos de casos de contaminação de lençóis freáticos pelo herbicida atrazina, principalmente na América do Norte e Europa (ÁVILA, 2009). No Brasil, são relatados na literatura casos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas com este herbicida (AQUINO, et al., 2010; PESSOA, et al 2003; CERDEIRA, et al., 2005).

2. 4.2. Sorção

A eficácia e a reatividade da atrazina são determinadas por vários fatores, como a adsorção e degradação do herbicida no solo, que agem sobre a seletividade específica do herbicida (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

Para o caso da atrazina, herbicida de baixa solubilidade em água, a recomendação da dose de aplicação é baseada no teor de matéria orgânica do solo, que é seu principal sorvente (ÁVILA, 2009). A sorção da atrazina se correlaciona positivamente com o pH. A sorção também aumenta com o aumento do teor de matéria orgânica, e reduz com o aumento do pH do solo (ARCHANGELO et al., 2005). Segundo trabalho de Krahenbuhl (2005), a atrazina e a desetilatrazina apresentam maior afinidade com os horizontes mais ricos em matéria orgânica, enquanto que, nos horizontes mais profundos, mais pobres em matéria orgânica, a adsorção da atrazina foi desprezível e a desetilatrazina está presente, porém em quantidades pequenas. 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).

A elevada sorção de atrazina depende da mineralogia e do teor de carbono. Em argissolo e vertissolo, em média de 65 a 70% do total do herbicida aplicado permanecem sorvidos (KLEINSCHMITT et al, 2006). 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 em solo foi investigada por Kleinschitt (2006), concluindo 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. A sorção de atrazina em solo tropical foi avaliada por Correia et al. (2007), o experimento avaliava os sistemas de plantio convencional, sistema de plantio direto e sistema natural. Concluíram que a baixa capacidade de sorção está relacionada à textura arenosa do solo e à presença de minerais altamente intemperizados com baixa superfície específica e capacidade de troca catiônica. Na condução de experimento de sorção de atrazina em sistemas de plantio direto e convencional em solo de clima tropical, a quantidade sorvida foi em torno de 43% para ambos os sistemas de cultivo (PRATA et al., 2003). Na avaliação da dessorção, experimentos encontraram uma quantidade próxima a 91% de atrazina sorvida, indicativo de que ocorreu uma pequena conservação de suas propriedades. Isto prova que a sorção da atrazina não é completamente reversível, e ainda necessita de menor energia comparada a dessorção.

2.4.3 Absorção

As triazinas são absorvidas pelas raízes, sendo exclusivamente translocadas via xilema. A atrazina também é absorvida pelas folhas, assim se transloca apenas do ponto de aplicação para a extremidade da parte da planta onde foi aplicada. Quando a aplicada às raízes das plantas, em meio nutritivo, em 30 minutos ela pode ser detectada no topo da planta. A taxa de absorção diminui algum tempo após a aplicação, por causa do fechamento dos estômatos (SILVA; FERREIRA; FERREIRA, 2007)

Nas folhas, é potencializada a absorção foliar quando é adicionado surfactante à calda herbicida (FLECK; VIDAL, 2001).

2.4.4 Degradação

As principais vias de degradação das triazinas ocorrem no solo (NAKAGAWA; ANDRÉA, 2000). A degradação de atrazina ocorre nos solos pela via química ou biológica. No final do processo de hidrólise da atrazina, há a formação do metabólito hidroxiatrazina. Enquanto que, a N-dealquilação resulta na formação da deetilatrazina, deisopropilatrazina, deetilhidroxiatrazina e deetildeisopropilatrazina. Estes podem ser utilizados por microorganismos como fonte de energia. Em seguida às reações de hidrólise e dealquilação, ocorre a deaminação, que resulta na formação do ácido cianúrico, que em seguida converte a biureto, que finalmente resultará na formação de uréia (COSTA, 2008).

A maior rota de degradação de atrazina nos solos é pela degradação biótica. Na degradação biológica, ocorre a desclorinação, desalquilação e posteriormente a quebra do anel, sendo o processo de N-dealquilação a primeira reação da rota de degradação, com a remoção do grupo etil seguido da remoção do grupo do isopropil (RADOSEVICH et al., 1995). Segundo Haney et al. (2002), alguns microrganismos são capazes de detoxificar a atrazina através de duas reações a N-dealquilação ou dehalogenação, utilizando como fonte de energia o nitrogênio do anel triazínico. Alguns microrganismos degradadores da atrazina são os fungos *Aspergillus fumigatus* e *Rhizopus stolonifer* e bactérias do gênero *Rhodococcus*, *Nocardia*, *Bacillus* e *Pseudomonas* (UETA; PEREIRA; SHUHAMA, 2004; FLECK; VIDAL, 2001), além da *Agrobacterium* e *Klebsiella* (MA e SELIM, 1996).

Desetilatrazina e deisopropilatrazina, produtos originados da degradação biológica da atrazina, possuem maior mobilidade que a atrazina (MA & SELIM, 1996). Dentre os produtos de degradação da atrazina, a dietilatrazina tem potencial similar a atrazina de toxidez aos animais e ao homem, enquanto que, a hidroxiatrazina não apresenta riscos (ÁVILA, 2008).

Em trabalho avaliando a mineralização de atrazina em superfície e subsuperfície de solos com prévias aplicações de atrazina, os resultados demonstram que os microrganismos responsáveis pela mineralização do herbicida ficam distribuídos na superfície como na subsuperfície, o que é um indicativo que o

uso freqüente do herbicida aumenta a mineralização em subsuperfície sendo considerado um mecanismo natural de biorremediação (HANG; HOUOT, BARRIUSO, 2007).

Novas estratégias estão sendo estudadas para diminuir os problemas relacionados à contaminação dos solos. Neste sentido, a utilização da cama de aviário aplicada como forma de adubação no solo antes da aplicação dos herbicidas auxiliou no processo de biodegradação. A taxa de remoção da atrazina foi duas vezes mais rápida comparada ao solo sem a aplicação do adubo (GUPTA; BAUMMER, 1996).

A atrazina presente no ambiente aquático pode alterar a estrutura e a função das comunidades aquáticas, demonstrando seu efeito tóxico a algas, plantas aquáticas, peixes e mamíferos. Encontrar microorganismos capazes de degradar é fundamental para o desenvolvimento da biorremediação, que pode ser utilizada para minimizar ou até solucionar problemas decorridos do uso irracional do herbicida (SENE et al., 2010).

2.4.5 Lixiviação

Dois processos distintos e diferentes estão envolvidos no movimento da atrazina: transporte lento através do movimento na matriz do solo e a rápida através de macroporos. O primeiro é o processo controlado pela cinética de adsorção e reações de degradação. O segundo a partir do fluxo preferencial através de poros grandes (MA; SELIM, 1996).

A lixiviação excessiva pode contribuir para o herbicida ser arrastado até o lençol freático, acarretando contaminações indesejáveis, como por exemplo, a atrazina e o alachlor que são freqüentemente detectados em amostras de águas subterrâneas na África do Sul, Estados Unidos e Europa (PEREZ et al., 2005; SOLOMON et al., 1996; STRUTHERS et al., 1998). As perdas de atrazina pelo processo de lixiviação variaram de 4 a 11 % em um argissolo sob condições de clima tropical úmido (CORREIA & LANGENBACH, 2006), sendo esta variação atribuída ao fluxo preferencial causado pelas fissuras no solo. A textura arenosa e o baixo teor de matéria orgânica podem ser responsáveis pela diminuição da capacidade de retenção de água, o que acelera a lixiviação da solução do solo contendo atrazina (BONFLEUR, 2010).

Solos submetidos ao plantio direto possuem maior quantidade de cobertura morta depositada em sua superfície e esta cobertura funciona como uma barreira de retenção de herbicidas, reduzindo a quantidade lixiviada (FORNAROLLI et al, 1998; LANGENBACH; SCHROLL; SCHEUNERT, 2001). Além disso, o aumento da matéria orgânica promove gradativamente a melhoria dos solos em relação à estrutura de agregados, como reflexo sobre o volume de poros e sua tortuosidade e continuidade, com isso o transporte dos agrotóxicos pode ser facilitado pela formação dos canais de fluxo preferenciais. Esses canais podem ser influenciados pela presença de canais verdadeiros, largos e contínuos no perfil do solo, os quais 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. Esses canais facilitam o processo de lixiviação, além de levar os agrotóxicos a profundidades muito maiores que o normal (CORREIA; LANGENBACH; CAMPOS, 2010).

No Brasil, vários trabalhos avaliaram a lixiviação da atrazina sob diferentes condições. A avaliação do potencial de contaminação e a presença do herbicida atrazina foram investigado em solo Gleissolo Melânico TB distrófico, área cultivada com milho por 11 anos. Na água coletada do lençol freático detectou-se atrazina e em todas as profundidades do solo (AQUINO et al., 2009). A avaliação de um Latossolo Vermelho distroférico sob diferentes condições de manejo (plantio direto, sistema de plantio convencional, mata e solo subsuperficial) conduzida por CORREIA; LANGENBACH; CAMPOS (2010) concluiu que a condutividade é dez vezes maior no plantio direto e sistema natural comparado ao sistema convencional e solo subsuperficial. A condição de fluxo contínuo faz com que a lixiviação em plantio direto seja maior comparada a sistema convencional.

Foi investigado também o comportamento do herbicida atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para a cultura da cana-de-açúcar. Através de coletas superficiais e subsuperficiais de solo da região de São Carlos –SP e a partir de diferentes formas de extração do herbicida, concluiu-se que as formas de extração utilizadas foram eficientes e que os herbicidas não foram detectados em profundidade de 20 cm (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

Para verificar a sorção, a dessorção e o potencial de lixiviação da atrazina em solos classificados como Latossolo Vermelho distrófico, Latossolo Vermelho distrófico e Gleissolo Melânico distrófico foram coletadas amostras até uma

profundidade de 120 cm. Os resultados demonstram que a atrazina lixiviou em todos os solos avaliados e, a dessorção é maior em camadas mais profundas no perfil do solo. A atrazina é pouco lixiviada em solos com teores médios e altos de argila ou matéria orgânica (ARCHANGELO et al., 2005).

2.4.6 Persistência

Conhecer a persistência de um herbicida permite determinar o período em que as plantas daninhas serão controladas, identificar os efeitos fitotóxicos às culturas subseqüentes (DELMONTE et al, 1996), além do potencial de mobilidade no ambiente do herbicida, que caracteriza elevado risco de contaminação ambiental e de seus efeitos tóxicos à microbiota do solo (BONFLEUR, 2010). Analisar os resíduos da atrazina em solos tem recebido uma atenção especial, pelo fato da persistência aumentar o potencial poluente e poder danificar as culturas subseqüentes. A atrazina destaca-se por ser um dos herbicidas mais utilizados, classifica-se como moderadamente persistente, podendo contaminar a água e alimentos. Conhecer o destino dos resíduos da atrazina em águas e solos é um assunto de atenção atual, devido ao efeito fitotóxico provocado a algumas culturas subseqüentes a sua aplicação (DELMONTE et al., 1996).

Como todo herbicida, a persistência do herbicida atrazina é influenciada por vários fatores, como adsorção, lixiviação, degradação e transformação química ou biológica e também a absorção e decomposição pelas plantas. O principal mecanismo de dissipação de atrazina é a degradação microbiana (BLANCO; BLANCO; MACHADO, 1997). 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.

Em diversos locais do mundo são encontrados trabalhos com resultados contrastantes de persistência de atrazina no solo, demonstrando a importância que fatores ambientais e de solo têm sobre a persistência. Estudos da persistência da atrazina conduzidos na Alemanha, em solo classificado como Cambisol Gleyic (gleyic cambisol), após 22 anos da última aplicação, demonstraram detecção de concentrações em média quatro vezes maiores em subsuperfície comparativamente à superfície do solo (0 - 10 cm), indicando elevado risco de contaminação de águas

subterrâneas, apesar do longo tempo transcorrido (JABLONOWSKI et al., 2009). Em três solos do Sudoeste da Província de Buenos Aires, Argentina, coletados até uma profundidade de 15 cm, DELMONTE et al. (1996) avaliaram a persistência de diferentes doses de atrazina (0,58, 1,16 e 2,32 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e concluíram que em solos com menor índice de matéria orgânica a persistência de atrazina é menor, indicando valores de 143 e 221 dias, respectivamente, para solos dos municípios de Balcarce e San Cayetano.

No Brasil, Brighenti et al. (2002), analisaram a persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazina aplicado na cultura do milho sobre o girassol semeado em sucessão em solo classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Roxo distrófico, concluindo que a produtividade da cultura do girassol sofreu reduções significativas, em função dos resíduos do herbicida atrazina (3,0 e 6,0 kg ha^{-1}) na semeadura realizada aos 60 dias após a aplicação. Para doses de 1000 e 2000 g.ha^{-1} em solo do município de Paulínia, São Paulo, a persistência da atrazina foi de 56 dias (BLANCO et al., 2010).

A meia-vida da atrazina é influenciada pelas condições específicas do local, tais como a temperatura, luz solar, microorganismos e concentração. A literatura estima entre 16-100 dias, com uma média de 60 dias, enquanto, que em rios a meia-vida é 1,5-13,3 dias (CHUNG; GU, 2003). Contudo, há relatos que em lagos a meia-vida pode chegar a 124-365 dias (SPALDING et al., 1994; SCHOTTLER; EISENREICH, 1997). Esse comportamento pode ser atribuído ao fluxo da água, à adsorção em sedimentos em suspensão, a fotólise em água superficial (SPALDING et al., 1994). A fotólise degrada rapidamente a atrazina e o tempo de meia-vida pode chegar a 1,6 e 13,3 dias apartir de estudos em laboratório (CHUNG; GU, 2003).

2.5 FORMULAÇÕES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

A liberação controlada é definida como uma técnica em que a taxa e a duração da liberação são pré-determinadas, para cumprir os efeitos necessários (SOUZA, 1999).

O método de liberação controlada de substâncias é visto como uma seqüência de processos inter-relacionados que envolvem a síntese de uma rede inorgânica obtida pela mistura de alcoóxidos e água na presença de solventes e catalisador, seguida por hidrólise, gelatinização, remoção de resíduos orgânicos e

água dos poros do gel sólido por tratamento a baixas temperaturas. A densificação do gel seco por tratamento térmico pode levar a materiais porosos (xerogéis) (ANDRADE, 2006).

Na síntese para a liberação controlada de xerogéis, a introdução do ativo é feita por adição ao sistema, antes da policondensação, no qual a solubilidade da substância de interesse no meio aquoso limita a quantidade que pode ser adicionada durante a fase sol (ÁVILA, 2008).

O método sol-gel é uma técnica que oferece a possibilidade de suportar compostos orgânicos permitindo a produção de sistemas de liberação controlada do princípio orgânico desejado (BOTTCHEER; SLOWIK; SUB, 1998), o qual consiste na síntese de matriz inorgânica através do crescimento e agregação de partículas coloidais para formar um gel. Este ocorre através da formação de uma suspensão coloidal “sol”, que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida tridimensional que chamamos de “gel” (ALFAYA et al., 2002). O processo sol-gel é muito utilizado como método carreador, que pode ser utilizado à temperatura ambiente, que permite o aprisionamento de moléculas orgânicas sem degradação térmica (WANG et al., 2007). A expressão “sol” é utilizada para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o termo gel tem sua estrutura rígida formada de partículas coloidais “gel coloidal” ou de cadeias poliméricas “gel” (polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interiores, após a evaporação do solvente, formando o produto final (BOEV; SILVA; GOMES, 2003). A secagem do gel, por evaporação espontânea do solvente resulta em um xerogel, quando o gel é submetido a condições críticas obtêm um aerogel.

Os xerogéis sob altas temperaturas produzem materiais cerâmicos e pós cerâmico. O produto final é o xerogel de estrutura porosa e amorfa, que contém grupos metoxi e hidroxil reativos que ainda podem reagir covalentemente a grupos inorgânicos ou orgânicos desta forma liga-se a rede sílica (ÁVILA, 2008). Exemplos de domínios em que tais sistemas de liberação controlada podem ser aplicados são os bens de consumo encapsulados com sabores, vitaminas e minerais, bem como agrotóxicos e produtos biocidas (BOTTCHEER, 1998).

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel, utilizando alcóxido de silício (Si-OR) como precursor de sílica podem ser esquematizadas como segue:

a) Hidrólise



b) Condensação



A hidrólise (a) dos grupos Si-OR, com catálise ácida ou básica, forma grupos silanóis reativos (Si-OH). A condensação (b) envolve a formação de grupos siloxanos (Si-O-Si), álcool e água (KLEINSCHMITT, 2007).

Desenvolver sistemas de liberação controlada a partir de matrizes inertes para reduzir a lixiviação é uma alternativa para aumentar a eficiência do ativo e reduzir eventuais efeitos tóxicos, melhorando sua disponibilidade e direcionamento da ação. Sistemas de liberação controlada podem carrear substâncias biologicamente ativas, modificando a distribuição do ativo e aumentando sua ação biológica.

A utilização de herbicidas de liberação controlada, mais especificamente a atrazina associado a sistemas carreadores de liberação, pode ser uma alternativa para minimizar o impacto ambiental ocasionado pela larga utilização de atrazina na agricultura brasileira. Sua utilização associada à sistemas carreadores de liberação controlada pode ser interessante, tanto do ponto de vista ecológico como econômico (AVILÃ, 2009). A liberação controlada tem por objetivo minimizar os problemas apresentados pelas formulações convencionais, formando assim formulações menos tóxicas e mais eficientes (SOUZA, 1999).

Vários sistemas de liberação controlada têm sido testados para obtenção de formulações de atrazina e de outros herbicidas, com a finalidade de se obter maior eficiência agrônômica e menor impacto ambiental.

No trabalho conduzido por Cea et al. (2010), foram efetuados estudos da dissipação no solo e do controle de planta daninhas de formulações comercial e de liberação controlada (em matriz de etilcelulose) de atrazina. Os resultados concluíram que as formulações controladas aumentaram a atividade do herbicida atrazina e reduziram as perdas por lixiviação do solo e que o controle foi semelhante, porém ocorreu maior morte de plantas no tratamento com formulação

controlada. Redução da lixiviação, melhorias no controle de plantas daninhas e na produtividade da cultura do milho também foram obtidas com a utilização de formulações de atrazina de liberação controlada obtida pela incorporação de sais de atrazine polimérico em polímeros de argila montmorilonita (AKELAH; REHAB; EL-GAMAL, 2008). Sistemas de liberação controlada que empregam o alginato de bentonite como matriz foram testados com os herbicidas atrazina e diuron, obtendo-se liberação mais lenta dos herbicidas e menor lixiviação, comparativamente a formulações comerciais destes herbicidas, indicando que a formulação controlada com alginato-bentonite é um sistema de liberação controlada promissor (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2001).

Ainda são poucos os trabalhos no Brasil relacionados com liberação controlada de herbicidas, no entanto os trabalhos mostram que a utilização desta técnica em sistemas agrícolas pode ser promissora.

Estudos utilizando a magadiíta na liberação controlada dos herbicidas 2,4-D e atrazina avaliaram a sua liberação em água pura, sob vários valores de pH e concluíram que a liberação foi mais lenta em pH 5 e que a imobilização em magadiíta apresenta liberação lenta e controlada (MOURA, 2008). Em experimento realizado por Nunes et al. (2008) utilizando sílica modificada com ácido carboxílico observou-se que a liberação de 2,4-D em água pura foi mais rápida até o quinto dia e após isso a liberação ocorreu gradativamente até o trigésimo dia. A eficiência de controle de plantas daninhas da atrazina xerogel comparativamente a atrazina comercial foi avaliada por Barbosa et al. (2010), empregando-se as doses de 2400, 3200, 3600, 4200, 5400 e 8000 g ha⁻¹. Concluiu-se que as formulações apresentaram semelhança no controle visual das plantas daninhas, contudo a produção de massa seca de plantas daninhas do tratamento comercial foi maior comparado ao xerogel, o que possivelmente indica que a atrazina xerogel seja liberada mais lentamente, aumentando o tempo do efeito residual do solo.

As hipóteses do presente trabalho foram: a) avaliar se as formulações de atrazina com liberação lenta possibilitam a redução da sua persistência em solo com elevado percentual de argila; b) formulações de atrazina com liberação lenta possibilitam a redução da sua lixiviação no perfil de solos com elevado percentual de argila; c) formulações de atrazina com liberação lenta possibilitam a redução da sua toxicidade às plantas de milho; d) formulações de atrazina com liberação lenta determinam aumento da eficiência de controle de plantas daninhas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o comportamento ambiental e a eficiência agronômica de formulação de atrazina com liberação lenta (xerogel), comparando-a com formulação comercial (WG).

3.1.1 Objetivos específicos

- Selecionar espécies para utilização como bioindicadoras da presença do herbicida atrazina.

- Avaliar o controle de plantas daninhas e características agronômicas da cultura do milho com a utilização das formulações de atrazina comercial e de liberação controlada.

- Identificar o período de controle de plantas daninhas com o uso da atrazina de liberação controlada.

- Determinar a persistência do herbicida atrazina em formulação comercial e xerogel, aplicados em pré-emergência da cultura do milho.

- Determinar a eficiência da utilização de espécies bioindicadoras em ensaios de lixiviação e persistência da atrazina.

- Determinar a lixiviação das formulações de atrazina comercial e xerogel, aplicados em pré-emergência da cultura do milho, através de bioensaio em casa de vegetação e de análise cromatográfica.

- Detectar possíveis diferenças entre os métodos de avaliação bioensaio e cromatografia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DE ESPÉCIES BIOINDICADORAS

O bioensaio para escolha da espécie indicadora dos níveis de atrazina no solo foi realizado em casa de vegetação da Universidade Tecnológica Federal do Campus Pato Branco – PR, (26⁰07'S e 52⁰41'W). O clima, de acordo com a classificação de Köppen, é subtropical úmido com verão quente (Cfa).

O solo utilizado para o bioensaio foi coletado na Área Experimental da UTFPR, Campus Pato Branco. O solo coletado foi peneirado (peneira malha 6mm), para retirada da palha, cascalhos, entre outros materiais mais grosseiros. Após, o solo foi depositado em vasos com dimensões de 0,1 m (diâmetro superior) x 0,075 m (altura) x 0,075 m (diâmetro inferior).

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições, em bifatorial 5 x 6, sendo o fator A constituído pelas concentrações de atrazina comercial, com formulação WG (0, 150, 300, 600, 1200 g atrazina ha⁻¹) e o fator B foi constituído pelas espécies bioindicadoras *Avena sativa* L. (aveia branca), *Triticum aestivum* L. (trigo), *Abelmoschus esculentus* (quiabo), *Solanum lycopersicum* (tomate), *Pisum sativum* L. (ervilha) e *Raphanus sativus* L. (rabanete). Para cada espécie, foram colocadas seis sementes por vaso à profundidade de 1 a 2 cm. O herbicida foi aspergido ao solo úmido após a semeadura das espécies, com pulverizador costal pressurizado com CO₂, mantido à pressão constante e munido de bicos tipo leque, distanciados entre si de 0,50 m em uma barra com 1,0 m de largura, totalizando um volume de calda aspergida de 200 L ha⁻¹. Após a aplicação, os vasos foram acondicionados em casa-de-vegetação.

4.1.1 Avaliações

Foram realizadas avaliações de toxicidade e estatura das plantas aos 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA) das doses de atrazina e as massas de planta verde e seca ao final do experimento, aos 28 DAA. Para determinar-se a fitotoxicidade, foram atribuídas notas que variaram de 0%, para a ausência de efeito (encarquilhamento, necrose, clorose), a 100% para efeito letal nas plantas, conforme metodologia descrita por Frans et al. (1986), não incluindo a inibição de germinação. A estatura foi determinada com régua milimétrica, tomando como referência a base da planta rente ao solo até a última folha. A massa de planta verde foi avaliada pela pesagem da parte aérea das plantas, após seu corte rente à superfície do solo e retirada dos vasos. Após, as mesmas foram secas em estufa a 60⁰C até se atingir a massa constante, para determinação da massa de planta seca.

4.1.2 Análises estatísticas

Procedeu-se a análise da variância pelo teste F a 5% de probabilidade de erro experimental, com auxílio do programa estatístico SANEST. As médias de variáveis qualitativas foram comparadas através do teste DMS. A relação entre variáveis quantitativas e variáveis resposta foi ajustada por regressão polinomial.

4.2 EFICIÊNCIA AGRONÔMICA, PERSISTÊNCIA E LIXIVIAÇÃO DE ATRAZINA NAS FORMULAÇÕES COMERCIAL E XEROGEL

Um experimento a campo foi implantado na Área Experimental da Universidade Tecnológica Federal do Campus Pato Branco – PR, localizada no município de Pato Branco, (26⁰07'S e 52⁰41'W). Este experimento a campo permitiu a realização de avaliações de eficiência agronômica das formulações e produtividade do milho e de persistência e lixiviação das formulações de atrazina, cujo detalhamento da metodologia empregada será descrito nos itens seguintes a este.

O solo do local pertence à unidade de mapeamento Latossolo Vermelho Distroférico, textura argilosa, álico, fase floresta subtropical perenifólia, relevo ondulado (BHERING et al., 2008). A caracterização química e granulométrica do solo em que foi conduzido o presente experimento esta descrito na Tabela 1. O clima, de acordo com a classificação de Köppen, é subtropical úmido com verão quente (Cfa) (PANDOLFO et al., 2002).

Tabela 1. Distribuição granulométrica e atributos químicos de Latossolo vermelho distroférico. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011

Distribuição Granulométrica		Atributos químicos	
Componente	%	Componente	Valor/ Un. medida
Argila	55,7	MO ^{*1}	49,50 gdm ⁻³
Areia	3	P ₂ O ₅ ^{*2}	14,32 mgdm ⁻³
Silte	41,3	K ₂ O ^{*3}	0,70 cmol _c dm ⁻³
		CTC ^{*4}	17,63
		pH ^{*5}	5,6
		H+Al ^{*6}	5,35 cmol _c dm ⁻³

*1- Matéria orgânica; *2- Fósforo; *3- Potássio; *4- Capacidade de trocas catiônicas; *5- pH do solo; *6- Acidez trocável

Como etapas preparatórias ao experimento a campo, a área foi escolhida e também foi semeado azevém (*Lolium multiflorum*) sobre a mesma no mês de março de 2009. Foram coletadas amostras de solo para caracterização química do mesmo.

O delineamento utilizado foi blocos ao acaso, em parcelas subdivididas, com quatro repetições, em um esquema $(2 \times 6) + 1$. Nas parcelas principais foram locadas as formulações (atrazina WG, que será referida como atrazina comercial, e atrazina xerogel), e nas subparcelas as concentrações de atrazina (0, 3200, 3600, 4200, 5400 e 8000 g atrazina ha⁻¹), com acréscimo de quatro parcelas testemunha capinadas.

As subparcelas foram constituídas de cinco linhas de milho, espaçadas entre si de 0,7 m e com 7 m de comprimento para o tratamento comercial e 3 m de comprimento para o tratamento xerogel. As subparcelas foram constituídas de 24,5 m² (para atrazina comercial) e 10,5 m² (para atrazina xerogel). A área útil de cada subparcela foi composta pelas três linhas centrais, descontando-se 0,5 m das extremidades de cada linha.

A formulação comercial de atrazina empregada denomina-se GENIUS[®] e é formulada em grânulo dispersível em água (WG). Já, a formulação xerogel, foi sintetizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Anteriormente à cultura do milho, a área foi cultivada com azevém. As plantas de azevém foram dessecadas com glyphosate (720 g ha⁻¹) no momento do florescimento, vinte dias antes da semeadura do milho, formando aproximadamente 5.827 kg de massa seca ha⁻¹ sobre o solo.

Os tratamentos foram aplicados em pré-emergência, logo após a semeadura da cultura. O milho (Pioneer 30R50H) foi semeado no dia 13 de outubro de 2009, utilizando-se semeadora de precisão com densidade de 67.142 plantas por ha⁻¹. A adubação da área foi procedida de acordo com as necessidades da cultura através de análise química do solo, utilizando-se 24, 60 e 60 Kg de N, P₂O₅ e K₂O por ha, respectivamente, através da formulação 8-20-20. Para a adubação de cobertura foi utilizado 65 kg de N ha⁻¹, na forma de uréia na linha de semeadura do milho, no estágio entre V₂ e V₃ (RITCHIE; HANWAY; BENSON, 1993). No momento da aplicação da adubação de cobertura, as sementes utilizadas foram previamente tratadas com thiametoxan + fipronil (1,75 + 0,5 g kg⁻¹ para 10 kg de semente) e foi aplicado o inseticida metamidofós (300 mL para 100 L de água) aos 20 dias após a semeadura.

O herbicida atrazina na formulação comercial foi aspergido ao solo úmido após a semeadura do milho, com pulverizador costal pressurizado com CO₂, mantido à pressão constante e munido de bicos tipo leque 11002, distanciados entre si em 0,50 m na barra de 2,5 m de largura, totalizando um volume de calda aspergida de 200 L ha⁻¹. O herbicida na formulação xerogel foi aplicado ao solo manualmente. Como a formulação xerogel apresenta-se em pó e é de difícil diluição em água para sua aplicação nas parcelas a campo, a mesma foi misturada a solo seco proveniente da Área Experimental, previamente seco, triturado e peneirado, na proporção de 2 kg de solo por cada subparcela. As precipitações pluviais foram medidas com pluviômetro.

4.2.1 Determinação da eficiência agronômica das formulações e produtividade do milho

4.2.1.1 Avaliações

Foram realizadas avaliações de densidade de plantas daninhas e visual de controle aos 14, 21, 28 e 35 dias após a aplicação do herbicida (DAA). A biomassa da parte aérea das plantas daninhas foi coletada aos 50 DAA e a estatura das plantas de milho foi determinada aos 52 DAA. O rendimento de grãos da cultura foi determinado após a colheita manual do experimento, aos 140 dias após a semeadura.

Para a avaliação visual do controle de plantas daninhas foram atribuídas notas que variaram de 0%, para a ausência de efeito, a 100%, para efeito letal às plantas, conforme metodologia proposta por Frans et al. (1986). A contagem do número de plantas por área foi procedida através da identificação e quantificação das plantas daninhas em duas amostras em um quadrado de 45 x 45 cm por subparcela.

Para a determinação da massa verde da parte aérea das plantas daninhas, foram retiradas amostras de cada uma das subparcelas. As plantas foram coletadas rente à superfície do solo e identificadas na área interna de dois quadrados de 45 cm x 45 cm, desprezando-se a área de bordadura da subparcela. Em seguida, as mesmas foram pesadas para obtenção da massa verde e, posteriormente,

colocadas para secar em estufa a 60⁰C por 5 dias, para determinação da massa seca.

A estatura das plantas de milho foi determinada com trena milimetrada, tomando-se a medida entre a base até o ponto de inflexão da última folha.

Para a colheita das parcelas foram utilizadas apenas as 3 linhas centrais e desprezados 0,5m das suas extremidades. O milho colhido foi armazenado em bolsas devidamente identificadas, posteriormente realizada a trilha em trilhador estacionário. Em seguida, foi realizada a pesagem dos grãos da área útil e corrigida a umidade dos grãos tendo como base 13% e os valores obtidos foram extrapolados para um hectare.

4.2.1.2 Análises estatísticas

Os dados de massa verde e massa seca foram convertidos para a porcentagem em relação à testemunha sem herbicidas. Os dados foram submetidos à análise da variância pelo teste F. As variáveis foram avaliadas através da comparação das médias de tratamento pelo teste DMS a 5% de probabilidade de erro experimental ($P \geq 0,05$). As relações entre os níveis de fatores quantitativos e variáveis dependentes foram ajustadas através do modelo da hipérbole retangular, sigmoidal, e exponencial decrescente.

4.2.2 Determinação da persistência das formulações de atrazina comercial e xerogel

4.2.2.1 Coleta de amostras de solo para avaliação de persistência

Para a avaliação da persistência no solo das formulações comercial e xerogel de atrazina, foram realizadas coletas periódicas de solo nas parcelas que receberam 8000 g ha⁻¹ atrazina.

Para a coleta das amostras, primeiramente, o excesso da palhada da cultura anterior foi afastado, para em seguida as amostras de solo serem coletadas nos primeiros 5 cm do perfil do solo das parcelas. As mesmas foram acondicionadas em vasos plásticos com capacidade de 300cm³, e logo armazenadas a -5 °C. A coleta do solo foi realizada aos 1, 5, 10,14, 27 e 35 dias após a aplicação (DAA) do herbicidas a campo.

4.2.2.2 Bioensaio em casa de vegetação

No período entre 3 a 24 de maio de 2010, foi realizado bioensaio em casa de vegetação com as amostras coletadas a campo, utilizando plântulas previamente germinadas de aveia branca (*Avena sativa* L.), indicadora da persistência dos herbicidas. O solo foi descongelado 24 horas antes de iniciar o bioensaio. Quatro sementes pré-germinadas foram introduzidas em cada vaso utilizado para a coleta das amostras a campo. A irrigação foi efetuada diariamente, manualmente, de forma que as plantas estivessem com boa disponibilidade hídrica.

4.2.2.3 Avaliações

Foram avaliadas as variáveis fitotoxicidade, estatura, massa de planta verde e massa de planta seca.

A fitotoxicidade às plantas bioindicadoras de atrazina foi avaliada aos 10, 15, 18 e 21 dias após o seu transplante (DAT) para as amostras de solo que haviam sido coletadas em diferentes intervalos de tempo. Para isso, foram atribuídas notas que variaram de 0%, para a ausência de efeito, a 100%, para efeito letal às plantas, (FRANS et al. 1986). A estatura foi avaliada aos 4, 7, 11, 15, 18 e 21 DAS. A estatura foi determinada medindo-se o intervalo entre a base da planta e a extremidade da folha, com auxílio de régua milímetrada. As massas de planta verde e seca foram avaliadas aos 21 DAS. A massa de planta verde foi determinada com balança de precisão, logo após o corte das plantas e a massa de planta seca foi determinada com o auxílio de balança de precisão, após a secagem das plantas até estas atingirem massa constante.

4.2.2.4 Biodisponibilidade

A biodisponibilidade dos herbicidas no solo foi determinada através de curvas de calibração. Plantas de aveia branca foram semeadas em solo oriundo do local do experimento a campo, peneirado e triturado, em pequenos vasos de 300 cm³. As formulações de atrazina comercial e xerogel foram depositadas sobre o solo em vasos, em concentrações correspondentes a 0, 15, 30, 50, 65, 80 e 100% da dose recomendada (4000 g ha⁻¹), equivalente a 0, 600, 1200, 2000, 2600, 3200 e 4000 g

ha⁻¹. Realizaram-se as mesmas avaliações efetuadas no bioensaio, conforme descrito no item anterior. Os dias das avaliações foram os mesmos realizados para a determinação da persistência. Para cada um dos períodos de avaliação foi obtida uma equação.

Para a obtenção dos valores de biodisponibilidade, inicialmente utilizaram-se os segmentos lineares das equações determinadas através das curvas de calibração. Em seguida, os valores da estatura, fitotoxicidade e massa verde obtidos na avaliação da persistência foram substituídos nas equações, determinando-se a quantidade biodisponível do herbicida atrazina. Contudo, a substituição foi realizada sempre no mesmo período de avaliação da determinação da persistência e curva de calibração.

A persistência dos herbicidas à base de atrazina comercial e atrazina xerogel foi determinada mediante cinética de dissipação de herbicidas (PAUL & CLARK, 1989), utilizando a equação 1.

$$\ln([C_f]/[C_i]) = -kt \quad (\text{Equação 1})$$

em que $[C_i]$ e $[C_f]$ são as concentrações de herbicidas indicadas pelo bioensaio no tempo inicial e final, respectivamente; k é a taxa de dissipação do herbicida no tempo; e t é o tempo. Para determinar o t_i foi considerado o tempo após a aplicação onde ocorreu a maior disponibilidade de herbicida detectado pelo método do bioensaio e, o c_i é a quantidade de herbicida detectado em função do t_i .

A meia-vida ($t_{1/2}$) na solução do solo foi calculada pela equação 2. A $[C_i]$ foi considerada a partir da data após aplicação dos herbicidas em que houve a máxima quantidade disponível na solução do solo.

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (\text{Equação 2})$$

4.2.2.5 Análise estatística

Os dados obtidos no bioensaio foram convertidos para porcentagem em relação à testemunha sem herbicidas. Os dados da curva de calibração e biodisponibilidade e cinética da dissipação foram submetidos à análise da variância pelo teste F. As variáveis foram avaliadas pela comparação das médias de tratamento pelo teste DMS a 5% de probabilidade de erro experimental ($P \geq 0,05$).

O ajuste das curvas de calibração foi efetuado pela regressão polinomial, com auxílio do programa estatístico SANEST.

4.2.3 Determinação da lixiviação de atrazina das formulações comercial e xerogel

4.2.3.1 Coleta das amostras de solo para avaliação de lixiviação

A avaliação de lixiviação das formulações de atrazina foi efetuada após a coleta de duas amostras de solo por subparcela do experimento a campo, no 25^o dia após a aplicação, nos tratamentos correspondentes ao nível de 8000 g atrazina ha⁻¹ das formulações comercial e xerogel.

A coleta de cada amostra foi efetuada enterrando-se um tubo de PVC de 25 mm de diâmetro e 25 cm de comprimento perpendicularmente ao solo da área útil da subparcela, até a borda do tubo alinhar-se 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 até o momento da utilização das mesmas no bioensaio em casa de vegetação e extração de atrazina para a realização de cromatografia. Também foram coletadas quatro amostras de solo na mesma área da realização do experimento, contudo doze meses após. As amostras foram separadas em partes, conforme a profundidade do solo (0 a 5 cm, 5 a 10 cm, 10 a 15, 15 a 20 cm) com o objetivo de identificar a disponibilidade de nutrientes.

4.2.3.2 Bioensaio em casa de vegetação

Em casa de vegetação, retirou-se o terço superior do tubo no sentido longitudinal para semear a planta indicadora. Os tubos continham solo até a profundidade máxima de 16 cm. As plantas de aveia branca foram transplantadas em espaçamento de 2 cm entre elas, o que totalizou a implantação de 8 plantas por cano de PVC. O desenvolvimento das plantas ocorreu em casa de vegetação.

4.2.3.3 Determinação de atrazina no solo 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 do freezer 24 horas antes da extração e as mesmas foram mantidas sob refrigeração até o momento do uso. Cada amostra

coletada com cano de PVC foi subdividida em outras quatro subamostras, 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 e a quarta fração entre 12 e 16 cm.

Em seguida, as frações foram pesadas e destorroadas e em seguida, para cada grama de solo seco adicionou-se metanol HPLC na proporção 2:1. Os frascos foram pesados sem solo, somente com solo e com solo e metanol. Após a pesagem utilizou-se o quadrado plástico e a fita veda rosca no fechamento para evitar o vazamento. Após a agitação manual para homogeneizar a amostra, os potes foram colocados em agitador horizontal por 24 horas em temperatura de 18 °C e velocidade de 180 min⁻¹.

Retiradas as amostras do agitador, as mesmas foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm. Logo após, o sobrenadante foi filtrado em um sistema que possuía um funil com o papel filtro e proveta que armazenava o conteúdo filtrado.

Anotados os volumes de extratos obtidos, 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. Em seguida, as amostras foram filtradas em coluna de lã de vidro e de sulfato de sódio anidro. A coluna foi montada no cano 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 HPLC para remover os resíduo 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 geladeira.

Anteriormente à análise cromatográfica (cromatógrafo Shimadzu GC/MS), as amostras foram novamente filtradas com filtro CHROMAFIL[®] do tipo Xtra PVDF 45/25, e armazenadas em recipientes (vials) próprios para a utilização no equipamento.

Para a quantificação do herbicida, 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.

4.2.3.4 Avaliações

Para o bioensaio, foram avaliadas a fitotoxicidade, estatura, massa verde e massa seca das plantas de aveia. A fitotoxicidade e a estatura foram avaliadas aos 7, 14, 21, 28 e 35 dias após o transplante (DAT). As massas de planta verde e seca foram avaliadas 35 dias após a semeadura. Para a fitotoxicidade foram atribuídas notas que variaram de 0%, para a ausência de efeito, a 100%, para efeito letal às plantas (FRANS et al., 1986). A estatura foi determinada medindo-se a distância entre a base da planta e a extremidade da ponta da folha mais alta, com auxílio de régua milimétrica. A massa verde foi determinada com balança de precisão logo após o corte das plantas e a massa seca foi determinada com balança de precisão após secagem das plantas em estufa até atingirem massa constante.

Na análise cromatográfica, foram quantificadas as áreas dos picos cromatográficos de atrazina, com auxílio do software Galaxi. Posteriormente, as concentrações de atrazina foram estimadas, com base nas áreas obtidas nas curvas-padrão de atrazina.

4.2.3.5 Análise estatística

Os dados obtidos no bioensaio foram convertidos para porcentagem em relação à testemunha sem herbicidas. Dados do bioensaio e da biodisponibilidade foram submetidos à análise da variância pelo teste F. As variáveis foram avaliadas através da comparação das médias de tratamento pelo teste DMS a 5% de probabilidade de erro experimental ($P \geq 0,05$). Os dados relacionados à análise cromatográfica foram avaliados através da comparação das médias dos tratamentos pelo teste DMS a 5% de probabilidade de erro experimental ($P \geq 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELEÇÃO DE ESPÉCIES BIOINDICADORAS PARA USO EM BIOENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA NO SOLO

5.1.1 Fitotoxicidade

Para a variável fitotoxicidade, houve significância da interação entre todos os fatores avaliados (espécie, período de avaliação e doses).

Na primeira avaliação efetuada aos 14 DAA, destacou-se a toxicidade ao tomate, seguindo toxicidade intermediária para as demais espécies (quiabo, trigo, rabanete e aveia) Figura 2 A. Aos 21, 28 e 35 DAA, a espécie mais sensível ao herbicida atrazina foi o rabanete (Figura 2 B, C, D). Para todas as espécies, com exceção da ervilha, a toxicidade mais pronunciada foi encontrada nos níveis de 600 e 1200 g atrazina ha⁻¹. A ervilha apresentou a maior tolerância à atrazina dentre as espécies avaliadas, pois os níveis de toxicidade do herbicida atingiram um máximo de 25%, na avaliação efetuada aos 21 DAA. Porém nas outras avaliações os valores foram inferiores a 10% (Figura 2).

As diferenças de toxicidade entre as espécies variaram de acordo com a dose de herbicida e com o período de avaliação. Na avaliação efetuada aos 14 DAA, até a dose de 150 g atrazina ha⁻¹ não se observaram diferenças significativas de toxicidade entre as espécies, mas as doses superiores a esta foram discriminatórias. A partir da avaliação aos 21 DAA, foram detectadas diferenças entre as espécies a partir da utilização da dose de 150 g de atrazina ha⁻¹. Em ordem decrescente, rabanete, tomate e aveia foram às espécies que apresentaram os maiores níveis de toxicidade por atrazina e ervilha e quiabo os menores. Aos 35 DAA, distinguiram-se, em geral, dois grupos quanto à fitotoxicidade. O grupo com maior fitotoxicidade devido à presença de atrazina foi composto por rabanete, tomate, aveia e trigo. Embora ervilha e quiabo tenham-se distinguido das demais espécies, pelos menores índices de fitotoxicidade, os níveis de toxicidade ao quiabo foram superiores aos de ervilha, chegando a atingir nas doses mais elevadas de atrazina, valores superiores a 40%.

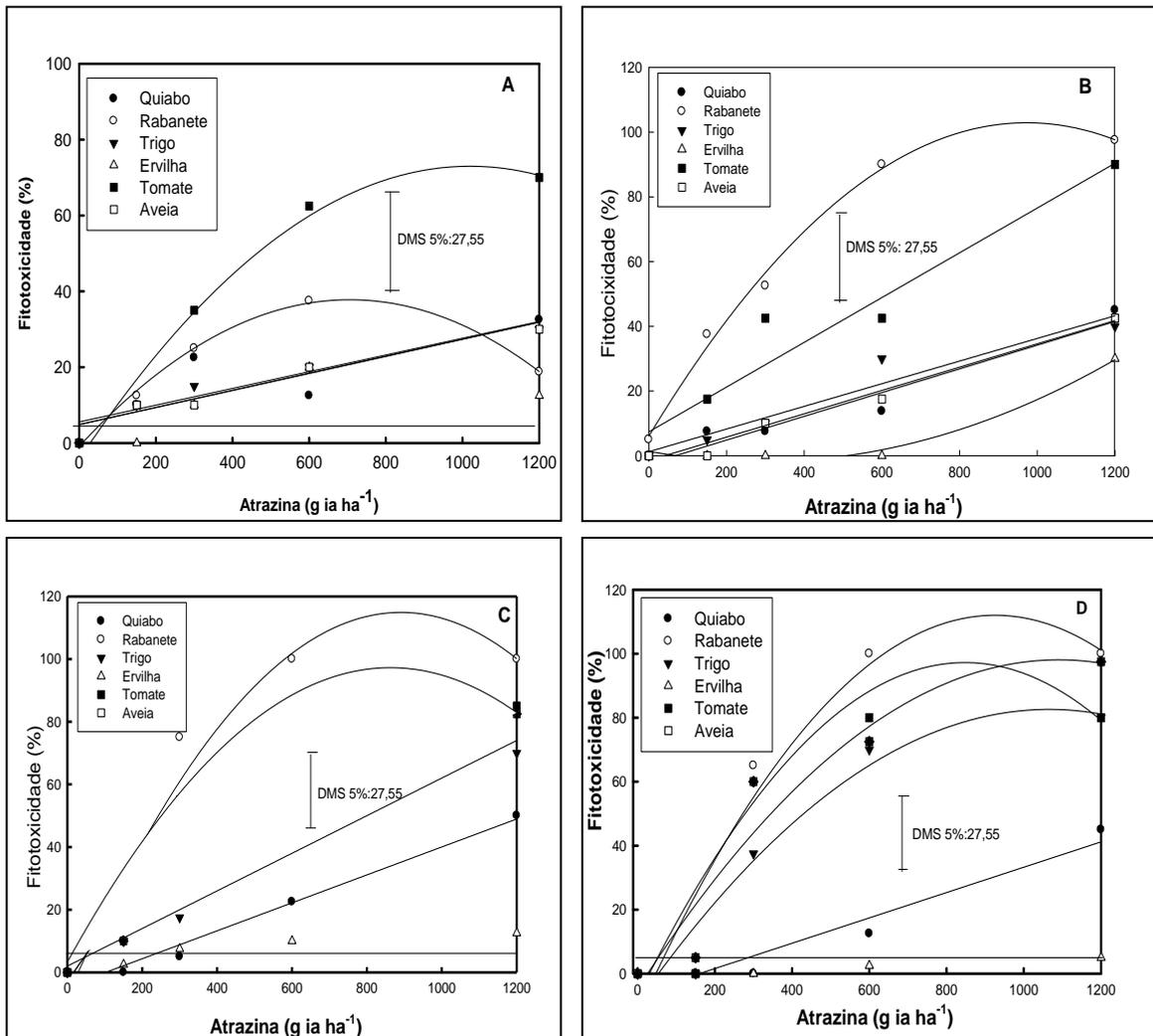


Figura 2. Fitotoxicidade às plantas aos 14(A), 21(B), 28(C), 35(D) dias após a aplicação de diferentes níveis de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.1.2 Estatura de plantas

Para a variável estatura de planta, normalizada em relação à testemunha, houve significância da interação entre todos os fatores avaliados (espécie, período de avaliação e doses).

Em geral, observou-se redução da estatura das plantas em função do incremento dos níveis de atrazina depositados no solo (Figura 3). O ranqueamento das espécies com relação à resposta de estatura à atrazina indica que, tomate (7 DAA) e rabanete (14, 21 e 28 DAA) foram as espécies mais sensíveis aos menores níveis de atrazina e que apresentaram maior redução da estatura com a utilização de níveis mais elevados (Figura 3 a, b, c, d). Ervilha e quiabo foram as espécies menos sensíveis (Figura 3).

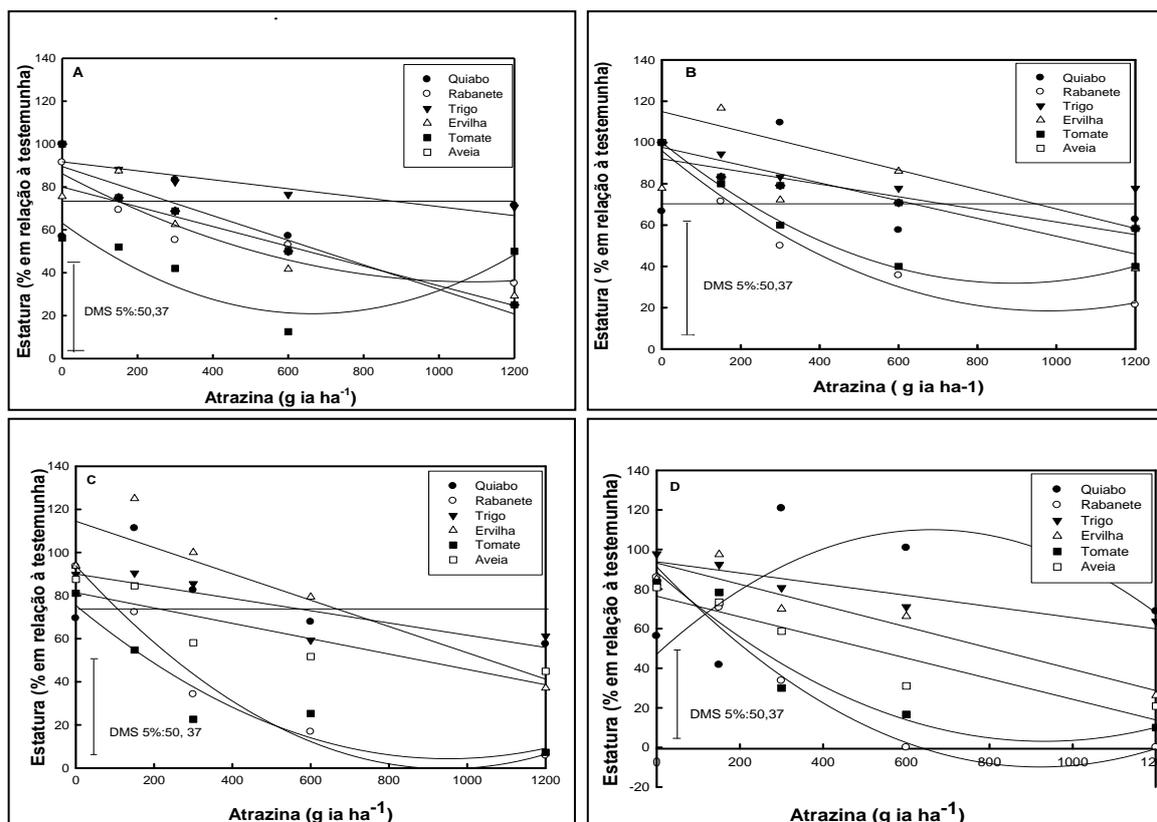


Figura 3. Estatura de planta aos 7(A), 14(B), 21(C), 28(D) dias após a aplicação (DAA) de diferentes níveis de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Nas avaliações efetuadas aos 7, 14 e 21 DAA, a estatura de quiabo não demonstrou resposta aos diferentes níveis de atrazina e aos 28 DAA esta resposta se ajustou ao modelo quadrático, em que o nível de 600 g atrazina ha⁻¹ foi responsável pelo maior valor.

As diferenças de altura de planta entre as espécies avaliadas foram modificadas com o decorrer das avaliações, em decorrência da maior sensibilidade inicial de algumas espécies à atrazina do que de outras (Figura 3). Isso pode ser explicado porque que as taxas de metabolização do herbicida são mais pronunciadas em determinadas espécies, principalmente em estádios iniciais. No entanto, é possível que a atividade das enzimas metabolizadoras não seja suficiente para evitar que o efeito tóxico de atrazina se intensifique com o decorrer do tempo, especialmente nos níveis de herbicidas mais elevados, o que provoca redução das diferenças entre as espécies. Isso pode ser ilustrado pela maior sensibilidade de rabanete e tomate em relação às demais espécies, bem caracterizada na avaliação

efetuada aos 21 DAA, havendo maior similaridade destas espécies com ervilha e aveia na avaliação efetuada aos 28 DAA (Figura 3 c, d).

5.1.3 Massas de planta verde e seca

Para as variáveis massa das plantas verde e seca, normalizadas em relação à testemunha e avaliadas aos 35 DAS, houve significância estatística para dose e espécies, além da interação entre esses fatores.

Dentre todas as espécies testadas, o quiabo alcançou maiores valores de massa de planta verde, diferindo das demais (Figura 4). A massa verde de quiabo se ajustou ao modelo quadrático, bastante similar ao comportamento da estatura aos 28 DAA. Observa-se que as massas verdes das demais espécies testadas não apresentaram diferença significativa entre si, mas demonstraram reduções com o aumento da concentração de atrazina (Figura 4).

Quiabo e ervilha destacaram-se pelos maiores valores de massa seca, dentre as espécies avaliadas. A massa seca do quiabo somente superou a da ervilha na concentração de 300 g ia ha⁻¹. Tomate e rabanete foram as espécies que demonstraram maior redução da matéria seca desde as primeiras concentrações de atrazina (150 e 300 g ia ha⁻¹). Aveia e trigo formaram um grupo com redução menos drástica da matéria seca com a elevação dos níveis de atrazina (Figura 4).

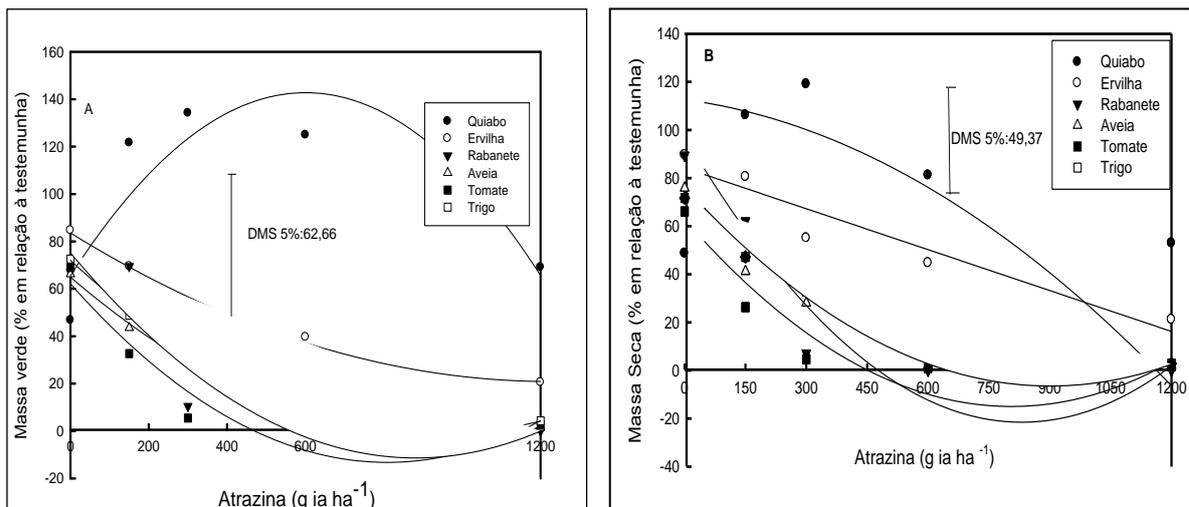


Figura 4. Massa verde (A) e massa seca (B) das espécies aos 35 dias após a aplicação de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

A aveia tem sido empregada como espécie bioindicadora deste herbicida. Para Nunes e Vidal (2009), a elevação das doses de atrazina resulta aumento dos

níveis de toxicidade e reduções da estatura e área foliar das plantas de aveia branca. Atrazina, imazaquin e metribuzin causam fitotoxicidade e estagnação da estatura de aveia branca, bem como, cloransulam e s-metolachlor todos aplicados em pré-emergência (NUNES et al., 2007). O peso da matéria seca de aveia foi avaliado nos solos de Balcarce, A. Gonzáles Chaves e San Cayetano, ambos da região Sudoeste da Argentina, aos 42, 105, 160 e 223 dias após a aplicação de atrazina e constatou-se que a redução da matéria seca foi mais intensa com a utilização da maior dose e na primeira avaliação (DELMONTE et al., 1996).

Avaliando a atividade residual do herbicida atrazina sobre o desenvolvimento do quiabo, utilizando a dose de 3 kg ia ha⁻¹, Aladesnwa (2005) concluiu que esta espécie não deve ser semeada após a cultura do milho em que a atrazina tenha sido utilizada, isso para evitar lesões na cultura e redução na produtividade.

Considerando-se todas as variáveis avaliadas, pode-se afirmar que a fitotoxicidade e estatura foram mais discriminadoras da resposta das espécies ao efeito de atrazina do que as matérias verde e seca. Além disso, fitotoxicidade e estatura foram avaliadas em períodos diferentes, o que permitiria a escolha da época mais adequada de determinação desses parâmetros em caso de ajuste de curvas de calibração, posteriormente utilizadas para quantificar os níveis de atrazina presentes em experimentos de lixiviação e persistência.

A hipótese testada neste experimento era de que haveria variação na sensibilidade das espécies ao herbicida atrazina e que seria possível identificar espécies potencialmente indicadoras da presença do herbicida atrazina.

De uma forma geral, o experimento permitiu classificar as espécies conforme seu nível de sensibilidade a atrazina: quiabo e ervilha apresentaram pequena sensibilidade; aveia e trigo apresentaram nível intermediário de sensibilidade, o que é um excelente indicador para testes de bioensaio pela sua resposta em relação as doses utilizadas, enquanto que o tomate e rabanete apresentaram o mais alto nível de sensibilidade.

5.2 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE ATRAZINA NAS FORMULAÇÕES COMERCIAL E XEROGEL

Na área experimental, foram detectadas infestações naturais de papuã (*Brachiaria plantaginea* (Link) Hitch.), leiteiro (*Euphorbia heterophylla* L.), corda-de-

viola (*Ipomoea purpurea* L.), nabo (*Raphanus sativus* L.) e azevém (*Lolium multiflorum* L.), havendo grande predominância da primeira espécie.

A hipótese testada foi que a atrazina xerogel, comparativamente à atrazina comercial, controla a infestação de plantas daninhas por tempo mais longo, resultando em maior rendimento de grãos de milho.

5.2.1 Densidade total de plantas daninhas

Em relação à densidade total de plantas daninhas, houve significância estatística para os níveis de dose e os períodos de avaliação, não ocorrendo à interação entre estes fatores. Foi notável o controle de plantas daninhas com o uso do herbicida atrazina. Considerando os quatro períodos de avaliação (Figura 5), observou-se o aumento da infestação das plantas daninhas com o decorrer do tempo, decorrente da emergência em fluxo destas na área e da perda do poder residual do herbicida com o tempo, podendo estar associado também, em parte, ao leve revolvimento do solo ocorrido no momento da semeadura do milho, que expõe as sementes de plantas daninhas a condições mais favoráveis para sua germinação.

A atrazina, na média das formulações comercial e xerogel reduziu a densidade de plantas daninhas, comparando-se à testemunha (ausência de herbicida) (Figura 5). Considerando-se apenas os tratamentos com atrazina, não foram observadas diferenças significativas da densidade total de plantas daninhas diante do aumento da dose de atrazina utilizada (Figura 5). Observa-se que a partir do segundo período de avaliação, a utilização de uma maior dose de ingrediente ativo não resultou em redução expressiva da população de plantas daninhas, em comparação a doses menores (Figura 5). A elevação da dose elevaria o custo para o produtor e também os riscos relacionados à contaminação do ambiente pelo solo e água, sem resultar em maior eficiência no controle de plantas daninhas.

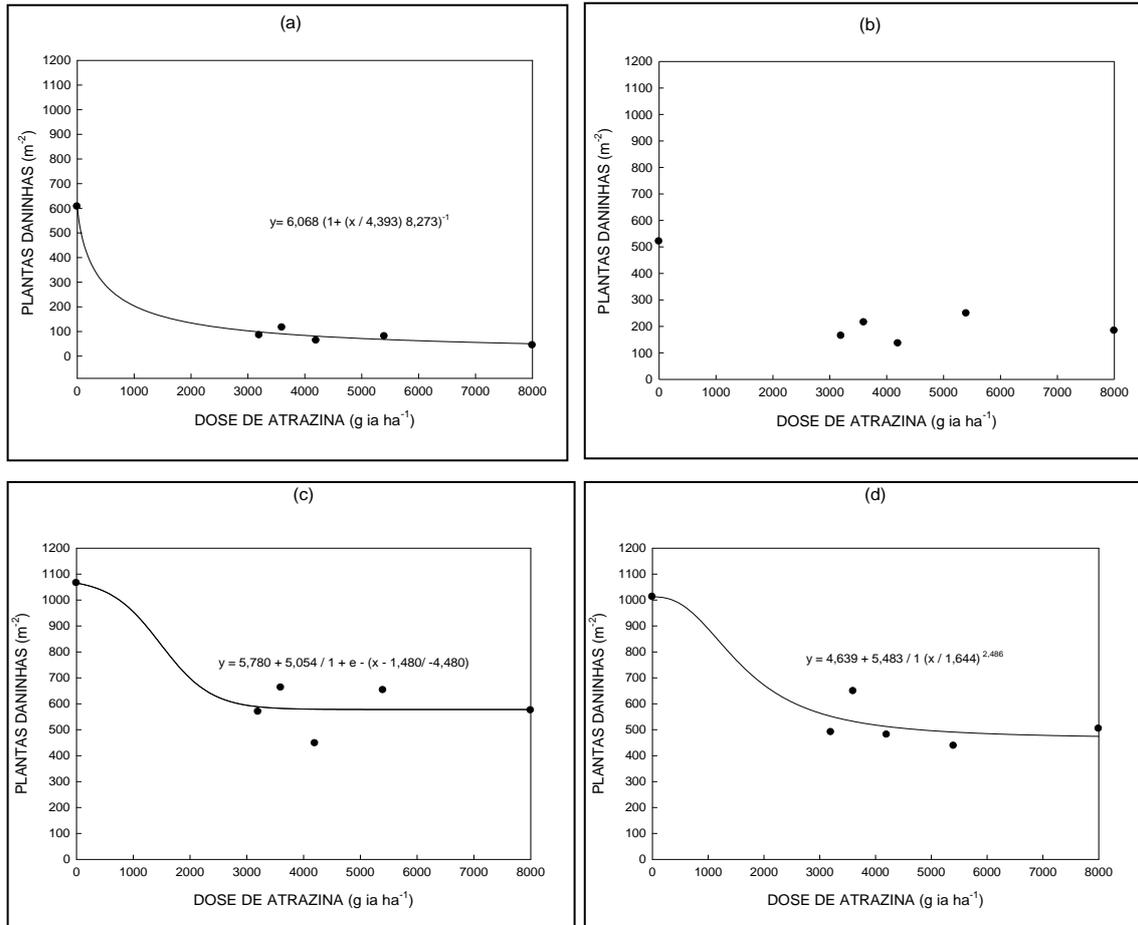


Figura 5. Avaliação do total de plantas daninhas, em função da época de avaliação 14(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), das formulações e das diferentes doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009. Os ajustes para a figura (a) foi obtidos com logísticas 3 parâmetros, para (b) não foi possível ajustar, para (c) foi sigmoidal 4 parâmetros, para (d) o foi por logística 4 parâmetros.

Com relação aos períodos de avaliação, observa-se que na primeira avaliação, o maior controle, ou seja, o menor número de plantas daninhas m⁻² foi encontrado na maior dose utilizada (8000 g/ha), havendo uma redução de 92,8% com relação à testemunha, demonstrando o efeito de maior controle das plantas nos períodos de tempo menores após a aplicação das formulações de atrazina. No segundo, terceiro e quarto períodos de avaliação, percebe-se que, na maior dose testada, a redução do número de plantas daninhas foi de 64,8%, 46,1% e 50,2%, respectivamente, em relação a testemunha onde não foi aplicado herbicida. Isso demonstra o pequeno efeito residual das formulações de atrazina empregadas.

A infestação de plantas daninhas tem efeito prejudicial ao desenvolvimento da cultura, pela competição que estas exercem por água, nutrientes e radiação solar (PITELLI, 1985). Percebe-se elevada densidade de plantas daninhas na testemunha sem herbicida, superior a 500 m⁻², nos dois primeiros períodos de avaliação. Já, no

terceiro e quarto períodos a densidade de plantas daninhas foi superior a 1000 m^{-2} (Figura 5).

A aplicação de atrazina foi um meio eficiente de controle de plantas daninhas, isto porque, desde a menor dose aplicada ($3200 \text{ g ia ha}^{-1}$), verificou-se um controle significativo, de no mínimo 46% em relação à testemunha, considerando-se os quatro períodos avaliados. Destacou-se o primeiro período de avaliação com uma redução média de 86% da densidade de plantas daninhas em relação à testemunha. A boa disponibilidade hídrica durante o experimento pode ter favorecido o controle de plantas daninhas, pois de acordo com Merotto Júnior et al. (1997) a umidade é um parâmetro que deve ser considerado quando é repassada a recomendação de doses de herbicidas de solo, como a atrazina, pois a dinâmica do herbicida é favorecida pelo aumento da dessorção de moléculas, liberando de forma gradual o ingrediente ativo para a solução do solo, proporcionando maior controle de plantas daninhas.

5.2.2 Controle de *Brachiaria plantaginea* (BRAPL)

Na análise visual de controle de papuã (BRAPL), houve significância estatística da interação tríplice entre os fatores dose, formulação e período de avaliação. As demais espécies de plantas daninhas tiveram seu desenvolvimento prejudicado diante da dominância que a BRAPL exerce.

O aumento das doses de atrazina (comercial e xerogel) resultou em controle crescente de BRAPL. O nível de controle máximo na avaliação aos 14 dias após a aplicação (DAA) foi obtido com a dose máxima de atrazina (8000 g ha^{-1}), que resultou em controle significativamente superior à dose de 4000 g ha^{-1} . Para as demais épocas de avaliação (21, 28 e 35 DAA) praticamente não houve diferenças de controle entre as doses de 4000 e $8000 \text{ g atrazina ha}^{-1}$, em ambas as formulações testadas (Figura 6 a,b,c,d).

Considerando todas as doses de atrazina testadas, independentemente da formulação empregada, os níveis de controle de BRAPL exercidos variaram entre 50 e 85% (Figura 6). Os níveis de controle obtidos com dose próxima à comercial de atrazina (4000 g ha^{-1}) foram apenas satisfatórios, situando-se em todos os períodos próximos a 70%. Níveis de controle abaixo de 80% são considerados na prática insatisfatórios.

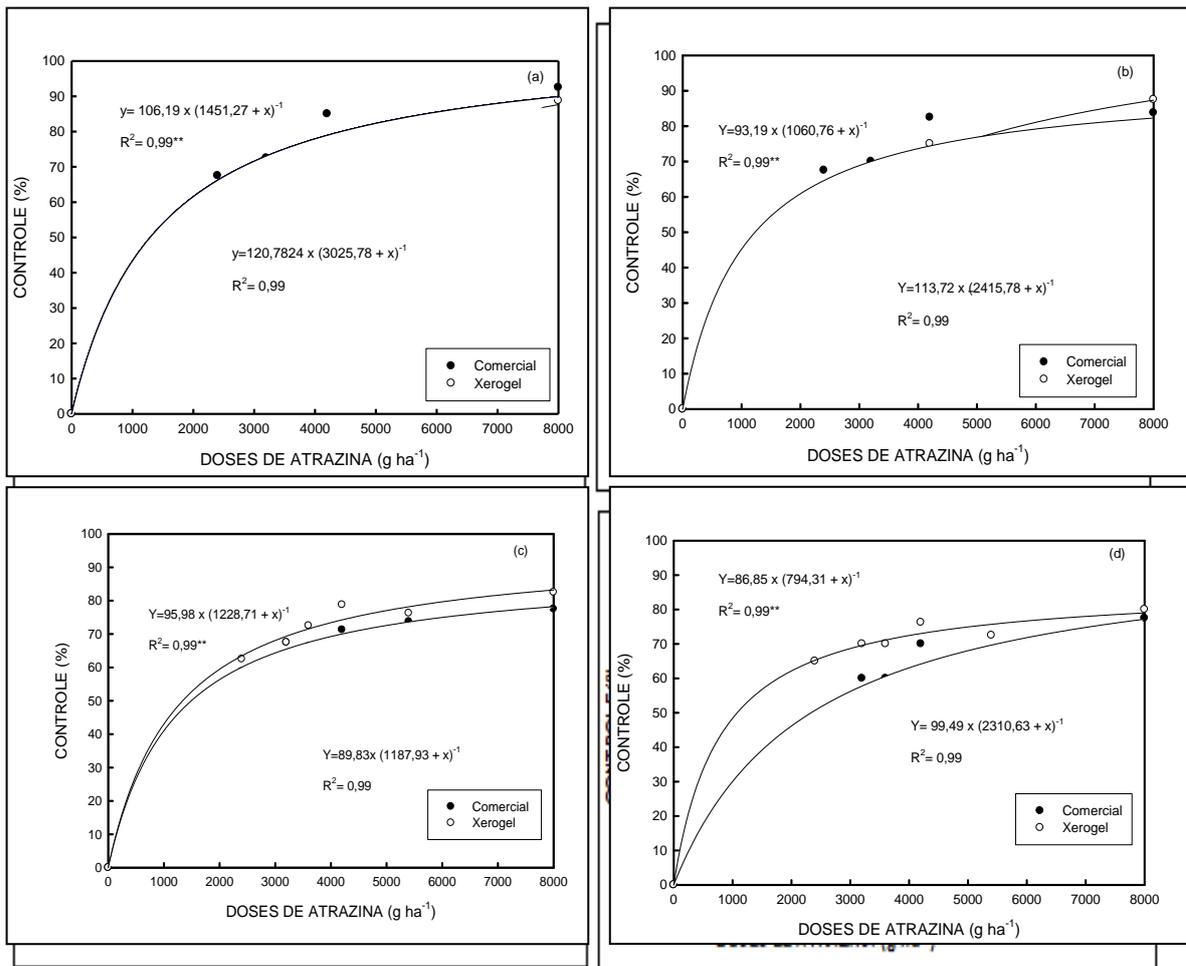


Figura 6. Avaliação visual do controle *Brachiaria plantaginea*, em função da época de avaliação 14(a), 21(b), 28(c), 35(d) dias após a aplicação (DAA), das formulações e das diferentes doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009. ** Significativo à 0,01%.

Para BARBOSA et al. (2010), o controle de BRAPL foi eficaz com o uso da atrazina. Por outro lado, um trabalho que testou a aplicação de atrazina isolado, atrazina + nicosulfuron e nicosulfuron isolado em diferentes épocas de aplicação, para controle de diversas infestante na cultura do milho, entre eles a BRAPL, constatou níveis de controle superiores a 95% (ZAGONEL; VENÂNCIO; KUNZ, 2000). O controle de *Brachiaria plantaginea*, realizado em solo Podzólico Vermelho-Escuro no Rio Grande do Sul, utilizando 1200g de atrazina mais 900 g de óleo mineral, proporcionou um controle de 95 % e 91% no período de 15 e 28 dias após o tratamento, respectivamente (MEROTTO Jr. et al., 2000).

O desempenho insatisfatório do herbicida no presente experimento pode ser explicado pelos elevados níveis de infestação de plantas daninhas na área do experimento, especialmente de BRAPL, que se situou em média de 680 plantas m⁻². Também pode estar relacionado a fatores determinantes do transporte e degradação

de atrazina, que podem ter desempenhado papel fundamental na redução da disponibilidade do herbicida para as plantas de BRAPL.

Considerando os quatro períodos avaliados, a maior diferença de controle de BRAPL entre as formulações ocorreu na dose de 2400 g ha⁻¹, sendo a formulação comercial superior à xerogel apenas aos 14 e 21 DAA.

Observa-se diferença estatística significativa no primeiro período nas doses de 2400, 3200 e 4200 g ha⁻¹ sendo superior o controle de BRAPL proporcionado pela atrazina comercial sobre a atrazina xerogel (Figura 6 a, b, c, d). Para o segundo período foi observada diferença estatística significativa nas doses de 2400 e 4200 g ha⁻¹ e o controle mais eficiente foi obtido pela atrazina de formulação comercial, em relação à formulação xerogel. No terceiro período, somente foi observada diferença estatística significativa na dose de 4200 g ha⁻¹ com predominância de controle de papuã da formulação xerogel sobre a comercial. Para o quarto período, a diferença estatística significativa é observada nas doses de 2400, 3200, 3600 e 5400 g ha⁻¹ sendo novamente superior o controle dado por atrazina na formulação xerogel. Os níveis superiores de controle de papuã por xerogel obtidos nas últimas avaliações podem ser explicados pela lenta liberação ao meio desta formulação, em relação à formulação comercial.

5.2.3 Densidade de *Brachiaria plantaginea*

Para a análise da densidade de plantas de BRAPL, foi observada significância estatísticas do fator dose e da interação entre formulação e período de avaliação.

A aplicação de atrazina nas formulações comercial e xerogel, na média das avaliações, reduziu a densidade de BRAPL, em relação à testemunha infestada. Mas, não foram observadas diferenças significativas de infestações entre as formulações em nenhum dos níveis de atrazina testados (Figura 7). Todos os níveis de atrazina testados resultaram em redução da infestação de BRAPL, para ambas as formulações. As maiores reduções foram observadas na faixa entre 4200 e 8000 g ha⁻¹ atrazina (Figura 7).

Observa-se, ainda, que, na média das formulações e épocas de avaliação, a maior dose de atrazina (8000 g ha⁻¹) foi capaz de reduzir a densidade de BRAPL em cerca de 53%, quando comparada à testemunha infestada (Figura 7).

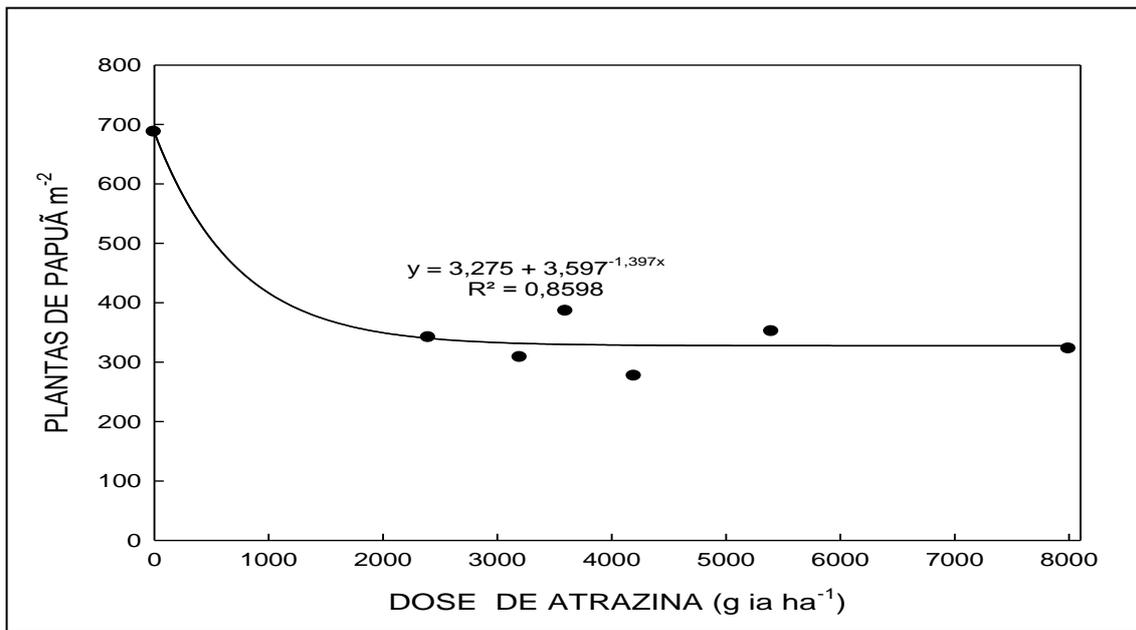


Figura 7. Densidade de plantas de *Brachiaria plantaginea*, em função dos níveis de atrazina, na média das épocas de avaliação e de duas formulações. UTFPR, Pato Branco, 2009.

A análise nos resultados obtidos com as formulações de atrazina no decorrer dos períodos de avaliação demonstra que houve substancial aumento da densidade de papuã com o decorrer das avaliações, com variações de densidades entre formulações (Figura 8). Aos 14 e 21 DAA, as formulações comercial e xerogel não resultaram em diferenças significativas de densidades de papuã. No entanto, o incremento na densidade de papuã foi maior na formulação comercial do que na xerogel (Figura 8), resultando em densidades significativamente maiores aos 28 e 35 DAA nos tratamentos com atrazina comercial, em relação à formulação xerogel.

A menor densidade de BRAPL nos tratamentos com xerogel provavelmente são resultantes do período de tempo mais longo que a formulação xerogel permanece no solo, em função da liberação mais lenta de atrazina ao solo.

Comparando o controle exercido pela atrazina de formulação xerogel com a atrazina de formulação comercial, BARBOSA et al. (2010) constataram que os níveis de controle de *B. pilosa* variaram entre 80 e 100% não apresentando significância entre dose e formulação, enquanto que, para o controle de BRAPL a variação foi de 50 e 85% para doses entre 2400 e 8000 g ia ha⁻¹, apresentando interação entre as doses e a formulações utilizadas, em experimento avaliando o controle de plantas daninhas na cultura do milho com atrazina xerogel e atrazina comercial em solo do Rio Grande do Sul – RS.

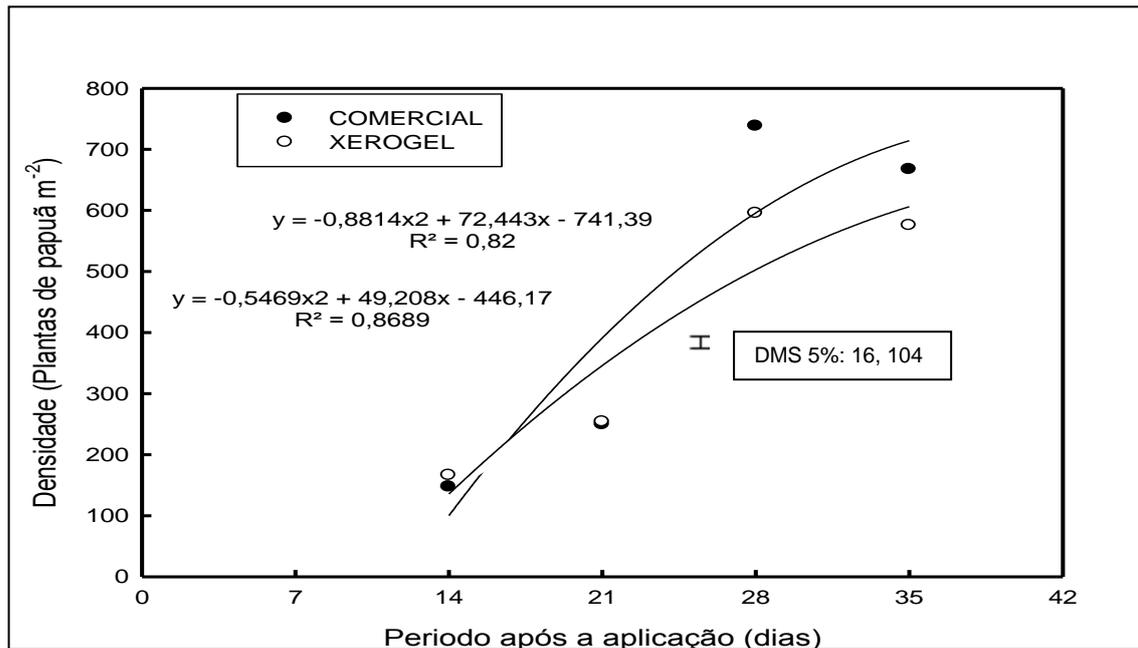


Figura 8. Densidade de *Brachiaria plantaginea*, em função da formulação aplicada (comercial e xerogel) e dos períodos de avaliação, na média das doses de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Embora a cultura do milho seja considerada competitiva com plantas daninhas, esta pode ser consideravelmente afetada pela interferência das mesmas, resultando em redução do crescimento e da produtividade de grãos, indicando-se assim a prevenção da interferência no período entre 15 e 45 dias após sua emergência (PITELLI, 1985). Portanto, a emergência de plantas dentro do período crítico de prevenção da interferência na formulação comercial, em comparação à xerogel, poderia resultar em queda de rendimento de grãos de milho. No entanto, devem ser considerados outros fatores que são determinantes da interferência à cultura. O grau de inibição do desenvolvimento das plantas daninhas em função da ação do herbicida, que não pode ser quantificado pela avaliação da densidade de plantas daninhas na área, ou mesmo, a habilidade competitiva da cultura em relação às plantas daninhas, entre outros. A avaliação conjunta de densidade e desenvolvimento das plantas daninhas pode ser melhor mensurada através da determinação dos níveis de controle nas diferentes épocas de avaliação (Figura 8).

5.2.4 Massa verde e massa seca de *Brachiaria plantaginea*

A análise da variância da massa verde de papuã apresentou significância estatística apenas para o fator dose (Figura 9). Todos os níveis de atrazina,

comercial ou xerogel, suprimiram o desenvolvimento da parte aérea das plantas de papuã, comparativamente à testemunha.

Em geral, nas doses testadas, a redução da massa verde variou entre 52,6% e 66%. A redução da massa verde de papuã obedeceu a um comportamento quadrático negativo, em que a dose de 8000 g ia ha⁻¹ foi a que resultou em maior redução, para ambas as formulações (Figura 9). Neste nível de atrazina, observou-se redução em aproximadamente 66% da massa verde da parte aérea das plantas de papuã. Este fato demonstra a eficiência de controle proporcionado por atrazina.

Esse mesmo comportamento foi observado para massa seca (Figura 10). A redução da massa seca por atrazina foi de no mínimo 61,9% em relação à testemunha. É importante salientar que, neste caso, a utilização da atrazina afetou o desenvolvimento normal das plantas daninhas, quando comparado à testemunha, em que na dose próxima a comercialmente utilizada (4200 g ia ha⁻¹), a redução chegou a 72% e sendo a maior redução na maior dose testada (8000 g ia ha⁻¹), com uma redução de 72,3% da massa seca das plantas, em relação à testemunha. Nos resultados de avaliação de massa seca de *B. plantaginea*, no trabalho de Barbosa et al., (2010), constatou-se maior diferença entre as formulações na avaliação dos 60 DAA. Pelos resultados numéricos, ocorreu maior eficácia na formulação comercial em praticamente todas as doses, comparada à formulação xerogel.

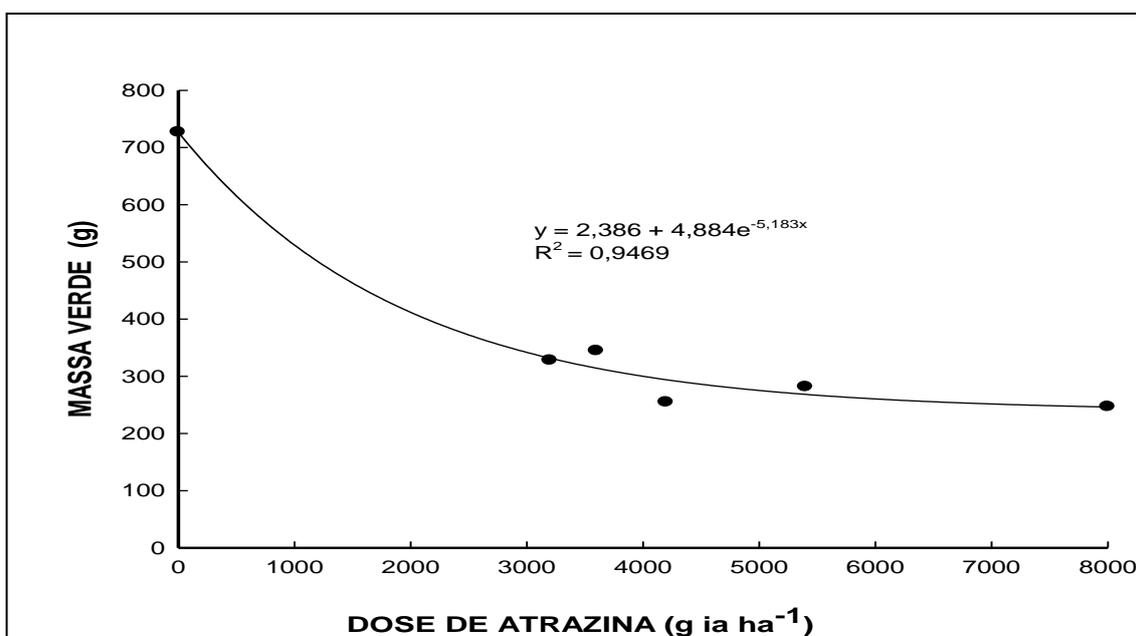


Figura 9. Massa verde de *B. plantaginea* em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

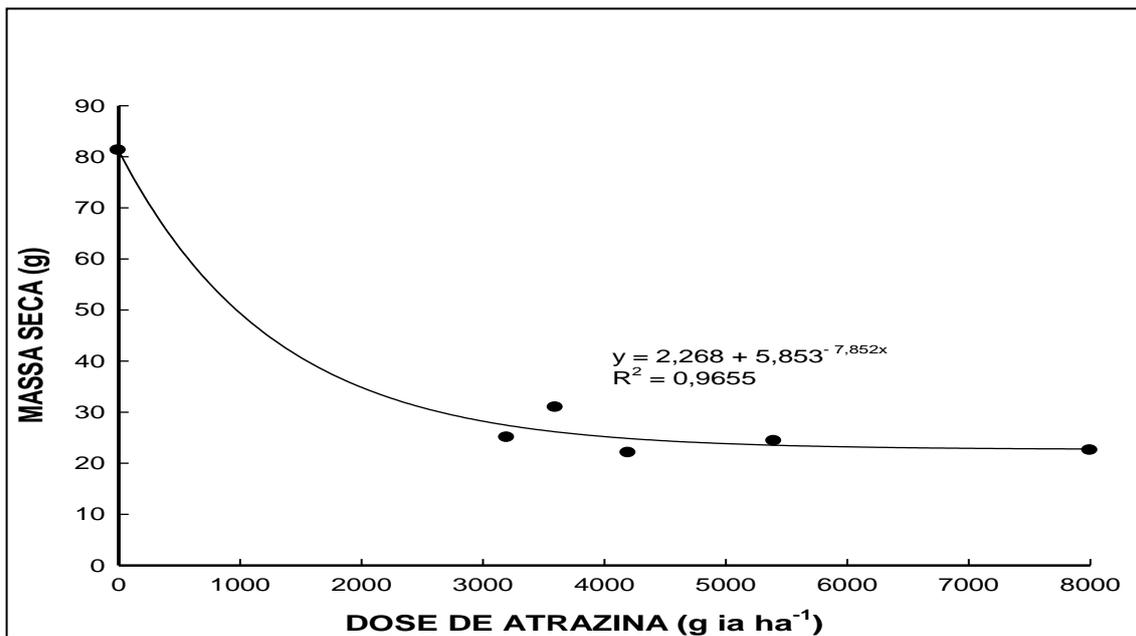


Figura 10. Massa seca de *B. plantaginea* em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.2.5 Estatura das plantas de milho

Para a avaliação da estatura de milho não houve significância estatística da formulação utilizada (comercial e xerogel) nem da interação entre formulação e doses de atrazina. Apenas houve significância estatística do fator doses de atrazina.

A utilização de atrazina resultou em estaturas de plantas de milho significativamente superiores às obtidas no tratamento sem controle de plantas daninhas (Figura 11). O valor mais baixo de estatura foi constatado na testemunha sem controle de plantas daninhas. No tratamento com 8000 g ia ha⁻¹ a estatura foi 9 cm (5%) superior à testemunha sem controle de plantas daninhas. No entanto, a comparação dos tratamentos em que foi aplicada atrazina com a testemunha capinada não identificou incremento ou redução da estatura das plantas de milho.

A redução da estatura de plantas da parcela testemunha, em comparação as demais parcelas, se deve à interferência das plantas infestantes. O herbicida atrazina utilizado isoladamente não causou toxicidade ao milho em trabalho avaliando o potencial tóxico ao milho e o controle de plantas daninhas por atrazina, foramsulfuron + iodosulfuron e clorpirifós (TREZZI et al., 2005). O tratamento de atrazina + óleo vegetal para a cultura do milho não provocou injúria, conseqüentemente, não interferiu no comprimento da espiga, número de folhas e número de grãos por fileira da espiga e nem no peso de 1000 grãos de milho.

Consequentemente, o rendimento desse tratamento foi comparado ao da testemunha capinada (LÓPEZ-OVEJERO et al., 2003). Spader & Vidal (2000) verificaram que não houve correlação entre a densidade de plantas de BRAPL com a estatura de plantas de milho, em trabalho objetivando determinar o efeito da interferência da planta daninha BRAPL.

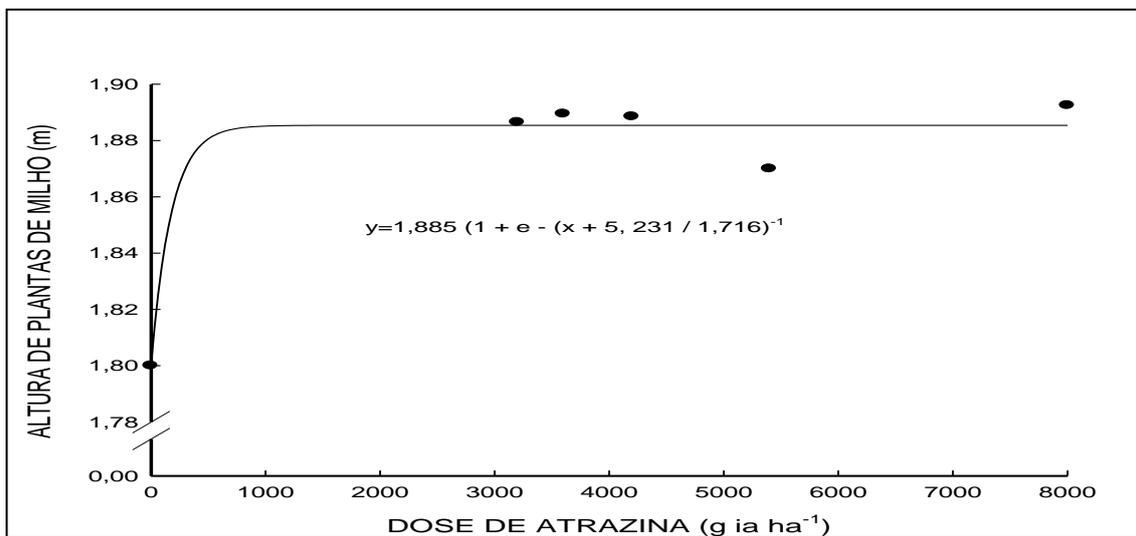


Figura 11. Estatura das plantas de milho, em função dos seis níveis de atrazina na média das duas formulações de atrazina. * Estaturas das plantas de milho em função do tratamento capina manual. UTFPR, Pato Branco, 2009. Coeficiente de variação da formulação: 4,04 %. Coeficiente de variação das doses utilizadas: 14,30 %.

5.2.6 Rendimento de grãos de milho

O teto de rendimento de grãos de milho obtido foi elevado, atingindo o valor máximo de 11.410 kg ha⁻¹ (Figura 12).

Não houve efeito de formulação de atrazina, dose e nem da interação entre formulação e dose. Ou seja, não houve diferenças no rendimento de grãos de milho entre as formulações comercial e xerogel, entre a testemunha sem controle de plantas daninhas e os tratamentos em que foram aplicadas as formulações de atrazina em diferentes doses, entre as diferentes doses de atrazina e nem para o controle realizado com capina manual (Figura 12).

O aumento da dose de atrazina não interferiu no potencial de produtividade da cultura do milho. No entanto, o uso de uma maior concentração refletiria em maior custo para o produtor, podendo também, causar maior dano ambiental. Levando-se em conta que o potencial de toxicidade de atrazina para plantas de milho é muito baixo (TREZZI et al., 2005), pode-se inferir que o uso de atrazina não tenha resultado em redução de produtividade da cultura e portanto, que a ausência

de diferenças de rendimento de grãos entre as parcelas infestadas e os tratamentos com atrazina tenha ocorrido devido à elevada capacidade do híbrido de milho utilizado em suportar a competição com as plantas de BRAPL. No presente experimento, contribuíram para o baixo efeito sobre o rendimento de grãos, provavelmente, as boas condições de fertilidade e disponibilidade hídrica a que a área experimental esteve submetida. De fato, a adoção de estratégias tais como a adubação de base e cobertura na linha de semeadura de milho e cultivares com rápida capacidade de emergência e desenvolvimento inicial são capazes de aumentar a competitividade da cultura em relação às plantas daninhas, reduzindo a sua interferência.

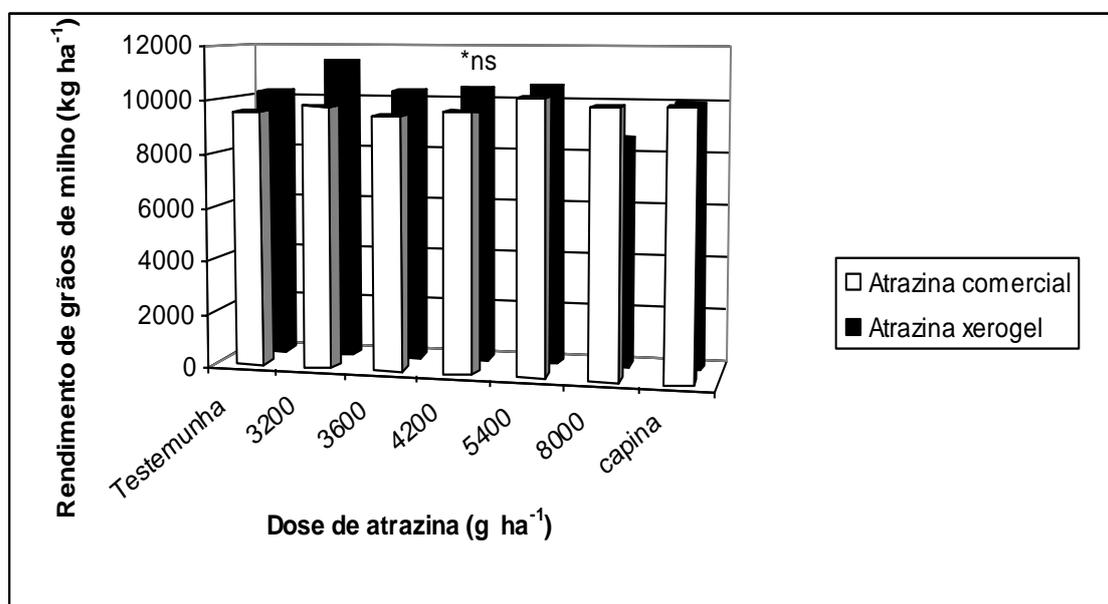


Figura 12. Rendimento de grãos de milho, quando das aplicações de doses de atrazina, das formulações comercial e xerogel. *ns Não significativo para formulação e também para a dose pelo teste F. UTFPR, Pato Branco, 2009.

São raros os casos em que infestações tão elevadas de plantas daninhas, como a observada no presente experimento, não geram redução significativa de rendimento de grãos de milho. A cultura do milho pode ser consideravelmente afetada pela interferência de plantas daninhas, resultando em redução do crescimento e na produtividade de grãos, indicando-se prevenir a interferência no período entre 15 e 45 dias após sua emergência (PITELLI, 1985). Spader e Vidal (2000) constataram redução do rendimento de milho da ordem de 79% em uma área com infestação de 160 plantas de BRAPL m⁻². Perdas de rendimento de grãos de milho de 15% em infestações de BRAPL de 73 plantas ha⁻¹ são relatadas por Kozlowski; Koehler; Pitelli (1997).

Atualmente, indicativos da elevada competitividade da cultura do milho com outras espécies são encontrados na literatura. Segundo Jakelaitis et al. (2004), o milho é um excelente competidor com plantas de baixo porte, pois possui um rápido crescimento inicial. E Duarte et al., (1995) em competição com espécies de *Brachiaria*, a produção de milho não é alterada. A *Brachiaria decumbens* é uma forrageira muito utilizada em sistemas de consórcio com milho com o objetivo da formação de pastagens, pelo fato de não prejudicar de maneira significativa na produção de grãos (SOUZA NETO, 1993).

5.3 PERSISTÊNCIA DO HERBICIDA ATRAZINA EM FUNÇÃO DAS FORMULAÇÕES COMERCIAL E XEROGEL EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO

A ocorrência de precipitação pluvial na área do experimento, entre o período de aplicação dos tratamentos até o último dia de coleta (35 DAA) foi de 178 mm (Figura 13). Até 5 dias após a aplicação de atrazina (DAA), ocorreu precipitação de 69 mm, ou seja, 39 % da precipitação total deste período. Do período entre 6 DAA e 21 DAA não houve ocorrência de precipitação. Mas, no período a partir de 22 DAA, as chuvas foram melhor distribuídas até o final da coleta de amostras de solo para avaliação da persistência dos herbicidas, aos 35 DAA.

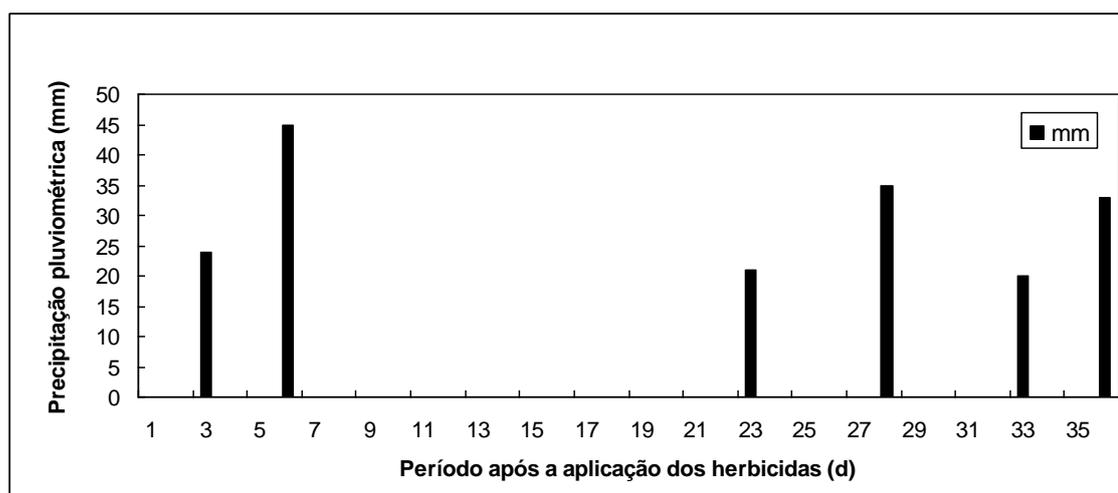


Figura 13 – Precipitação pluvial (mm) durante o período de coletas das amostras para avaliação de persistência dos herbicidas. UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.3.1 Fitotoxicidade

A toxicidade às plantas de aveia foi uma das variáveis avaliadas no bioensaio para estimar a persistência das formulações. Houve interação tríplice entre os fatores formulação (atrazina na formulação comercial e xerogel), períodos de coleta (dias em que foram coletadas as amostras de solo) e período de avaliação (dias em que foram realizadas as avaliações).

A toxicidade às plantas de aveia aos 10 dias após o transplante (DAT) foi baixa, independentemente da formulação utilizada (Figura 14 (a)), não sendo superior a 20% em relação à testemunha. Isto ocorreu devido ao curto período de tempo de interação entre herbicida e planta indicadora. Na avaliação realizada neste período não ocorreu diferença significativa entre as formulações utilizadas.

Nesta primeira avaliação de fitotoxicidade, o comportamento de ambas as formulações foi quadrático, ou seja, a maior toxicidade ocorreu entre 7 e 14 dias após a aplicação para a formulação xerogel e aos 27 dias após a aplicação da formulação comercial (Figura 14 (a)).

Na avaliação da fitotoxicidade aos 15 DAS, a resposta para a formulação xerogel foi linear, enquanto para a formulação comercial foi quadrática (Figura 14 (b)). Observou-se maior índice de injúria nas amostras de atrazina xerogel coletadas aos 1 e 5 DAA, em relação a atrazina de formulação comercial (Figura 14 (b)). Mas, para a formulação comercial, injúrias superiores a 56% em relação à testemunha foram observados entre os períodos de 5 a 14 DAA, sendo a maior injúria encontrada aos 10 DAA, com 86% em relação à testemunha.

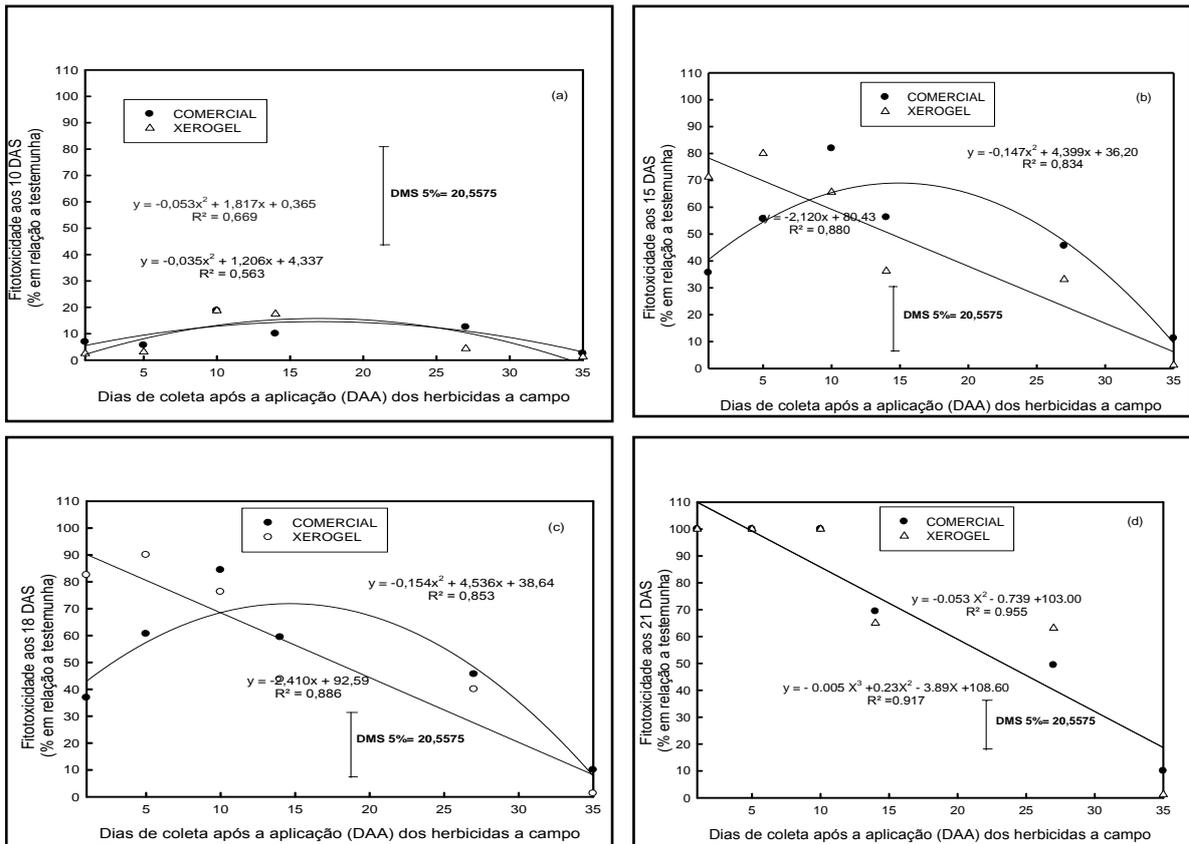


Figura 14 – Toxicidade de atrazina comercial e atrazina xerogel sobre aveia branca aos 10 (a), 15 (b), 18 (c), 21 (d) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Pato Branco, 2009.

Para os 10, 14, 27 e 35 DAA, a atrazina comercial apresentou maior valor numérico de fitotoxicidade em relação à xerogel, portanto, houve uma tendência de maior disponibilidade de herbicida da formulação comercial no solo neste período. A fitotoxicidade das formulações de atrazina sobre a planta alvo foi decrescendo com o passar dos dias sendo inferior a 10% no último período de coleta (35 DAA) (Figura 14 (b)).

A análise das equações de regressão demonstra um comportamento distinto entre as formulações. A fitotoxicidade causada por atrazina na formulação xerogel seguiu um comportamento linear negativo, a qual é possível relacionar à capacidade de liberação de ingrediente ativo no solo, que neste caso, teve um pico de liberação nas primeiras duas coletas, com posterior decréscimo. A atrazina de formulação comercial seguiu um comportamento quadrático, que sugere uma menor liberação aos 1 e 5 DAA e pico de liberação aos 10 DAA. Isto provavelmente ocorreu pelo fato de que parte da atrazina comercial ainda estar sobre a palha de azevém nas primeiras coletas, situação modificada após um somatório de 69 mm de chuva aos 2 e 5 DAA (Figura 13). Assim, houve incremento da injúria provocada pela formulação

comercial a partir dos 10 DAA, indicando a liberação do ingrediente ativo da palha para o solo. O herbicida atrazina na formulação xerogel não sofreu o mesmo processo, pois foi aplicada misturada ao solo, não ficando retida na palha que recobria a área.

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).

Em situação em que a atrazina foi aplicada sobre cobertura de aveia-preta (*Avena Strigosa*), a quantidade do herbicida detectada no solo foi menor, comparativamente à aplicada em solo sem cobertura morta, pois parte do produto fica retido na palha (NUNES; VIDAL, 2008). Comparando o poder de retenção de atrazina aplicada sobre restos da cultura do milho ou de aveia, a retenção é maior na palha do milho (LOWDER; WEBER, 1982). A utilização de irrigação (100 mm) em seguida a aplicação da atrazina, removeu 87% do herbicida da cobertura morta, mas realizada sete dias após a aplicação removeu somente 77% do produto (LOWDER; WEBER, 1982). Todavia, o herbicida retido na palha pode dessorver e manter o controle de plantas daninhas por maior tempo (NUNES; VIDAL, 2008).

Em experimento avaliando a influência da cobertura morta do solo com diferentes quantidades de cobertura foram realizadas coletas de solos 24 horas após a aplicação de doses do herbicida atrazina, após irrigação de 20 mm para provocar a lixiviação do herbicida da palha para o solo. Os resultados através do bioensaio indicam que a irrigação utilizada foi suficiente para lixiviar a atrazina da cobertura para o solo, através da drástica redução da altura e grande fitotoxicidade causada nas plantas de pepino aos 21 dias após a semeadura. Os índices de fitotoxicidade provocados na presença da palha com uma concentração de 2,5 kg/ha chegaram a 70%, enquanto que onde não havia palha, foi de aproximadamente 100% (FORNAROLLI et al., 1998).

Resultado semelhante ao presente experimento foi descrito por Nunes e Vidal (2008). Estes autores constataram maior biodisponibilidade do s-metolachlor, que

fora aplicado em associação ao glyphosate, após precipitação de 43 mm aos 10 e 14 dias após a aplicação dos herbicidas.

Comparando-se a fitotoxicidade aos 18 DAS com 15 DAS (Figuras 14 (c) e (b)), observa-se incremento nos níveis de injúria na avaliação mais tardia, no entanto, o comportamento entre as formulações ao longo dos dias de coleta de amostras de solo acompanhou a mesma tendência.

Na avaliação realizada aos 21 DAS ocorreu um grande incremento da fitotoxicidade para ambas as formulações (Figura 14 (d)). Como não foram constatadas diferenças entre as formulações nesta avaliação, foi procedida análise de regressão para o conjunto de dados das duas formulações. As coletas dos 1, 5 e 10 DAA apresentaram elevada fitotoxicidade, que levaram as plantas à morte. Já, a partir de 14 DAA observou-se decréscimo linear da fitotoxicidade, chegando-se a não se detectar efeito às plantas de aveia branca aos 35 DAA com o uso da formulação xerogel.

Observa-se, em todas as avaliações, que com o passar dos dias que foram realizadas as coletas de amostras de solo nas parcelas, o índice de injúria diminuiu, o que está relacionado ao tempo no qual os herbicidas permaneceram no solo, sofrendo o processo de degradação (química, por microorganismos, fotodegradação) e transporte (lixiviação).

5.3.2 Estatura

Para a variável estatura, normalizada em relação à testemunha, a análise estatística indicou interação tríplice entre os fatores formulação (atrazina comercial e xerogel), períodos de coleta (dias em que foram realizadas as coletas após a aplicação) e períodos de avaliação (dias em que foram realizadas as avaliações) (Figura 15).

Aos 4 DAS, não foi possível identificar características de necrose e encarquilhamento devido à ação do herbicida (Figura 15 (a)). Pelo curto período disponível para ação dos herbicidas sobre as plantas de aveia, os valores de estatura encontrados para as plantas tratadas com atrazina nas formulações comercial e xerogel foram, em média, de 102 e 95 %, respectivamente, em relação à testemunha sem aplicação de herbicida (Figura 15 (a)). Nesta avaliação, existiu

diferença estatística entre as formulações xerogel e comercial apenas aos 14 DAA, em que a estatura da comercial superou a xerogel.

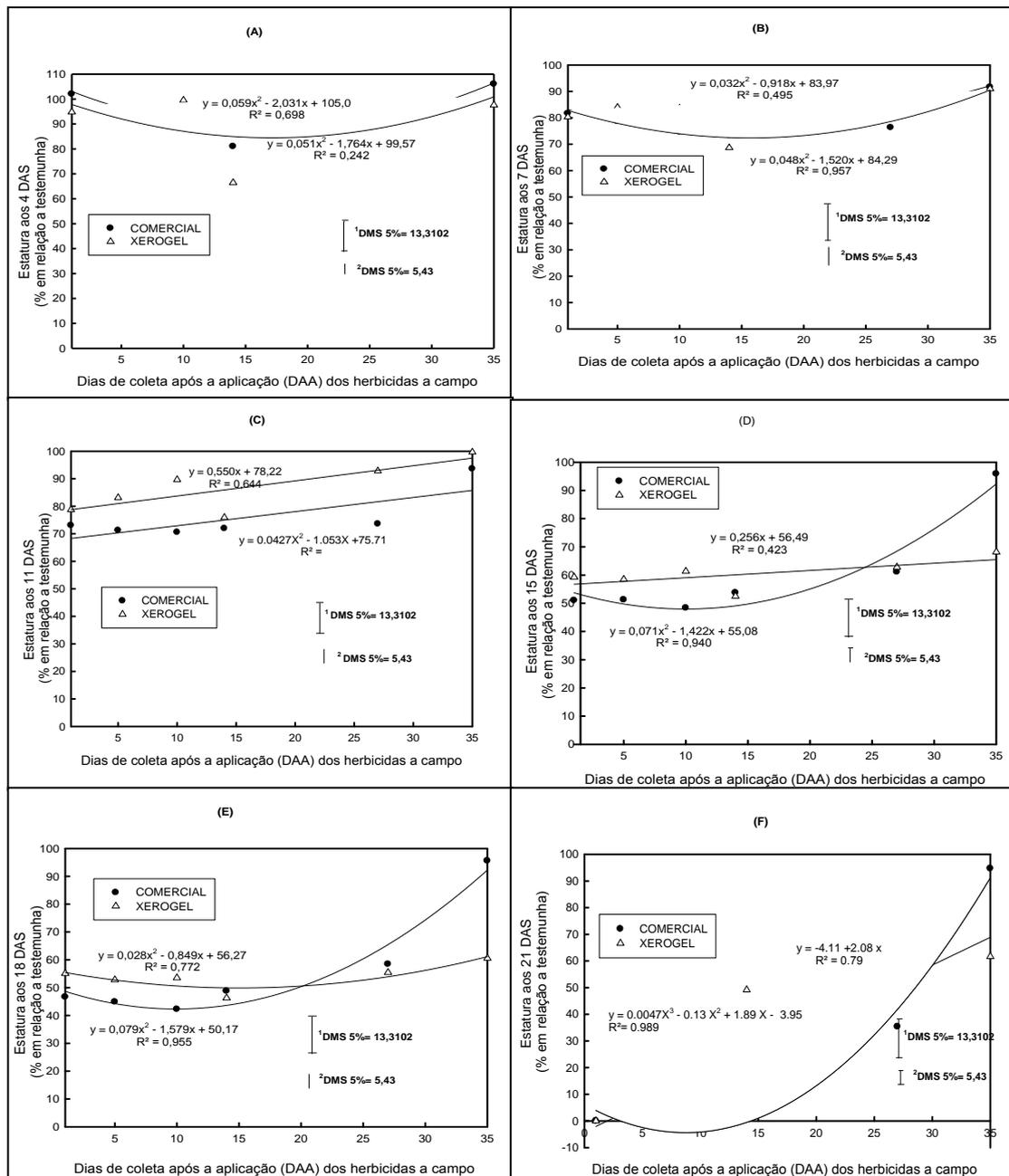


Figura 15 – Estatura (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função dos herbicidas (atrazina comercial e atrazina xerogel), 4 (a), 7 (b), 11 (c), 15 (d), 18 (e) e 21 (f) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Pato Branco, 2009. ¹ DMS 5 % :13,31 para formulações; ² DMS 5 % : 5,43 para períodos de avaliações.

Aos 14 DAA foram detectadas as menores estatura das plantas de aveia, com valores de 81 e 66 % em relação a testemunha, respectivamente para a formulação comercial e xerogel, demonstrando que em apenas quatro dias após a semeadura de aveia houve resposta de atrazina nesta espécie (Figura 15 (a)).

A avaliação da estatura das plantas aos 7 DAS não demonstrou diferença estatística significativa entre as formulações. Novamente, assim como aos 4 DAS, o ponto de inflexão da equação quadrática negativa ocorreu aos 14 DAA (Figura 15 (b)). Na avaliação da estatura de aveia aos 11 DAS (Figura 15 (c)), observou-se maior diferença entre as formulações, comparativamente às duas avaliações anteriores (Figuras 15 (a) e (b)). Nesta avaliação, os valores numéricos de estatura de planta foram superiores na formulação xerogel em todas as épocas de coleta de solo, em comparação à comercial, embora apenas aos 10 e 27 DAA tenha havido significância estatística. Percebe-se, também, que com o passar dos dias de coleta ocorreu aumento na estatura das plantas para ambas as formulações, o que está relacionado aos processos de dissipação (principalmente degradação e lixiviação), que reduzem a disponibilidade de herbicida para as plantas.

Comparando-se as avaliações aos 15 e 18 DAS (Figuras 15 (d) e (e)), observa-se que a redução da estatura nas plantas de aveia branca foi mais acentuada na avaliação dos 18 DAS, comparativamente à avaliação aos 15 DAS, o que está associado ao tempo que a atrazina dispôs para exercer efeito sobre as plantas.

Nas avaliações de estatura de aveia aos 15 DAS e 18 DAS, houve diferenças estatísticas entre as estaturas de planta de aveia resultantes da aplicação de distintas formulações de atrazina (Figuras 15 (d) e (e)). Em ambas avaliações, de maneira geral, a atrazina de formulação comercial causou maior redução numérica de estatura nos primeiros dias de coleta, comparativamente à atrazina de formulação xerogel. Mas, na coleta de solo efetuada aos 35 DAA, ficou evidente a diferença na toxicidade à aveia branca entre as formulações, com maior performance da formulação xerogel, resultante da maior persistência desta formulação, em relação à formulação comercial (Figuras 15 (d) e (e)).

Existem no mínimo três explicações para maior persistência da formulação xerogel: primeiro, provavelmente, pela liberação de ingrediente ativo de forma mais controlada em xerogel, o que resulta em maior fitotoxicidade em estádios posteriores (Figura 15 (d)). No decorrer dos períodos de avaliação, os processos de degradação e transporte de atrazina no solo continuam a ocorrer. Segundo, pode-se inferir que a liberação de ingrediente ativo de forma mais controlada em xerogel reduz a magnitude desses processos com o decorrer do tempo, em relação à formulação comercial e desta forma a persistência da formulação xerogel é superior, permitindo

que os efeitos do herbicida sejam mais intensos com a utilização desta formulação. Terceiro, a formulação comercial não possui um sistema de controle sobre a liberação do ingrediente ativo, assim dependendo das condições do ambiente a degradação pode ocorrer mais rapidamente.

Na avaliação da estatura da aveia aos 21 DAS, observa-se a morte das plantas que tiveram a coleta de solo aos 1, 5 e 10 DAA, demonstrando uma intensificação dos sintomas do herbicida em ambas as formulações com o decorrer do tempo de avaliação. Nas coletas efetuadas aos 14 e 27 DAA, a presença da formulação comercial de atrazina inibiu de forma mais intensa a estatura de aveia, comparativamente à formulação xerogel. Isto é característico de uma maior disponibilidade de herbicida com aplicação desta formulação, nas avaliações aos 14 e 27 DAA. No entanto, a disponibilidade de ambas as formulações foi reduzida comparativamente a 1, 5 e 10 DAA (Figura 15 (f)). Assim como aos 15 e 18 DAS, a avaliação aos 21 DAS apenas reforça que a atrazina em formulação xerogel é mais persistente comparativamente a atrazina de formulação comercial (Figura 15 (f)).

5.3.3 Massa de planta verde e seca

Para a variável massa de aveia branca verde aos 21 DAS, normalizada em relação à testemunha, houve significância estatística do fator períodos de coleta de solo após a aplicação dos herbicidas, mas não houve interação deste fator com formulação, nem efeito simples de formulação. Por isso, será demonstrado o comportamento médio das duas formulações de atrazina no decorrer dos períodos de coleta.

A massa de planta verde foi bastante reduzida em relação à testemunha sem herbicida até 10 DAA (menor que 20%), elevando-se a partir desta amostra e atingindo pico com valor similar à testemunha sem herbicida aos 35 DAA (Figura 16). Esta similaridade em relação à testemunha aos 35 DAA demonstra que, para esta variável, neste período, atrazina nas duas formulações não exerceu mais efeito inibitório do crescimento das plantas de aveia.

Para a massa seca de aveia branca aos 21 DAS, houve significância estatística para os fatores formulação e períodos de coleta após a aplicação dos tratamentos, porém não houve interação estatística entre eles.

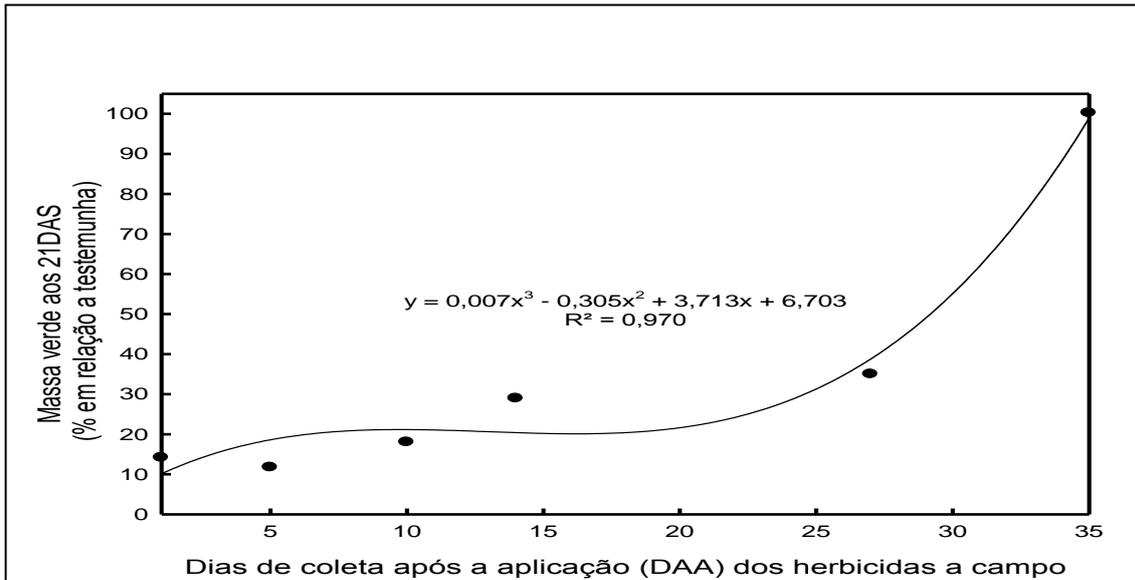


Figura 16 – Massa de aveia verde (% em relação à testemunha), aos 21 dias após a semeadura em função dos dias de coleta após a aplicação (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Observa-se que a menor magnitude de valores de massa seca ocorreu aos 14 DAA (Figura 17), com média de 24,5 % em relação à testemunha e, aos 35 DAA, foi encontrada a maior magnitude de valores de massa seca, com média de 74,5%. Comparando-se com a testemunha, atrazina na formulação xerogel foi mais eficiente em reduzir a massa seca das plantas alvo (média de 70,68 % de redução), em relação à formulação comercial (média de 59,14% de redução).

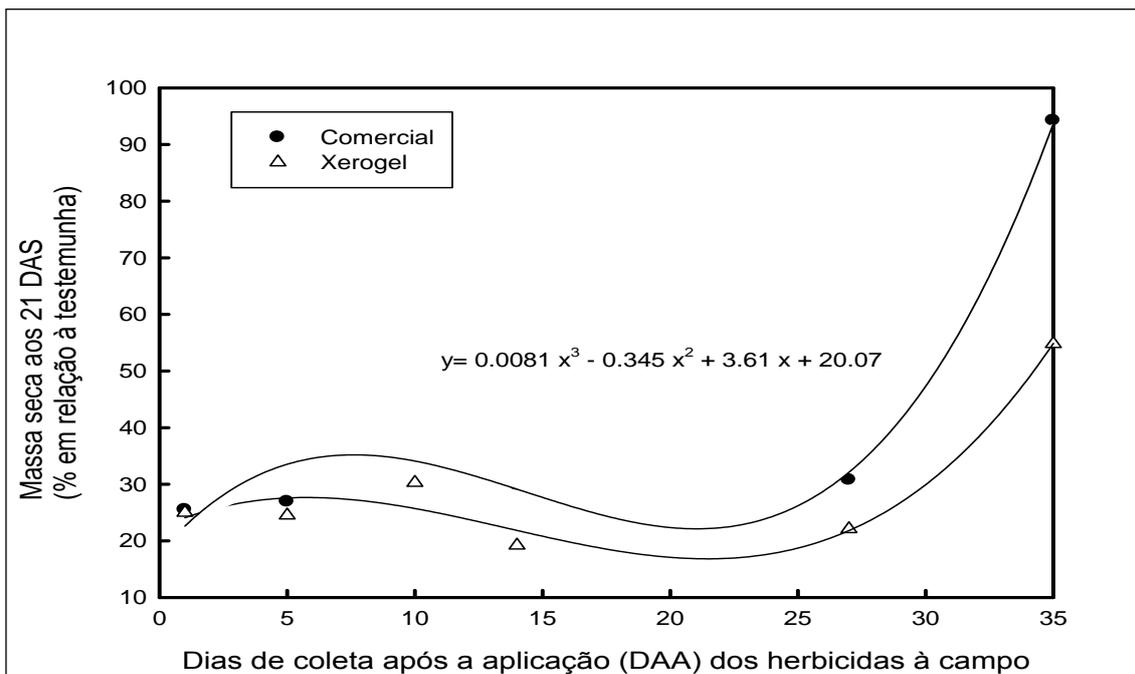


Figura 17 – Massa seca (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função dos dias de coleta após a aplicação (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Resultados de bioensaios utilizando plantas para avaliar a persistência de atrazina através de medida de biomassa são encontrados na literatura brasileira e argentina. Buscando-se determinar a persistência no solo de atrazina aplicada ao milho, BLANCO et al. (2010) utilizou a metodologia de bioensaio com aveia branca. Os resultados a partir da avaliação da massa de planta fresca indicaram persistência de 56 dias nas doses de 1000 e 2000 g atrazina 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. A partir da massa seca, concluíram que os solos com menor índice de matéria orgânica a persistência do herbicida atrazina foi menor. Através de bioensaio com aveia, determinou-se a persistência de atrazina, metribuzin e simazine. Os herbicidas foram aplicados em solo seco acondicionados em vasos em casa de vegetação. Foram efetuadas avaliações da massa seca das plantas. Os resultados indicaram que a persistência da atrazina, metribuzin e simazina aumentaram em solos com menor matéria orgânica e alto pH (FUSCALDO; BEDMAR; MONTERUBBIANESI, 1999).

5.3.4 Curvas de calibração

5.3.4.1 Curvas de calibração a partir da estatura

Para as duas formulações foi utilizado somente o segmento linear da curva de calibração (0 a 1200 g ha⁻¹ de atrazina).

Para a variável estatura de aveia branca, foram ajustadas curvas de calibração aos 7 e 21 DAS. A ausência de significância do fator formulação determinou o emprego da média das duas formulações para ajuste da resposta às doses de atrazina. As equações de ajuste de estatura para os herbicidas seguiram um modelo linear, com R² de 0,30 e 0,97, respectivamente, para 7 e 21 DAS (Figura 18 (a) e (b)).

Com as curvas de calibração da estatura (Figura 18 (a) e (b)), observa-se que a estatura das plantas decresce conforme aumentam as doses de atrazina, sendo esta redução muito mais acentuada aos 21 DAS (Figura 18 (b)), do que aos 7 DAS (Figura 18 (a)).

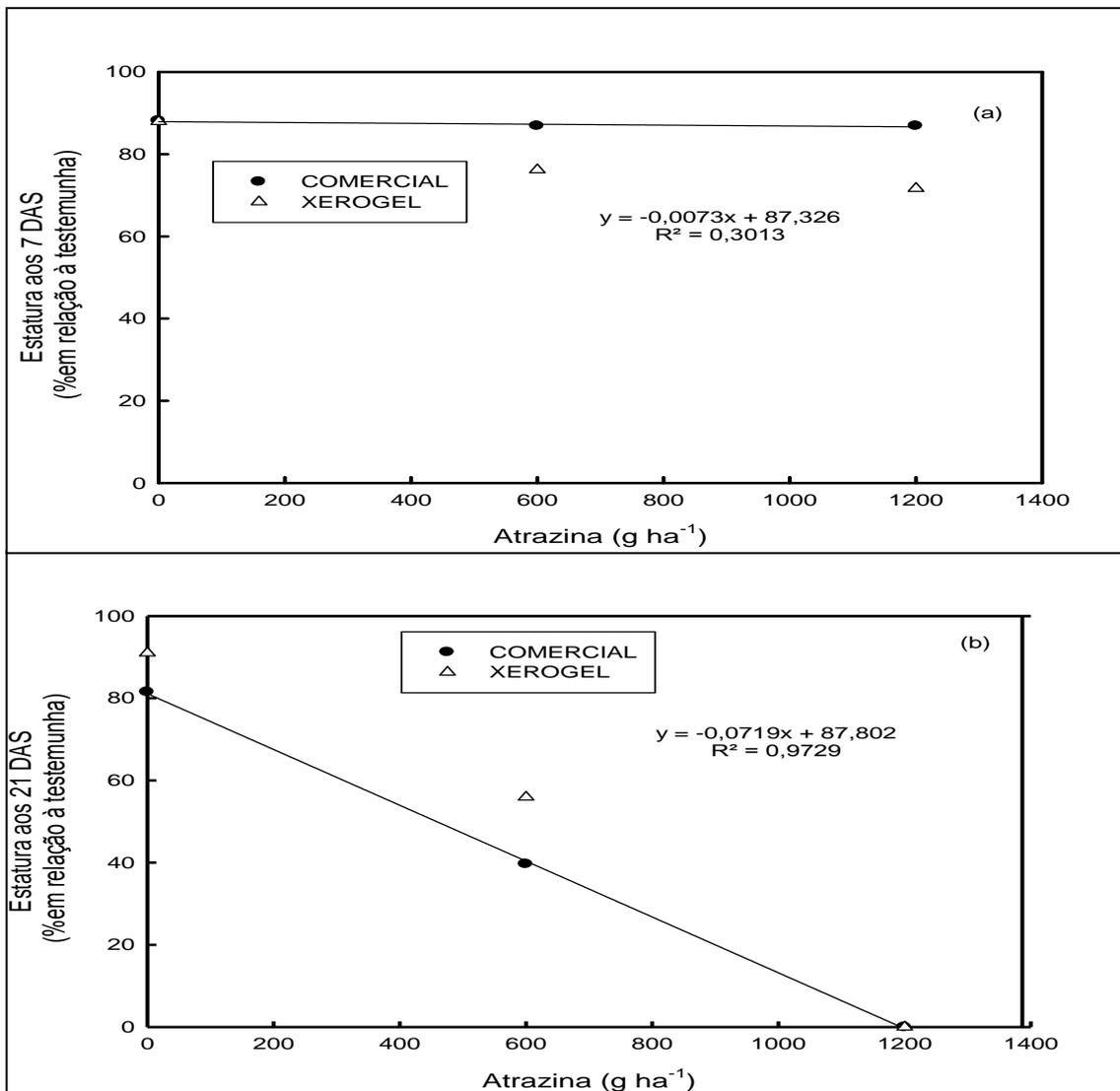


Figura 18 – Estatura (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função de doses do herbicida atrazina, 7 (a), 21 (b) dias após a semeadora (DAS). UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.3.4.2 Curvas de calibração a partir da fitotoxicidade (fitointoxicação)

Para a variável injúria à aveia branca foram ajustadas curvas de calibração aos 15, 18 e 21 DAS. As equações seguiram o modelo linear, com R^2 de 0,79, 0,85 e 0,98, respectivamente, nos períodos de avaliação anteriormente citados (Figuras 19 (a), (b) e (c)).

Com as curvas de calibração de fitointoxicação (Figura 19 (a), (b) e (c)), observa-se que a injúria das plantas aumenta conforme incrementam as doses de atrazina, sendo esse efeito muito mais acentuado com o decorrer do tempo de avaliação.

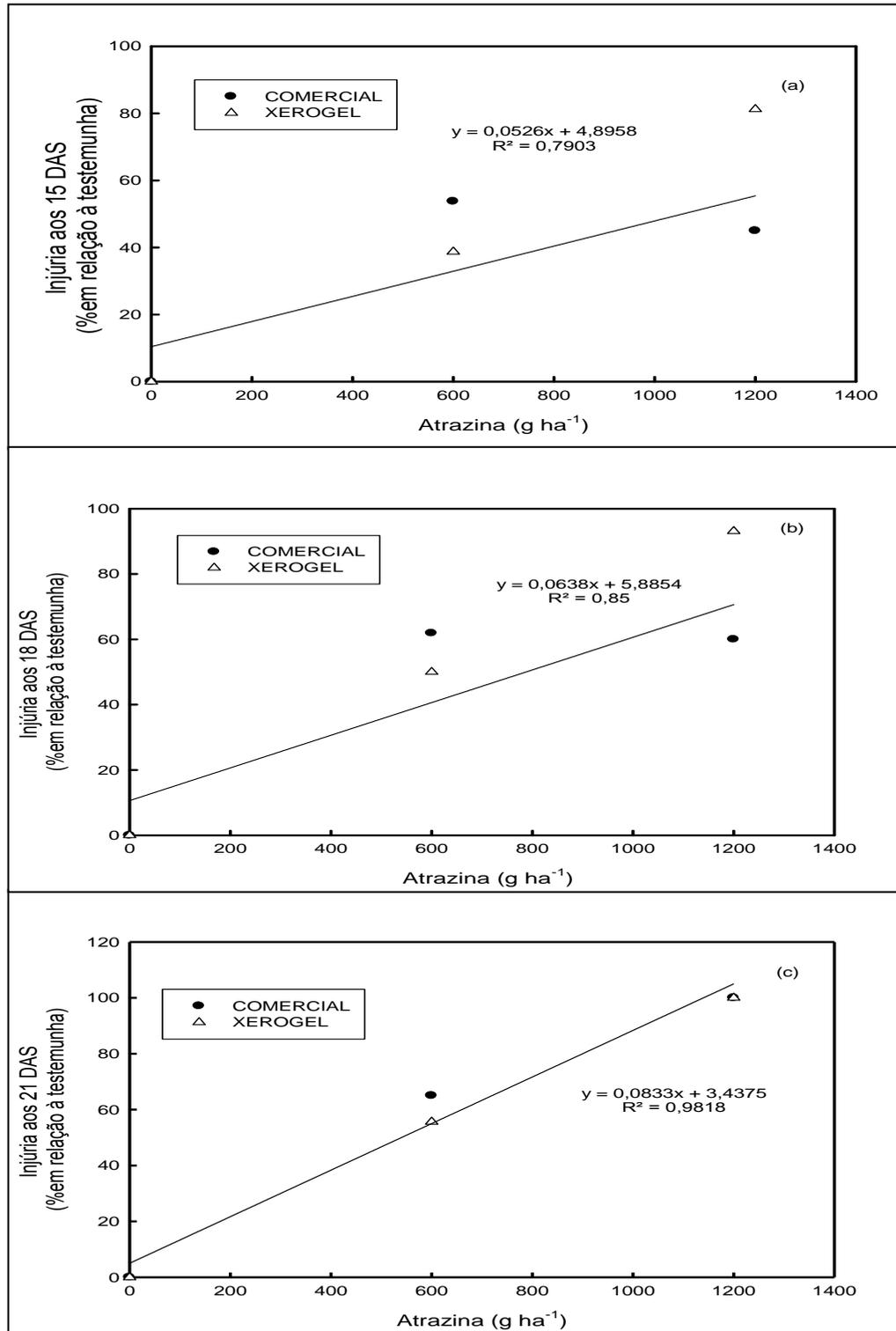


Figura 19 – Fitotoxicidade (% em relação à testemunha) da aveia branca, em função de doses do herbicida atrazina, 15 (a), 18 (b), 21 (c) dias após a semeadura (DAS). UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.3.5 Biodisponibilidade

5.3.5.1 Biodisponibilidade a partir da estatura

Considerando a variável estatura de planta, medida aos 21 DAS, observa-se que as maiores quantidades de atrazina disponíveis estiveram nas amostras coletadas aos 1, 5 e 10 DAA, não havendo diferenças entre as formulações comercial e xerogel (Figura 20). A partir de 14 DAA, houve queda na disponibilidade, a qual foi mais acentuada para xerogel do que para comercial (Figura 20). Aos 35 DAA, não foi mais constatada biodisponibilidade da formulação comercial e pequena disponibilidade da formulação xerogel.

Estes resultados estão de acordo com as avaliações de estatura e injúria (Figuras 14 (b), (c) e 15 (e) e (f)) em que a formulação xerogel foi mais persistente que a comercial, aos 35 DAA.

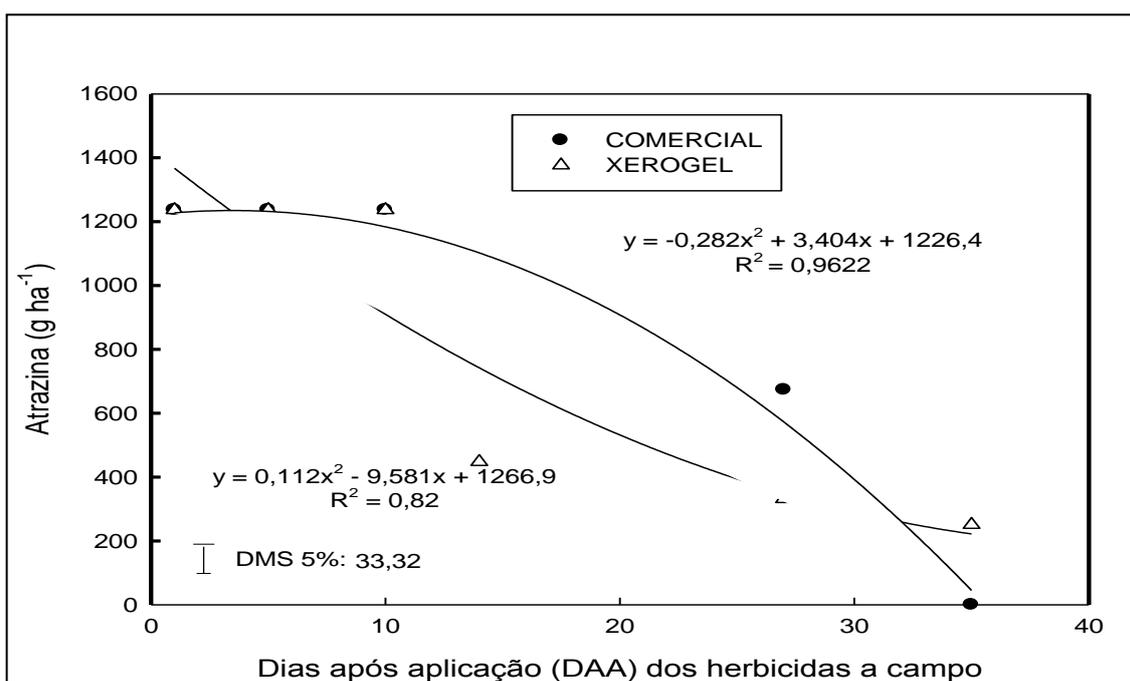


Figura 20 – Biodisponibilidade de atrazina das formulações comercial e xerogel, obtidas pela variável estatura da aveia branca, avaliada aos 21 DAS, em amostras de solo coletadas a campo até 35 DAA. UTFPR, Pato Branco, 2009.

5.3.5.2 Biodisponibilidade a partir da fitotoxicidade (fitointoxicação)

A quantidade biodisponível de herbicida a partir do bioensaio realizado pela injúria à aveia branca aos 15 DAS, indica uma quantidade máxima de atrazina na

coleta logo após a aplicação, equivalente a 18,3 % para formulação comercial e 17,8% para formulação xerogel do volume inicial aplicado (Figura 21 (a)).

Comparado com a avaliação dos 18 DAS, observa-se o mesmo comportamento, com quantidade máxima de herbicida no período de coleta de 15,37% para formulação comercial e 16,47% para formulação xerogel. Nas coletas realizadas aos 1 e 5 DAA verifica-se, nos dois períodos de avaliação (15 e 18 DAS), que a atrazina de formulação xerogel apresentava-se em maior concentração no solo (Figuras 21 (a) e (b)).

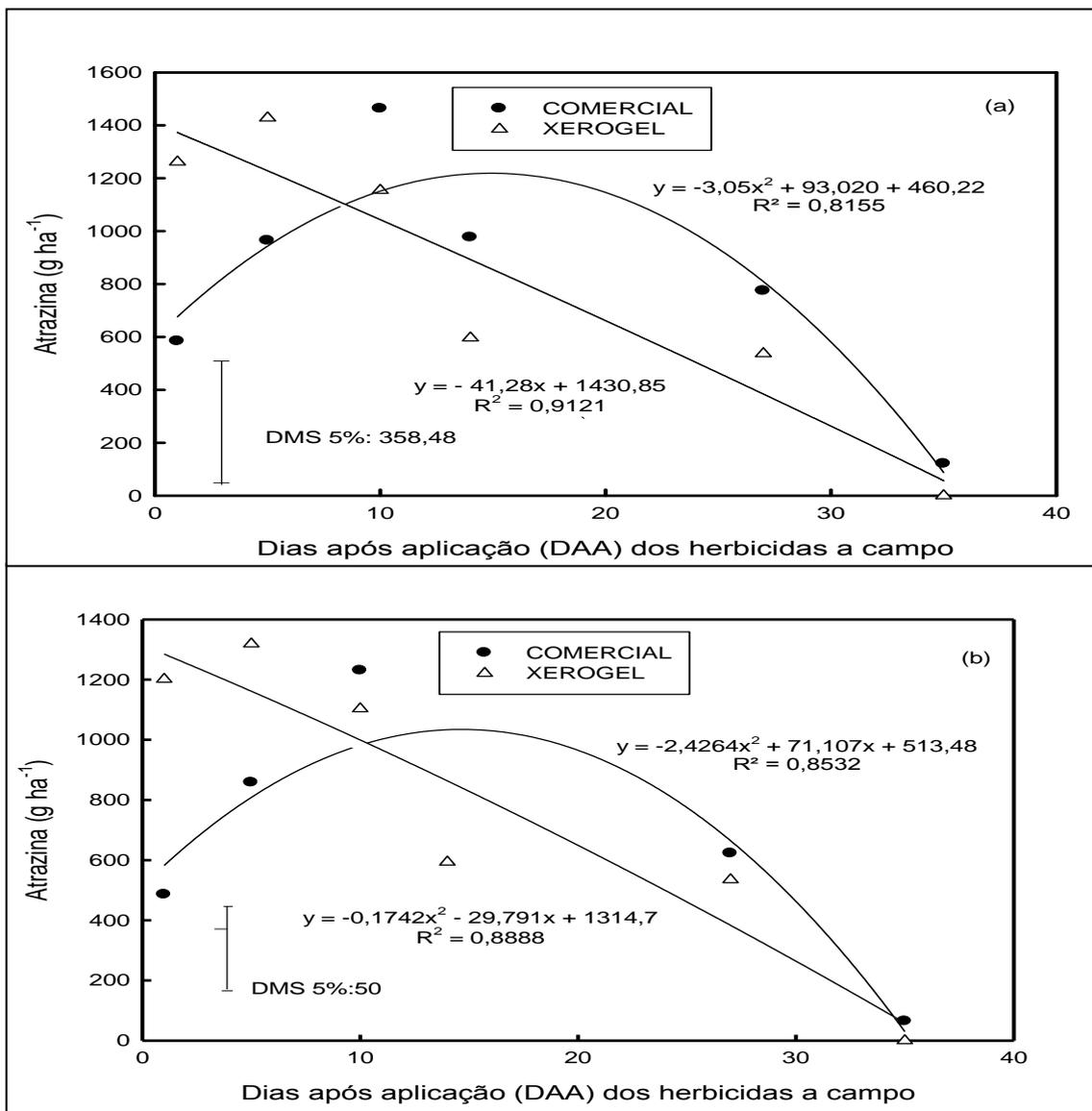


Figura 21 – Biodisponibilidades de atrazina nas formulações comercial e xerogel, obtidas através da variável injúria avaliada aos 15 (a) e 18(b) DAS da aveia branca, em amostras de solo coletadas a campo até 35 DAA. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Esse efeito pode ser explicado pela forma de aplicação distinta entre formulações. A formulação xerogel foi aplicada a lanço misturando-a a uma porção de solo, o que provavelmente reduziu a quantidade de atrazina aderida à palhada da superfície do solo presente no momento da aplicação e maiores porções das partículas de atrazina caíram diretamente no solo. No entanto, a formulação comercial foi dissolvida na calda e aplicada através de pulverizador de barra, o que deve ter favorecido a adsorção de parte da atrazina aplicada à palha de azevém presente sobre o solo.

A ação da atrazina xerogel foi mais rápida, portanto, pelo fato de não ter que ser desprendida da palha para chegar ao solo, através das chuvas, ao contrário do que aconteceu com a atrazina comercial. Para a atrazina de formulação comercial houve um pico de liberação aos 10 dias. Isso provavelmente está associado às precipitações que ocorreram entre o dia de aplicação até o quinto dia após a aplicação, determinante para o carregando da atrazina até o solo, ocasionando reduzida biodisponibilidade do herbicida (Figuras 21 (a) e (b)).

5.3.5.3 Biodisponibilidade a partir da massa de planta seca

Os resultados apresentados de biodisponibilidade através da massa de planta seca corroboram os dados obtidos na biodisponibilidade através a injúria (fitointoxicação) e estatura, pois ocorreu maior disponibilidade de herbicidas nos primeiros dias de coleta após a aplicação dos tratamentos. Como a análise estatística para a variável massa de planta seca não detectou significância do fator formulação, para a avaliação da biodisponibilidade foi empregada a média entre as formulações.

A biodisponibilidade determinada pela variável massa de planta seca demonstrou menor sensibilidade que as variáveis estatura de planta e fitotoxicidade, como pode ser constatado na distribuição de pontos da Figura 22. Atrazina esteve disponível às plantas até 28 DAA, com queda acentuada aos 35 DAA, ficando indisponível nesta avaliação. A principal hipótese avaliada neste item era de que a formulação de atrazina xerogel proporcionaria maior persistência do que a atrazina de formulação comercial. As evidências obtidas nos bioensaios efetuados a partir do experimento a campo e também através do cálculo da biodisponibilidade de atrazina no solo confirmam a hipótese inicial.

O bioensaio para avaliação da persistência de atrazina, efetuado com a espécie aveia branca, previamente selecionada em screening de várias espécies cultivadas (aveia branca, quiabo, rabanete, ervilha, trigo, tomate) foi capaz de determinar o período, a partir da aplicação do herbicida, em que a disponibilidade de atrazina no solo se manteve, com pequena variação. Também foi capaz de apontar diferenças entre as formulações de atrazina testadas.

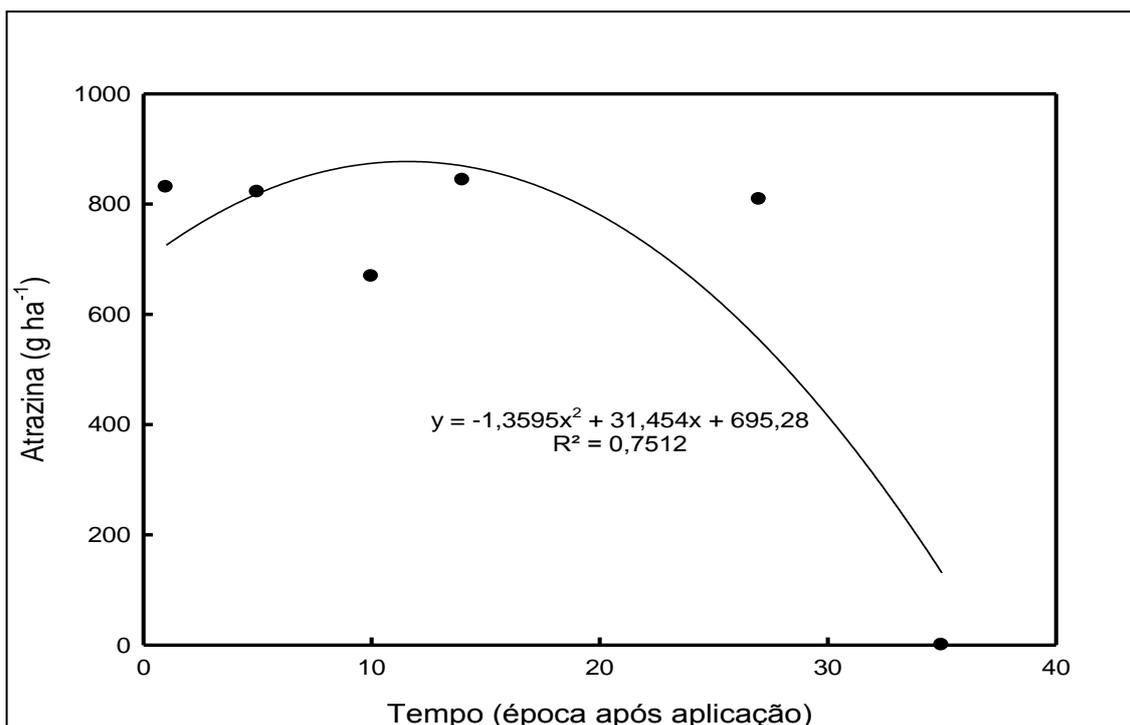


Figura 22 – Biodisponibilidade da atrazina nas formulações comercial e xerogel, obtida através da variável massa seca aos 21 (DAS) da aveia branca em amostras de solo com até 35 (DAA) dos herbicidas a campo. UTFPR, Pato Branco, 2009.

Para a maioria das variáveis determinadas no bioensaio com aveia branca (fitotoxicidade, estatura e massa verde), foi constatado que o período em que a resposta de aveia apresentou pequena variação, desde sua aplicação, variou entre 10 e 14 dias após a sua aplicação.

Este efeito sobre as plantas de aveia se refletiu no cálculo de biodisponibilidade do herbicida, pois atrazina demonstrou maior disponibilidade para absorção pelas plantas até 10 dias após a sua aplicação (Figuras 20, 21 e 22). Após este período, este herbicida teve sua biodisponibilidade reduzida, em ambas as formulações testadas.

Algumas variáveis determinadas no bioensaio de persistência também apontaram diferenças entre as formulações (estatura aos 11 e 21 DAS; fitotoxicidade

aos 15 e 18 DAS), indicando maior redução do desenvolvimento das plantas de aveia branca por atrazina na formulação comercial (comparada à xerogel) de atrazina em coletas de amostras de solo nos períodos entre 14 e 28 DAA. A variável estatura aos 15, 18 e 21 DAS apontou que a formulação xerogel reduziu mais o desenvolvimento das plantas de aveia na coleta aos 35 DAA, indicando maior persistência desta formulação, comparativamente à formulação comercial. Este comportamento das variáveis se refletiu no cálculo da biodisponibilidade de atrazina, já que a disponibilidade superior de atrazina xerogel aos 35 DAA, em relação à formulação comercial, somente foi detectada por ocasião da utilização da variável estatura no cálculo da disponibilidade.

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram, também, que foi necessário um período entre 28 e 35 dias para que ocorresse a completa dissipação de atrazina na formulação comercial na camada de solo até 5 cm. Para a formulação xerogel, este período para a completa dissipação variou de acordo com a variável considerada no cálculo da biodisponibilidade, podendo ser próximo de 35 dias ou até superior a este valor.

Portanto, no presente trabalho, o bioensaio com aveia branca foi eficiente em detectar a disponibilidade de atrazina em duas formulações e de detectar diferenças entre elas. O período em que estas formulações persistiram no solo pode ser considerado curto, com pequena vantagem para a formulação xerogel. Como atrazina em geral é aplicada em estádios iniciais do desenvolvimento das plantas daninhas e, em geral, até 20 dias após a emergência das plantas de milho, isso conferiria uma relativa segurança aos agricultores que desejarem implantar culturas sensíveis a atrazina em sucessão. Em relação a este aspecto, deve-se considerar pontos positivos e negativos da avaliação de persistência através de bioensaio.

Por um lado, é importante salientar que a avaliação da persistência dos herbicidas através de bioensaio com plantas é uma forma rápida e precisa para determinar a extensão da degradação da atrazina. Estes ensaios são simples e capazes de precisar a taxa de dissipação da atrazina no campo, além de não gerarem resíduos perigosos ao ambiente e serem menos onerosos.

Por outro lado, a sensibilidade da espécie utilizada no bioensaio de persistência ao herbicida deve ser considerada. Caso a espécie a ser implantada em sucessão, em uma situação real de campo, seja mais sensível que a espécie utilizada no bioensaio, o período de persistência será maior do que o estimado no

ensaio de biodisponibilidade. As diferenças de sensibilidade entre espécies também pode ser consideradas na avaliação de persistência para espécies daninhas, pois quanto maior a sensibilidade da espécie infestante, maior o período em que o herbicida permanece controlando a mesma ao nível de campo.

Além disso, como foi referido na revisão bibliográfica desta dissertação, a persistência de atrazina no solo pode variar em função de diferentes fatores, entre os quais adsorção ao solo, lixiviação, degradação e transformação química ou biológica e também a absorção e decomposição pelas plantas (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA, 2007). Em função desses fatores, os valores de persistência podem ser maiores ou menores do que os estimado no bioensaio, não fornecendo valores precisos para aplicação prática dos resultados. Com efeito, em uma revisão de vários trabalhos consultados, Chung; Gu (2003) observaram que a meia-vida de atrazina variou entre 2 e 6 meses. Contudo, há relatos que em lagos a meia-vida pode chegar a 124-365 dias (SPALDING et al., 1994; SCHOTTLER; EISENREICH, 1997). No estado do Rio Grande do Sul em Latossolo Vermelho-Escuro os valores de meia vida variaram de 50 a 64 dias (KLEINSHMITT, 2003). No estado de São Paulo, em solo Gley Húmico, a meia vida variou entre 54 e 56 dias (NAKAGAWA et al., 1995).

Apesar da persistência da atrazina ser muito influenciada pelas características do solo, Rossi (1998) sugere um intervalo de 180 dias entre a aplicação do herbicida atrazina na cultura do milho e o plantio da cultura do girassol. Já, teria sido observada a toxicidade em aveia semeada até 150 dias após a aplicação da atrazina na cultura do milho. As culturas de fumo e trigo também são muito sensíveis a esse herbicida (EMBRAPA TRIGO, 2006).

A disponibilidade de atrazina é diferente de solo para solo, o que pode explicar a variação de danos causados em cultivos sensíveis. A composição do solo é determinante para favorecer a persistência, além da quantidade de chuvas e a variação de temperaturas ocorridas no ambiente (BRIGUENTHI et al., 2002).

Entre os fatores do solo que podem afetar a taxa de degradação da atrazina destacam-se o pH do solo e o conteúdo de matéria orgânica (MO) no mesmo. Além disso, também é importante o histórico de uso do herbicida na área. Em solo com histórico de uso de atrazina e pH maior que 6 a degradação é mais rápida. Este efeito provavelmente é devido à biodisponibilidade do herbicida para os microorganismos do solo (HOUOT et al., 2000).

5.3.6 Cinética de dissipação do herbicida atrazina

A cinética de dissipação permite analisar a persistência dos herbicidas no solo. O tempo inicial (t_i) significa o número de dias após a aplicação em que houve elevada disponibilidade de ingrediente ativo dos herbicidas e a concentração inicial (c_i) indica a quantidade de ingrediente ativo do herbicida disponível no dia t_i .

Considerando os dados avaliados de fitointoxicação aos 18 DAS nas formulações comercial e xerogel, observa-se que a constante de dissipação (K) para a formulação xerogel foi inferior (0,0628) à da comercial (0,0519) (Tabela 2). A meia vida ($t_{1/2}$) da atrazina xerogel foi numericamente superior (21,03) à da comercial (18,35), mas estatisticamente não houve diferenças entre as formulações (Tabela 2).

Especula-se que a diferença numérica em t_i de 5 dias, embora sem diferença significativa entre as duas formulações herbicidas utilizadas, possa indicar uma característica promissora para a formulação xerogel. É provável que experimentos de persistência tenham que ser realizados com maior número de repetições para melhor poder diferenciar essas duas formulações.

A cinética de dissipação de atrazina determinada através da bioquantificação pela massa verde da planta indicadora aos 21 DAS (Tabela 3) apontou alguns resultados com tendências diferentes aos relatados para os dados obtidos a partir da fitointoxicação medida aos 18 DAS (Tabela 2).

De fato, a cinética de dissipação de atrazina determinada pela bioquantificação da massa verde aos 21 DAS indica que a concentração inicial (c_i) foi de 1069,85 para comercial e 1029,52 para xerogel, mas sem diferenças significativas (Tabela 3). Esse resultado não evidencia diferenças entre as formulações, de forma semelhante à cinética da dissipação dada pela avaliação de injúria aos 18 DAS (Tabela 2).

A constante de dissipação (K) foi de 0,0345 e 0,0207 para atrazina comercial e atrazina xerogel, respectivamente (Tabela 3). Nesse caso, demonstrou-se comportamento diferenciado das duas formulações de atrazina, indicando superioridade de dissipação para o produto na formulação comercial (Tabela 3). Assim, essa informação contrasta com a obtida na Tabela 1 e deve ter ocorrido pela diferença de sensibilidade das duas variáveis utilizadas para as estimar.

Tabela 2. Concentração inicial (ci), constante de dissipação (k) e meia-vida (t1/2) dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, através da avaliação de injúria realizada aos 18 DAS. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011

Formulação	t _i	ci ± ep	k ± ep	r ²	Meia-vida (t ½) (dias)
Comercial	10 ^{ns}	1271,78 ± 210,23 ^{ns}	0,0628 ± 0,024	0,93	21,03 ^{ns}
Xerogel	5	1366,975 ± 195,16	0,0519 ± 0,019	0,91	18,35

^{ns.} Não significativo pelo teste F.

Tabela 3. Concentração inicial (ci) e constante de dissipação (k) e meia-vida (t1/2) dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, através da avaliação de massa verde aos 21 DAS. UTFPR, Campus Pato Branco, 2011

Formulação	t _i	ci ± ep	k ± ep	r ²	Meia-vida (t ½) (dias)
Comercial	10 ^{ns}	1069,85 ± 112,33 ^{ns}	0,0345 ± 0,0138	0,94	30,09 ^{ns}
Xerogel	5	1029,52 ± 104,84	0,0207 ± 0,0098	0,83	38,48

^{ns.} Não significativo pelo teste F.

A meia vida (t ½) foi de 30,09 e 38,48, para atrazina comercial e atrazina xerogel, respectivamente (Tabela 3). Esses valores não diferem entre si, especula-se que caso fossem realizados maior número de repetições dos experimentos de persistência, provavelmente, seria possível detectar diferença significativa entre estas formulações de atrazina.

Novamente, constatou-se diferença numérica em t_i de 5 dias (Tabela 3), embora sem diferença significativa, entre as duas formulações herbicidas utilizadas. Como proposto anteriormente, isso seria uma característica promissora para a formulação xerogel e que merece mais estudos para entender os processos que a definem. Provavelmente a forma de aplicação esteja relacionada a essa aparente maior rapidez de resposta de atrazina na formulação xerogel.

Segundo Mueller et al. (2010), em solos de pH inferior a 5,5 a degradação da atrazina é mais lenta. Assim, em seu trabalho a meia vida encontrada para pH 5,2 e 6,1 foi de 11,2 e 3,4 dias, respectivamente, para solo que já esteve exposto a aplicação de atrazina anteriormente, que é a situação do solo deste experimento. Contudo, deve-se salientar que 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 e HENRY, 2007).

SHANER & HENRY (2007) utilizaram método cromatográfico para avaliar a dissipação do herbicida atrazina em solos que receberam atrazina por vários anos e solos que nunca receberam atrazina. Seus resultados demonstraram que a dissipação total do herbicida atrazina ocorreu até os 20 dias. Esses autores puderam detectar a presença do herbicida até os 15 dias após a aplicação. A meia-vida da atrazina foi de 3 e 8 dias dependendo do tratamento, enquanto que nossos resultados basicamente triplicam este valor.

Optou-se, nessa dissertação em bioquantificar atrazina nas parcelas com elevada dose, para compensar a baixa sensibilidade do método de bioensaios. Todavia, apesar disso, foi possível demonstrar que a meia-vida do herbicida atrazina é de praticamente 40 dias após a aplicação, nas condições experimentais avaliadas.

5.4 LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM FORMULAÇÃO COMERCIAL E FORMULAÇÃO XEROGEL EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO

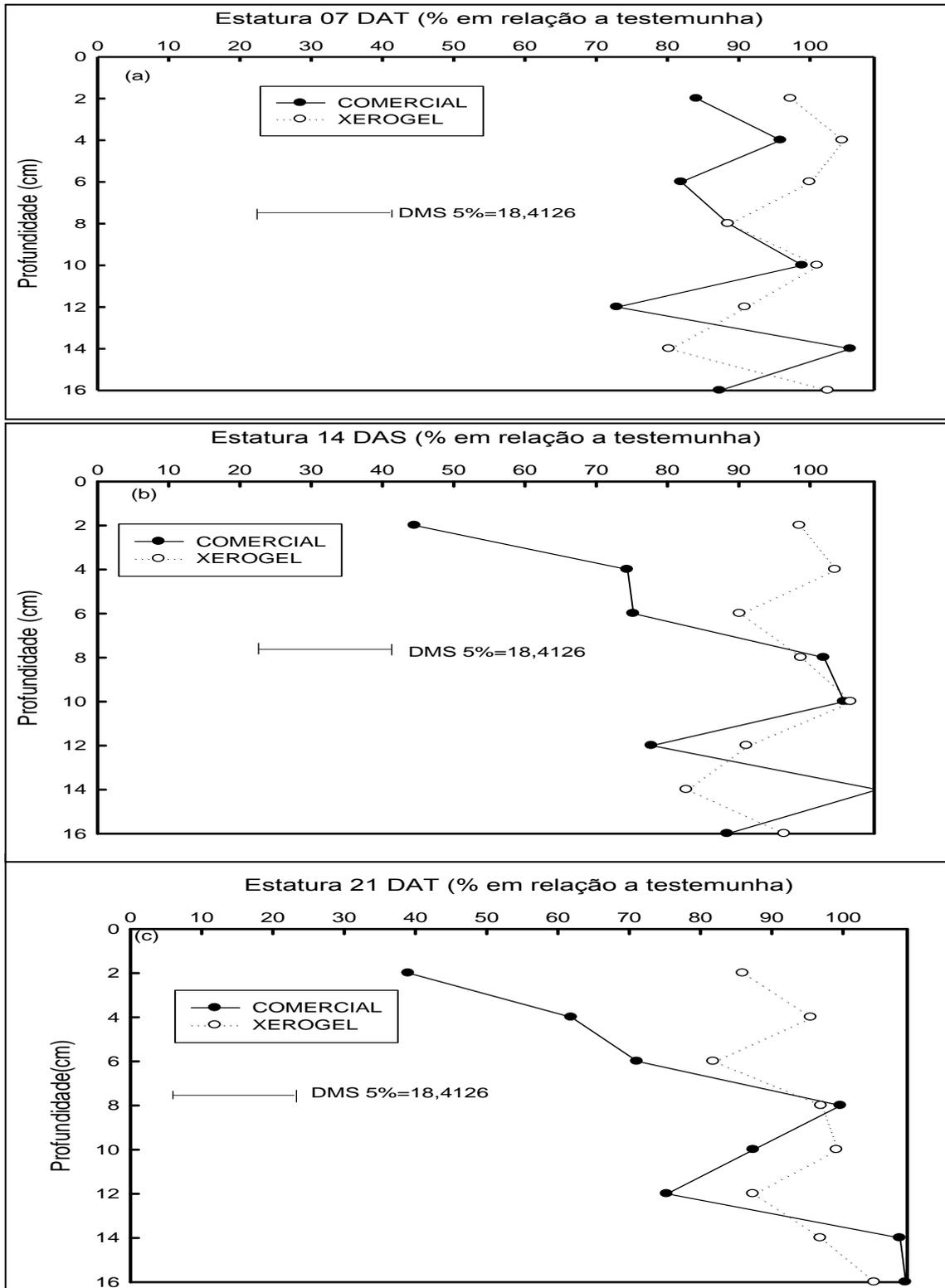
5.4.1 Estatura de plantas

Uma das hipóteses desse trabalho era que o emprego da formulação comercial de atrazina resultaria em maior lixiviação, comparativamente à formulação xerogel. Na análise estatística do bioensaio empregando a estatura das plantas de aveia, constatou-se significância estatística para a interação tríplice entre os fatores formulação, profundidade e período de avaliação.

A estatura das plantas, avaliada aos 7 dias após o transplante (DAT) (Figura 23 (a)), Não variou com os fatores analisados (profundidades e formulações). Apenas na profundidade de 14 cm houve diferença entre as formulações, em que as plantas apresentaram estaturas de 105,7% para a formulação comercial e 80,3% para a formulação xerogel. Cabe ressaltar que essa diferença de estatura nesta profundidade provavelmente não é devido à ação do herbicida, pelo pequeno tempo para sua ação, mas talvez devido às características químicas ou físicas diferenciais das amostras coletadas.

Na avaliação aos 14 DAT (Figura 23 (b)), observaram-se diferenças estatísticas principalmente nas camadas de solo mais superficiais (2 e 4 cm), em que a formulação xerogel apresentou estatura de 98,6 %, enquanto que a formulação comercial apresentou estatura de 11,6%, ambas em relação a

testemunha. Este comportamento deve-se provavelmente ao tipo de liberação das formulações, tendo a formulação xerogel liberação mais lenta comparativamente à formulação comercial.



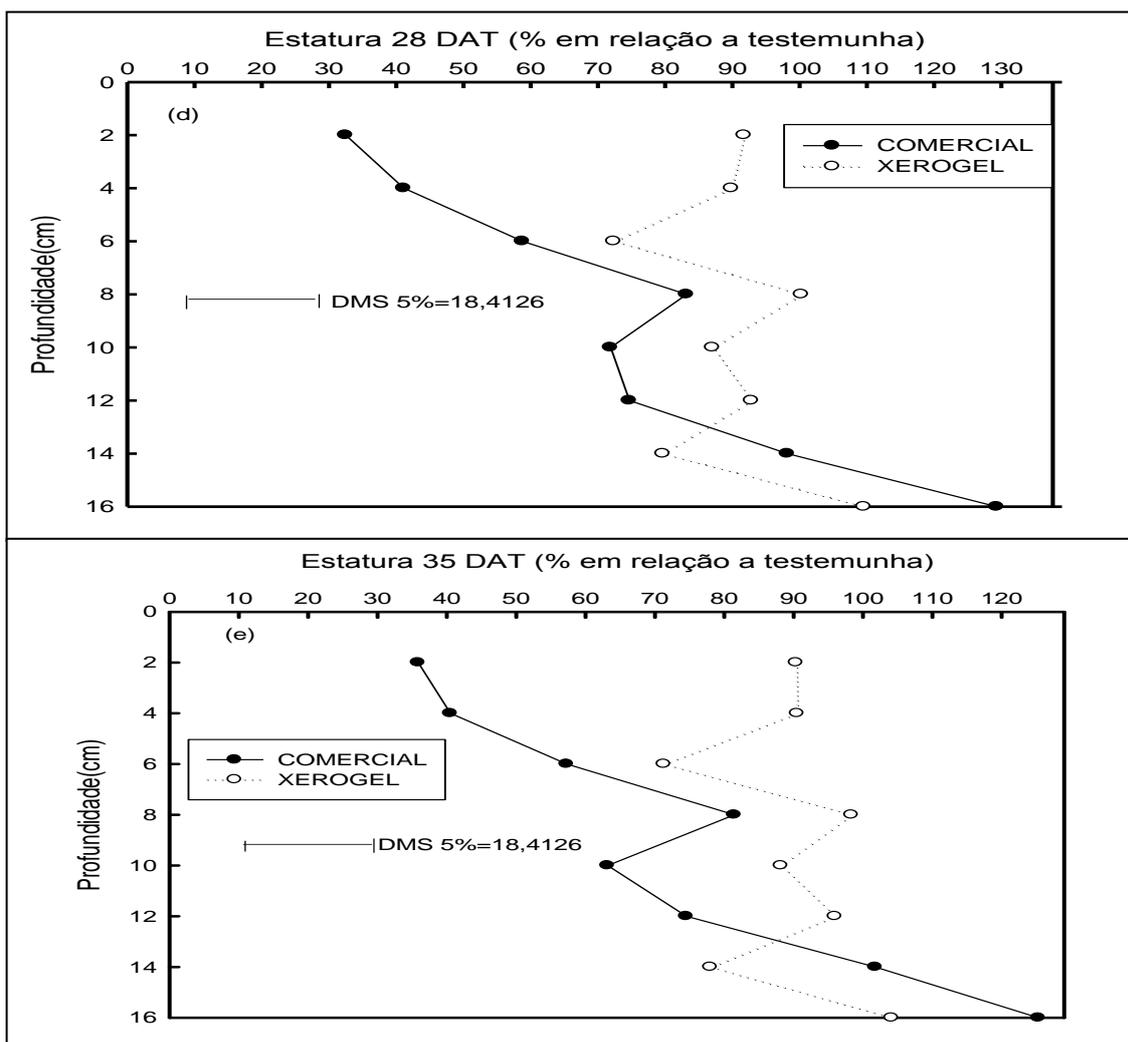


Figura 23 (Continuação) - Estatura (% em relação à testemunha) da aveia, em função dos herbicidas atrazina comercial e atrazina xerogel, 7 (a), 14(b), 21 (c), 28 (d) e 35 (e) dias após o transplante (DAT) em diferentes profundidades.

Com o passar dos períodos de avaliações, percebe-se maiores reduções de estatura de planta nas camadas mais superficiais, principalmente na formulação comercial. Aos 21 DAT (Figura 23 (c)), nota-se que na profundidade de 2 e 4 cm a estatura de plantas na formulação comercial foi, respectivamente, de 39% e 62% em relação à testemunha e na formulação xerogel foi, respectivamente, de 86% e 95% em relação à testemunha. Com o aumento da profundidade do solo, houve aumento linear da estatura das plantas, demonstrando a baixa disponibilidade de atrazina nas camadas mais profundas.

Nas avaliações da estatura aos 28 e 35 DAT (Figuras 23 (d) e (e)), verificou-se comportamento similar ao das avaliações anteriores, no entanto foram detectadas

menores estaturas de aveia na formulação comercial tanto nas porções superficiais do solo, aos 2 e 4 cm, quanto em maiores profundidades, aos 10 e 12 cm.

Isto demonstra que, até o momento da coleta das amostras a campo, aos 25 dias após a aplicação das formulações, a atrazina apresentou pequena capacidade de lixiviação no perfil do solo. Atrazina na formulação comercial lixiviou mais do que na formulação xerogel,

A estagnação da estatura das plantas foi maior à medida que decorreu mais tempo após o transplante das plântulas de aveia, como foi detectado aos 28 e 35 DAT. Isto pode ser explicado porque o efeito do herbicida sobre a estatura de planta é determinado, por um lado, pelo tempo necessário para que ocorram processos bioquímicos e fisiológicos determinantes da inibição do crescimento e, por outro lado, pela capacidade de metabolização pelas plantas, que reduz o efeito tóxico do herbicida. Esse balanço entre capacidade de ação e metabolização provavelmente resultam em estagnação de estatura mais expressiva aos 28 e 35 DAT, comparativamente às avaliações efetuadas anteriormente.

Estagnação da estatura de aveia também foi detectada por Nunes & Vidal (2009) quando buscaram selecionar espécies bioindicadoras da presença de herbicidas residuais para o uso em bioensaios. Os herbicidas utilizados foram atrazina (3000 g ha^{-1}), cloransulam (40 g ha^{-1}), imazaquim (140 g ha^{-1}), metribuzin (1440 g ha^{-1}) e s-metolachlor (1920 g ha^{-1}) e os resultados indicaram fitotoxicidade e inibição da estatura e da área foliar nas plantas de aveia pelo herbicida atrazina.

5.4.2 Fitotoxicidade

A análise estatística da variável injúria das plantas de aveia branca demonstrou significância estatística para os fatores profundidade, período e interações entre formulação e período de avaliação e profundidade e período de avaliação. A interação entre os períodos e profundidade foi significativa apenas a 10% de probabilidade do erro experimental.

Comparando os períodos de avaliação, houve incremento na fitotoxicidade com o decorrer do tempo. De forma geral, a atrazina de formulação comercial provocou maior fitotoxicidade às plantas indicadoras do que na formulação xerogel (Figura 24).

Para a interação profundidade e período de avaliação, observa-se que com passar dos dias de avaliação ocorre um incremento gradual na fitotoxicidade e a maior porcentagem de fitotoxicidade ocorre na porção mais superficial do solo (0 a 2 cm de profundidade). A redução da fitotoxicidade é gradativa de acordo com o aumento da profundidade (Figura 25).

A atrazina de formulação comercial demonstrou ser muito mais tóxica às plantas de aveia nas profundidades de 2 e 4 cm, com diferenças entre as formulações atingindo 30% na menor profundidade (Figura 26). Este comportamento de maior fitotoxicidade da formulação comercial provavelmente se deve a sua liberação mais rápida, em comparação à formulação xerogel.

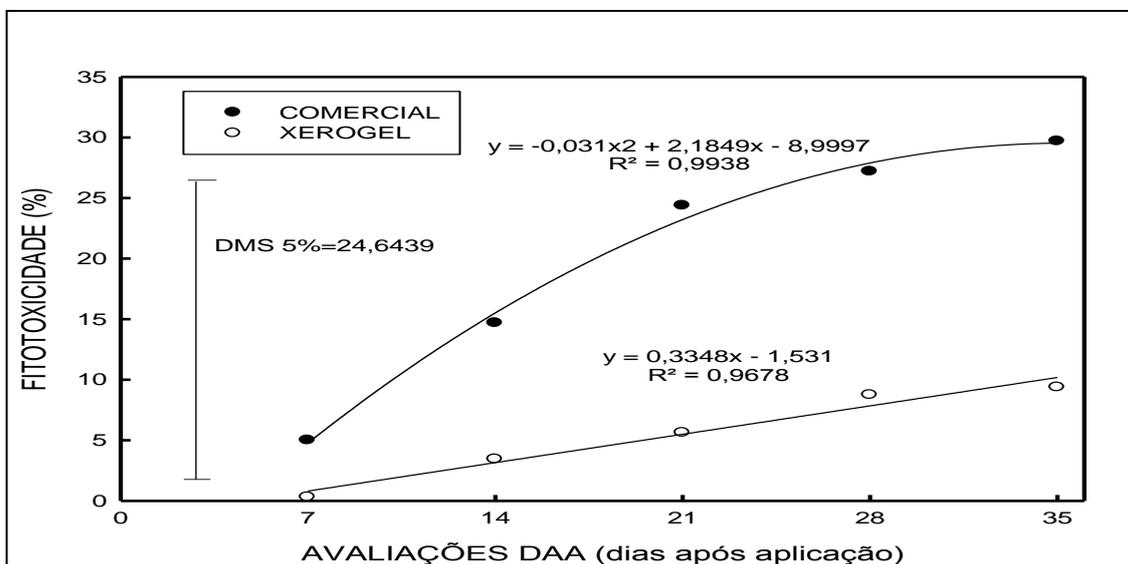


Figura 24 – Toxicidade de atrazina comercial e xerogel a plantas de aveia, em função dos dias de avaliações, na média das profundidades. C.V. 74.56.

As diferenças entre as formulações decresceram com o aumento da profundidade, mas estas diferiram estatisticamente somente nas profundidades de 2, 4 e 10 cm.

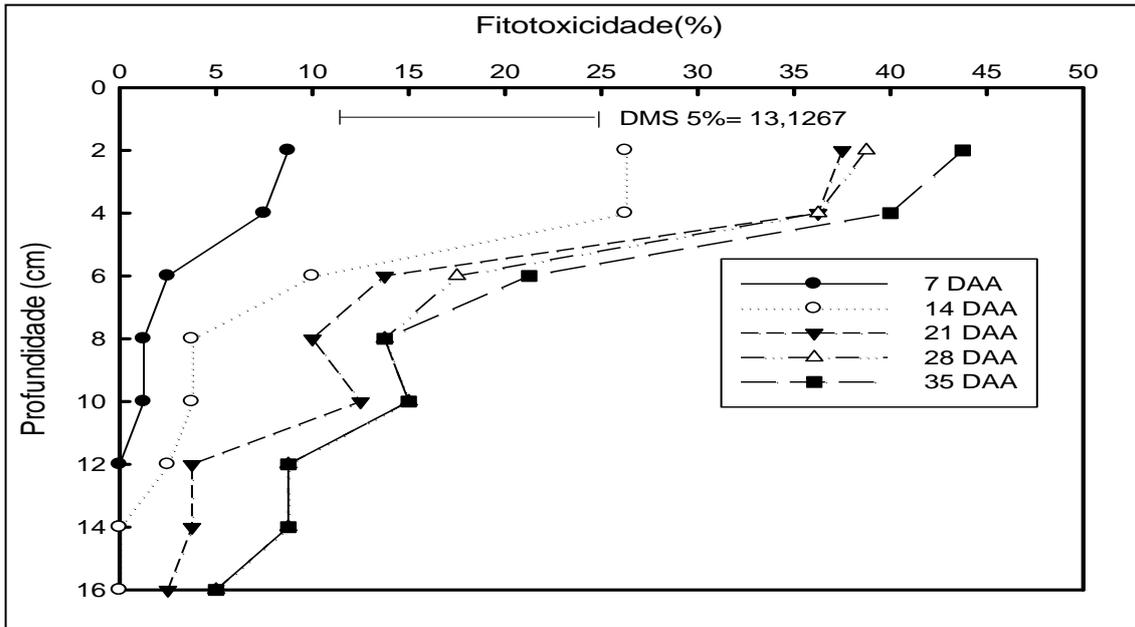


Figura 25 – Toxicidade de atrazina sobre a aveia em função dos dias de avaliação e da profundidade, na média das formulações comercial e xerogel.

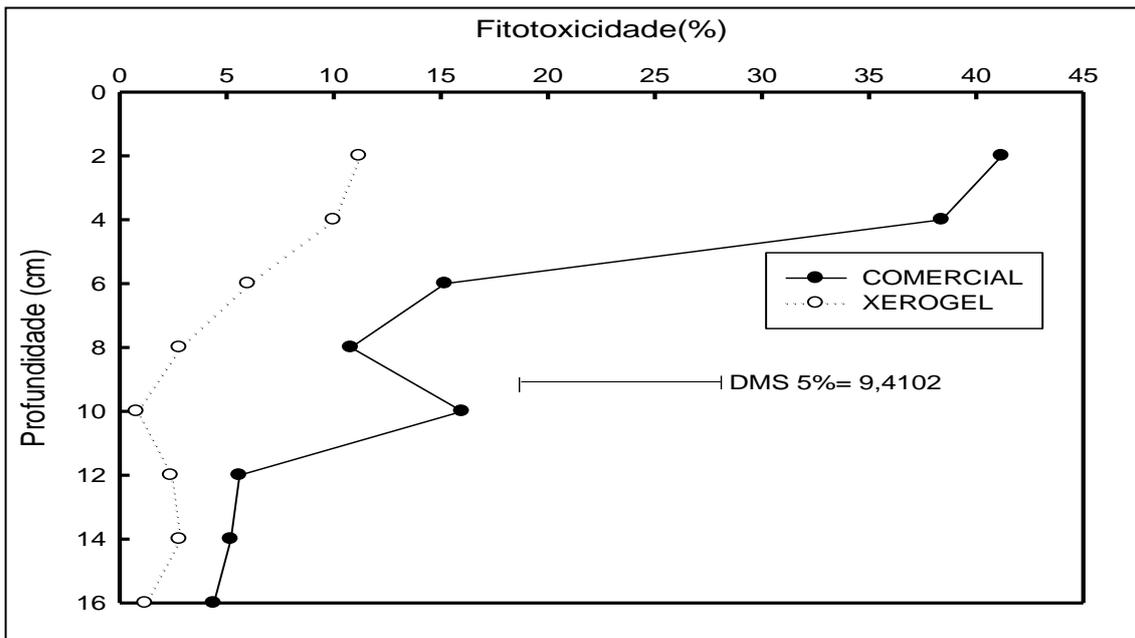


Figura 26 – Toxicidade de atrazina comercial e atrazina xerogel sobre a aveia em diferentes profundidades, em função da média dos períodos de avaliação. * Significativo a 0,10%.

5.4.3 Massas de planta verde e seca

A análise estatística das variáveis massa de planta verde e massa de planta seca, avaliadas a partir de amostras de plantas de aveia branca coletadas aos 35 DAS, não demonstrou diferença estatística dos fatores formulação e profundidade,

nem da interação entre eles (Figuras 27 e 28). Portanto, a sensibilidade destas variáveis para utilização em bioensaios para determinação de lixiviação de atrazina foi menor do que das variáveis estatura e fitotoxicidade.

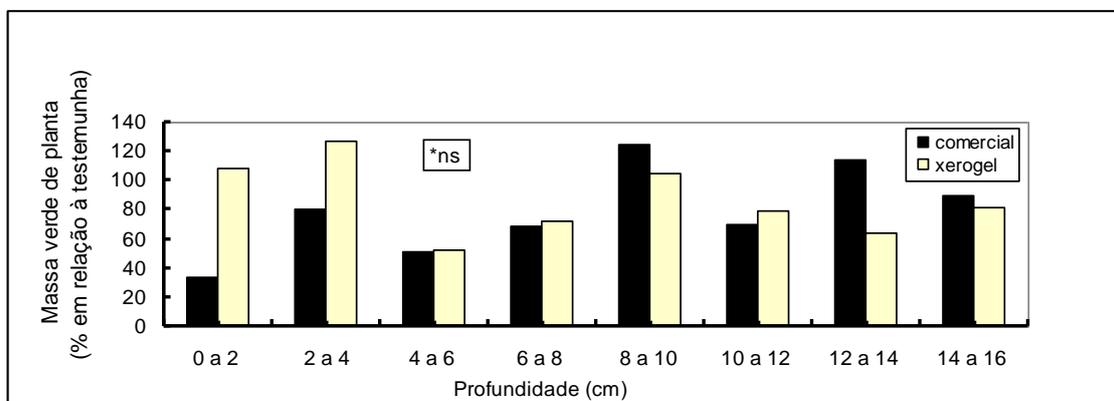


Figura 27 – Massa verde (% em relação à testemunha) da aveia, em função das duas fórmulas de atrazina, trinta e cinco dias após a semeadura (DAS), em amostra de solo coletada 25 dias após a aplicação dos tratamentos.

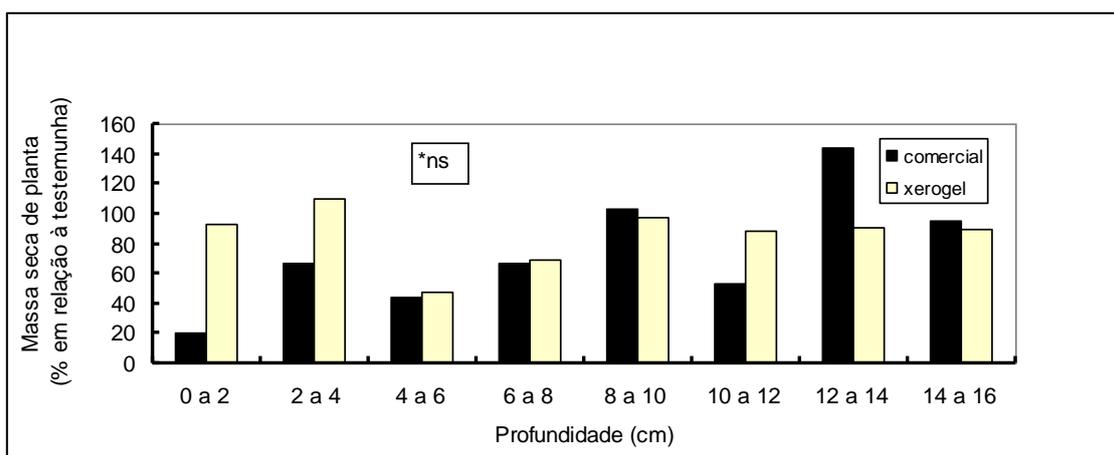


Figura 28 – Massa seca (% em relação à testemunha) da aveia, em função das duas fórmulas de atrazina, trinta e cinco dias após a semeadura (DAS), em amostra de solo coletada 25 dias após a aplicação dos tratamentos.

O bioensaio realizado com aveia para a avaliação da lixiviação de atrazina foi eficiente para detectar a presença do herbicida, já que as variáveis utilizadas (estatura e injúria) apontaram diferenças na quantidade de herbicida disponível para a absorção pelas plantas. A aveia também foi utilizada em estudo para avaliação da eficiência e lixiviação a campo e em laboratório dos herbicidas atrazina e simazina (STORK, 1998).

Analisando-se o conjunto de resultados do bioensaio, constatou-se que o herbicida atrazina apresentou maior concentração nas profundidades de 2 e 4 cm.

No entanto, constatou-se presença do herbicida até aproximadamente 14 cm de profundidade, com decréscimo da sua concentração com o aumento da profundidade do solo.

A maior fitotoxicidade de atrazina na formulação comercial, comparativamente à xerogel, especificamente aos 10 cm de profundidade, poderia ser atribuída no mínimo a três efeitos. Primeiramente, poderia estar associada ao fluxo preferencial superior na formulação comercial, resultante da maior disponibilidade de atrazina nas camadas superiores. Segundo, poderia estar relacionada à menor disponibilidade de nutrientes às plantas. Terceiro, pode ter ocorrido devido à maior compactação do solo provocada pelo método de coleta das amostras utilizado, sendo efeitos de ocorrência ao acaso, pois não haveria explicação razoável para diferenças entre formulações.

A hipótese de redução da disponibilidade de nutrientes na profundidade de 10 cm, os resultados da análise de solo realizada doze meses após, indicaram que, em duas das quatro amostras, os níveis de potássio no solo apresentaram-se mais baixos do que o recomendado, mas isso ocorreu tanto nas profundidades de 5 a 10 quanto de 10 a 15 cm, o que não permitiu confirmar a hipótese. Deve-se levar em consideração que as análises de solo não foram efetuadas nas mesmas amostras de solo em que o bioensaio havia sido realizado.

É importante salientar que o bioensaio é uma ferramenta que requer tempo na sua execução e que as respostas das plantas variam de acordo com a espécie e o produto utilizado.

5.4.4 Teores de atrazina extraíveis do solo

A primeira curva de calibração foi obtida a partir de 7 soluções de concentração conhecida no intervalo entre 50 e 350 µg/L de atrazina. A segunda curva de calibração foi obtida a partir de 5 soluções de concentrações conhecida no intervalo entre 250 e 4000 µg/L de atrazina. A relação entre as doses de atrazina e a área dos picos cromatográficos foi ajustada a um segmento linear, com R^2 de 0,99 (Figura 29 e 30).

Os resultados da análise estatística dos dados de quantificação de atrazina no solo demonstram a significância para os fatores formulação e profundidade, além da interação entre eles.

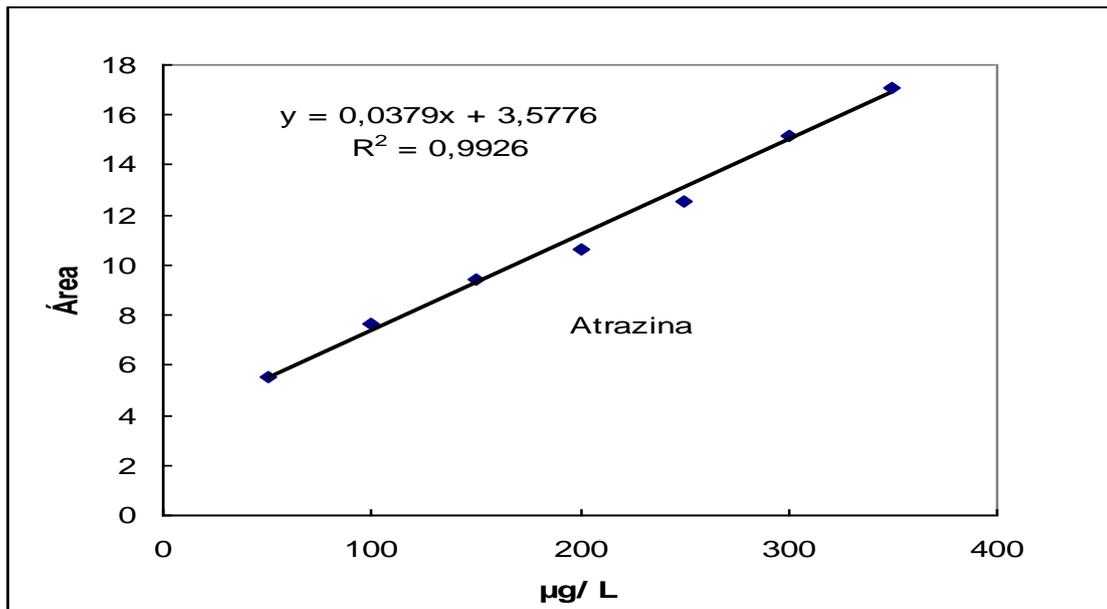


Figura 29. Curva de calibração obtida para o intervalo de concentração entre 0 e 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de atrazina.

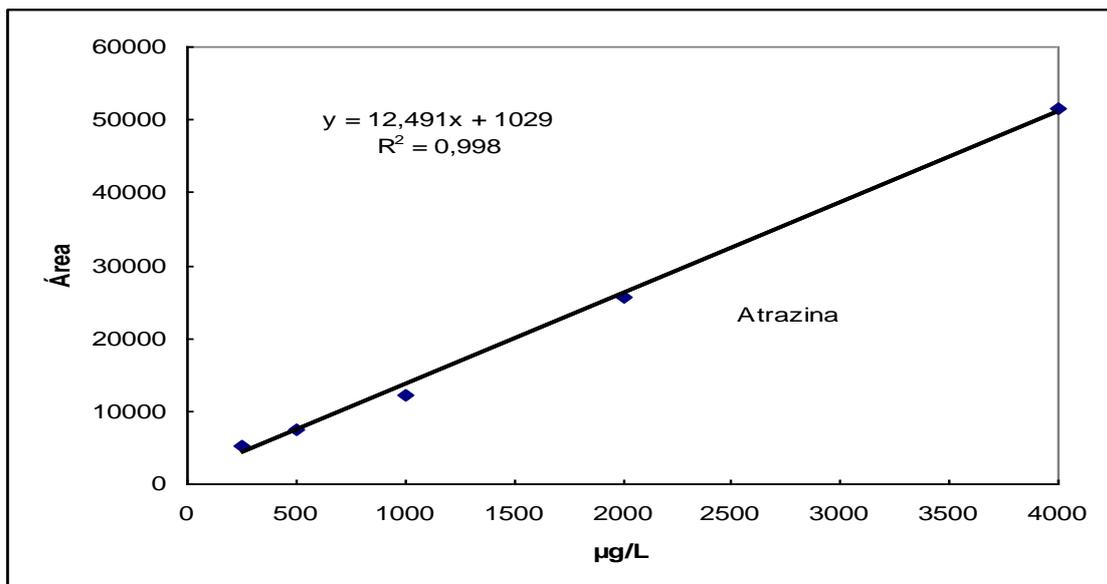


Figura 30. Curva de calibração obtida para o intervalo de concentração entre 250 e 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de atrazina.

Na profundidade entre 0 e 4 cm, a concentração de atrazina xerogel extraída foi de $0,563 \text{ mg kg}^{-1}$, com grande superioridade em relação à formulação comercial, que apresentou concentração de apenas $0,172 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 31). Na profundidade, entre 4 e 8 cm, a concentração de atrazina na formulação comercial foi de $0,0175 \text{ mg Kg}^{-1}$ de solo, enquanto que para a atrazina de formulação xerogel, a concentração foi de $0,00475 \text{ mg Kg}^{-1}$ de solo. Para a quarta profundidade avaliada, entre 8 e 12 cm, a concentração de atrazina de formulação comercial foi de $0,00275 \text{ mg Kg}^{-1}$ de solo e para a atrazina de formulação xerogel não detectou-se presença

do herbicida. Isto também ocorreu para as profundidades de 12 a 16 cm para ambas as formulações.

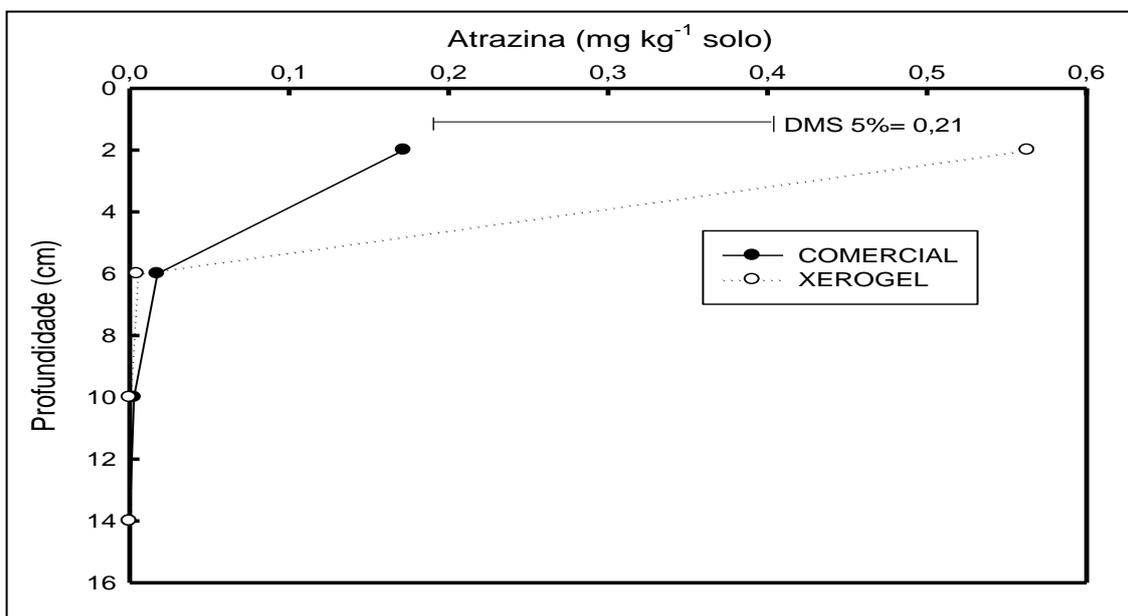


Figura 31. Concentração de atrazina dessorvida com metanol das amostras de solo, coletado aos 25 DAA.

A lixiviação de herbicidas é influenciada por vários fatores atuando em conjunto. Por vezes, está associada ao fluxo preferencial causado por fissuras no solo. São fatores determinantes no potencial de lixiviação de pesticidas no solo a solubilidade em água da molécula, textura e estrutura do solo e o índice pluviométrico do local (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Em experimento em Latossolo Vermelho-Amarelo, constatou-se lixiviação de aproximadamente 1 % do volume aplicado de 3000 g ha⁻¹ (LANGENBACH; SCHROLL; ZIMEHL, 2000). Contudo, solos com textura argilosa e teor de matéria orgânica mais elevada permitem maior adsorção, e conseqüentemente, redução do movimento do herbicida atrazina. Além disso, a permeabilidade do solo se correlaciona com a lixiviação (NEURATH et al., 2004). A condutividade foi dez vezes maior no plantio direto e sistema natural comparado ao sistema convencional e solo subsuperficial (CORREIA; LANGENBACH; CAMPOS, 2010). Para estes autores, a condição de fluxo contínuo faz com que a lixiviação em plantio direto seja maior comparada a sistema convencional.

A composição do solo em que foi conduzido o presente experimento (argila 55,7%, areia 3,0, silte 41,3% e matéria orgânica 49,59 gdm⁻³) desfavorecem o

processo de lixiviação da atrazina. A precipitação até o momento da coleta das amostras, aos 25 DAA, foi de 90 mm.

Na comparação entre as duas formulações de atrazina, constatam-se resultados contrastantes entre o bioensaio e a determinação de atrazina através de cromatografia gasosa. Na avaliação da disponibilidade de atrazina através de bioensaio, os resultados indicam maior concentração de atrazina comercial na superfície do solo, dos 2 e 4 cm. Comparando-se à atrazina xerogel, os resultados de análise cromatográfica apontam para uma maior concentração de xerogel na camada do solo de 0 a 4 cm, em comparação à atrazina comercial. Estes resultados indicam que, embora a formulação xerogel esteja presente em maior concentração na camada até 4 cm de profundidade, a mesma está disponível na solução do solo em concentração reduzida para absorção pelas plantas de aveia. Isto provavelmente está relacionado às características da formulação xerogel, que retêm a atrazina em uma matriz, determinando a sua liberação lenta para o solo, enquanto a disponibilização da atrazina comercial é mais rápida. Dessa forma, a atrazina comercial encontra-se mais sujeita aos processos de transporte e transformação no solo, havendo redução mais rápida da sua concentração no solo do que a atrazina xerogel, fato verificado na camada superficial, através da análise cromatográfica.

No trabalho de Kleinschmitt (2010) ocorreu decréscimo de 7% da quantidade de atrazina dessorvida, no perfil de 0 à 5 cm de profundidade, no período de 14 e 30 dias após a aplicação. Após a aplicação, a atrazina pode sofrer perdas por degradação fotoquímica, escoamento superficial e degradação microbiana, que é a principal forma de degradação de atrazina nos solos (KAUFMAN; KEARNEY, 1970). Quando um herbicida está fortemente sorvido ao solo ocorre baixa degradação, em consequência disso, impede-se a sua degradação pelo ataque dos microrganismos do solo (KLEINSCHMITT, 2010). De forma similar, poderia ocorrer menor degradação de atrazina quando ela está adsorvida à matriz de xerogel.

Em camadas mais profundas, entre 4 e 8 e entre 8 e 10 cm, poucas diferenças foram constatadas entre as formulações através da análise cromatográfica (Figura 31), embora tenha-se constatado maior inibição do desenvolvimento da aveia nestas profundidades na presença de atrazina comercial (Figura 23). Portanto, a hipótese de maior lixiviação de atrazina de formulação comercial, em comparação à xerogel, somente foi comprovada através da utilização do bioensaio com aveia.

A redução da lixiviação de atrazina é fato importante, considerando-se que a atrazina é um contaminante potencial da água, pois apresenta alto potencial de escoamento, elevada persistência nos solos, hidrólise lenta, solubilidade baixa a moderada em água, moderada adsorção à matéria orgânica e a argila (UETA; PEREIRA; SHUHAMA, 2004). Na Europa e Estados Unidos concentrações de 1,0 mg kg⁻¹ de atrazina na água são considerados acima do limite permitido (STRUTHERS; JAYACHANDRAN; MOORMAN, 1998).

6 CONCLUSÕES GERAIS

- As espécies utilizadas responderam às variáveis testadas diferenciando seu comportamento a partir das diferentes doses utilizadas.
- O rabanete e o tomate apresentaram maior sensibilidade nas diferentes doses e variáveis analisadas ao herbicida atrazina.
 - A aveia e o trigo, por apresentarem um nível intermediário de sensibilidade, podem ser utilizadas como bioindicadoras da presença do herbicida atrazina.
- A elevação das doses de atrazina resultou em incremento nos níveis de controle de *Brachiaria plantaginea*.
- A eficiência agrônômica das formulações de atrazina testadas apresentaram comportamentos distintos entre si, e dependem da época de avaliação.
- A formulação xerogel de atrazina proporcionou densidades de *B. plantaginea* inferiores às constatadas pelo uso da formulação comercial, nas avaliações efetuadas aos 28 e 35 dias após a aplicação.
- As diferentes doses e formulações empregadas não resultaram em diferenças de rendimento de grãos entre si e em relação à testemunha infestada e capinada.
- A disponibilidade de atrazina de formulação comercial foi incrementada pela chuva, enquanto que, a atrazina de formulação xerogel, devido a sua forma de aplicação, esteve disponível mais prontamente após a aplicação.
- As formulações de atrazina estiveram mais disponíveis até os 10 dias aplicação.
- A metodologia de bioensaios para avaliação da disponibilidade de atrazina é eficiente e permite diferenciar as formulações testadas.
- A disponibilidade de atrazina xerogel é superior à da comercial em dois períodos distintos: até 5 dias após a aplicação e também aos 35 dias após a aplicação do herbicida.
- A formulação xerogel tende a ser mais persistente em relação à formulação comercial.
- A concentração de atrazina é maior na superfície do solo (0 a 4 cm), comparada a profundidades de 4 a 16 cm, independente do método de detecção utilizado e da formulação utilizada.
- A quantificação da lixiviação de atrazina depende da formulação testada e do método de detecção utilizado.

- A bioquantificação da lixiviação de atrazina com plantas de aveia indicam maior disponibilidade da formulação comercial nas profundidades entre 0 e 10 cm, em comparação à formulação xerogel.
- As variáveis estatura e fitotoxicidade demonstraram ser mais adequadas para análise de lixiviação através de bioensaio com plantas, do que as variáveis massas de planta verde e seca.
- Na camada superficial do solo (0 a 4 cm) ocorreu maior concentração deste herbicida no tratamento com a formulação xerogel, em comparação à formulação comercial, resultado que contrasta com a análise realizada pelo bioensaio.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho permitiu confirmar características favoráveis do uso de espécies bioindicadoras para análise do comportamento de herbicidas no ambiente já apontadas na literatura. Comparativamente à utilização de técnicas mais sofisticadas para detecção de herbicidas, como a análise cromatográfica, o uso de bioensaios é considerado de baixo custo e de fácil manuseio, o que de fato foi confirmado no presente trabalho. Essa técnica é capaz de fornecer respostas eficientes, porém menos rápidas do que a técnica cromatográfica, pois há necessidade de conduzir-se e avaliar-se os bioensaios e de se obter a biodisponibilidade através da utilização de curvas de calibração. Outro aspecto positivo da utilização de bioensaios para detecção de herbicidas no solo é que as plantas utilizadas respondem aos níveis de herbicidas presentes na solução do solo, simulando uma condição mais próxima da situação real verificada a campo.

Alguns cuidados são necessários para a utilização de espécies bioindicadoras. Em primeiro lugar, a espécie a ser utilizada deve ter nível de sensibilidade ao herbicida adequada, ou seja, não pode ser nem excessivamente nem pouco sensível ao mesmo, para que não resulte em resultados equivocados. O “screening” realizado na presente dissertação identificou espécies com graus de sensibilidade variável à atrazina e permitiu selecionar a aveia como espécie indicadora. A aveia demonstrou desempenho adequado como bioindicadora, para determinar a persistência e lixiviação das formulações de atrazina utilizadas. Em segundo lugar, a forma de amostragem do solo contaminado na área experimental deve ser adequada. A técnica utilizada na presente dissertação, que empregou

tubos de PVC, provavelmente não atendeu a esta qualificação, pois causa a deformação da amostra de solo, com tendência à compactação de camadas em profundidades maiores, dificultando a definição do real posicionamento do herbicida no perfil e também podendo prejudicar o desenvolvimento adequado das plantas indicadoras implantadas nas amostras de solo. Em terceiro lugar, é importante a caracterização química das amostras de solo ao longo do perfil, para que se detecte níveis tóxicos de elementos ou baixa disponibilidade de nutrientes que possam afetar o desempenho das plantas bioindicadoras. Esses aspectos deverão ser aprimorados em trabalhos futuros.

As avaliações realizadas no presente trabalho destacam o resultado positivo obtido com a formulação xerogel de atrazina, comparativamente à formulação WG (comercial). A formulação xerogel resultou em bom controle das plantas daninhas, com sua intensificação por períodos de tempo mais longos, comparativamente à formulação WG; não interferiu negativamente na produtividade da cultura do milho; resultou em maior persistência do herbicida no solo e restringiu o transporte de atrazina a camadas mais superficiais do solo. A maior concentração de atrazina no perfil inicial do solo (0 a 4 cm de profundidade), proporcionado pela formulação xerogel, favorece o controle de plantas daninhas, ao mesmo tempo em que indica menor risco de lixiviação do produto. No entanto, o xerogel apresenta baixa solubilidade em água, o que limita a sua utilização pelos agricultores. Desta forma, novas alternativas de formulações com liberação controlada com características mais adequadas devem ser buscadas, bem como deve ser investigado seu desempenho agrônômico e comportamento no ambiente.

Ressalta-se que, no presente trabalho, a utilização de duas técnicas de detecção de atrazina no perfil do solo forneceu um conjunto de informações mais detalhado, que auxilia no entendimento do comportamento das formulações WG e xerogel no solo. Os métodos de detecção de atrazina utilizados (cromatografia e bioensaio) produziram informações aparentemente contraditórias, de grande valia pois, enquanto o primeiro demonstrou a presença em quantidade superior de atrazina provinda de xerogel na superfície do solo, o segundo detectou baixa disponibilidade para as plantas de atrazina fornecida por esta formulação, em comparação à formulação WG.

Considera-se, portanto, que formulações de liberação controlada de atrazina apresentam excelente potencial para uso na cultura do milho. Com boas

possibilidades de serem utilizadas pelos agricultores, pois podem estender o período de controle de plantas daninhas e reduzir a lixiviação de atrazina. O presente estudo foi conduzido em solo com elevado teor de argila. Seria importante que estudos comparativos entre formulações com liberação lenta e convencionais, semelhantes a este, fossem conduzidos em solos com menores teores de argila e matéria orgânica pois, provavelmente, os efeitos benéficos (maior controle em períodos tardios e menor lixiviação) apresentados pelas formulações de liberação lenta sejam maiores na condição de solo mais leve.

Finalmente, consideramos que mais estudos são necessários quanto à degradação destas formulações e dosagens a serem utilizadas e quantidade de atrazina que fica retida na matriz que proporciona a liberação controlada.

7 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.

AKELAH, A.; REHAB, A. EL-GAMAL. Preparation and applications of controlled release systems based on intercalated atrazine salt and polymeric atrazine salt onto montmorillonite clay. **Sciencedirect**, v. 28, p. 1123-1131, 2008.

ALADESNWA, R. D. Screenhouse evaluation of atrazine for soil residual activity on growth, development and nutritional quality of okra (*Abelmoschus esculentus* Moench) in southwestern Nigeria. **Science direct**, v. 24, p. 927-931, 2005.

ALFAYA, Antonio A. S. et al. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.5, pp. 835-841. 2002.

ANDRADES, T. O.; GANINI, R. N. Revolução verde e a apropriação capitalista. **Revista Centro de Ensino Superior de Juiz de Fora**, Juiz de Fora, v. 21, p. 43-56, 2007.

ARCHANGELO, E. R. et al. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos Brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p. 14-27, 2005.

ÁVILA, Letícia Gomes. **Xerogéis de mesotriona: síntese, caracterização e sorção em solo**. 2008. 62f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

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

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

BALBINOT JR, A.A.; MORAES, A. de; VEIGA, M. Integração lavoura-pecuária: intensificação de uso de áreas agrícolas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.6, p. 1925-1933, 2009.

____ Jr. A.; TREZZI, M. Ecofisiologia e manejo de plantas daninhas na cultura de milho. In: WORDELL FILHO, J.; ELIAS, H. **A cultura do milho em Santa Catarina**. Florianópolis: EPAGRI, p. 7-46, 2010.

BANKS, A. P.; ROBINSON, E. L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor, and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. **Weed science**, Champaign, v.34, n.3, p. 607 – 611, 1986.

BARBOSA, D. B. P. et al. Atrazina na formulação xerogel: análise da eficiência agrônômica em comparação com a formulação comercial. In: **Congresso Brasileiro de Plantas Daninhas**, 27., 2010, Ribeirão Preto. Anais .. p. 3456- 3460, 2010.

BARRET, M. R. The environmental impact of pesticide degradates in groundwater. In: MEYER, M. T.; THURMAN, E. M. **Herbicide metabolites in surface water and groundwater**. Washington: ACS Symposium Series, p. 200-250. 1996.

BLANCO, F. G.; BLANCO. H. G.; MACHADO, T. R. Persistência e lixiviação do herbicida simazina em solo barrento cultivado com milho. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 15, n. 2, p. 130-140, 1997.

BLANCO, F. M. G.; FRANCO, G. V.; RAMOS, Y. G. Persistencia dos herbicidas tembotrione, mesotrione, e atrazina aplicados na cultura do milho. In: **Congresso Brasileiro de Plantas Daninhas**, 27., 2010, Ribeirão Preto. Anais .. p. 1738 – 1742, 2010.

____, F. M. G.; VELINI, E. D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 693-700, 2005.

BONFLEUR, Eloana Janice. **Comportamento da associação entre os herbicidas glifosato e atrazina em um Latossolo vermelho-escuro do bioma cerrado brasileiro**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado Solos e Nutrição de plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

BÖTTCHER, H.; SLOWIK, P.; SUB, W. Sol – Gel carrier systems for controlled drug delivery. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 13, p. 277-281, 1998.

BOEV, VICTOR I.; SILVA, C. J. R.; GOMES, M. J. M. **Métodos químicos de síntese de pontos quânticos (QD) de Semicondutores**. In: SÁNCHEZ, J. T.; RODRÍGUEZ-COPPOLA, H. ARMELLES-REIG, R. Monoestruturas Semicondutoras – Fundamentos y Aplicaciones. Cap. 2. Técnicas de producción de Nanoestructuras Semicondutoras. Braga, p.180-194, 2003.

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

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.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; VICTORIA FILHO, R.; SILVA, C.B. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v.12, n.1, p.13-20, 1994.

_____, P. J. LÓPEZ-OVEJERO, R. F. Resistência das plantas daninhas a herbicidas: definições, bases e situações no Brasil e no mundo. In: Christoffoleti, p. j. **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas**. 3.ed. Piracicaba: hrac-br, p. 3-30, 2008.

CHUNG. S.; GU, R. R. Estimating time-variable transformation rate of atrazine in a reservoir. **Advances in Environmental Research**. New York, v.7, p. 933-947, 2003.

CORREIA, Fábio 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, 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 evolution of its efficacy**. 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Biologia e Biotecnologia) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

D'ANTONINO, L. et al. Meia-vida do ametryn em solos utilizados com pastagens. In: **Congresso Brasileiro de Plantas Daninhas**, 27., 2010, Ribeirão Preto. Anais .. p. 3319- 3323, 2010.

DAO, T. H. Subsurface mobility of metribuzin as affected by crop residue placement and tillage method. **Journal Environmental Quality**, v. 24, n. 6, p. 1193-1198, 1995.

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.

DUARTE, J. M. et al. Producción de maíz (*Zea mays* L.), soya (*Glycine max* L.) y caupi (*Vigna unguiculata*) sembrados en asociación con gramíneas en el trópico húmedo. **Pasturas Tropicales.**, v. 17, n. 2, p. 12-19, 1995.

EMBRAPA TRIGO, Principais herbicidas indicados para acultura de milho no sistema plantio direto e no preparo convencional do solo. Passo Fundo, v. 61, 2006. Disponível em :< http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do61_13.htm >. Acesso em: 04 nov. 2010.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**, Embrapa: Brasília, p.107-143, 2004.

FAO. Food and agriculture organization of the United Nations. Disponível em :< <http://www.fao.org/>>. Acesso em: 09 jan. 2011.

FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D. **Produção de milho**. Guaíba: Agropecuária, p. 360, 2000.

FERNÁNDEZ-PÉREZ et al. Bentonite and humic acid as modifying agentes in controlled release formulations of diuron and atrazine. **Journal Environmental Quality**, v. 29, p. 304-310, 2000.

FERNÁNDEZ-PÉREZ et al. Mobility of atrazine from alginate-bentonite controlled release formulations in layered soil. **Chemosphere**, v.43, p. 347-353, 2001.

___ et al. Mobility of atrazine from alginate-bentonite controlled release formulations in layered soil. **Chemosphere**, v.43, p. 347-353, 2001.

FRANCHINI, J. et al. Manejo do solo para redução das perdas de produtividade pela seca. Embrapa soja. Disponível em: < <http://bioinfo.cnpsa.embrapa.br/seca/index.php/manejo-do-solo>>. Acesso em: 11 jan, 2010.

FERRI, M. et al. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 30, n. 1, p.11-15, 2000.

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

_____, 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.

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

FRANS, R. et al. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N. D. **Research Methods in Weed Science**. Weed Science, Champaign, p. 29-46, 1986.

FUSCALDO, F.; BEDMAR, F.; MONTERUBBIANESI, G. Persistence of atrazine, metribuzin and simazine herbicides in two soils. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 11, p. 2037 – 2044, 1999.

GALON, L. et al. Avaliação do método químico de controle de papuã (*Brachiaria plantaginea*) sobre a produtividade do milho. **Pesquisa agropecuária tropical**, Goiânia, v.40, n.4, p. 414-421, 2010.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and sub-surface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Archives Environmental Contamination and toxicology**, v. 23, p. 240-245, 1992.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves, Embrapa, p. 57-87, 2004.

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

GUPTA, G.; BAUMMER III, J. Biodegradation of atrazine in soil using poultry litter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 45, p. 185 – 192, 1996.

HANG, S.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Vertical variation of atrazine mineralization capacity in soils. **Agriscientia**, Córdoba, v.24, n.2, p. 87-95, 2007.

HAYES, T. et al. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazina at low ecologically relevant doses. **PNAS**, Washington, n. 8, v. 99, p. 5476-5480, 2002.

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.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

JABLONOWSKI, N. D. et al. Persistence of ¹⁴C-labeled atrazine and its residues in a Field lysimeter soil after 22 years. **Environmental pollution**, v, 157, p. 2126-2131, 2009.

JAKELAITIS, A. et al. Manejo de plantas daninhas no consórcio de milho com capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 553-560, 2004.

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.

KAISER, D. R. et al. Lixiviação de nitrato em manejos do solo para a cultura do fumo. In: Reunião Brasileira de Manejo e Conservação de Solo e Água, 17., 2006, Aracaju, Anais., p. 5, 2006.

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

KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L.; OLIVEIRA, M. F. **Plantas Daninhas na cultura do milho**. Ministério da agricultura e pecuária e abastecimento. Circular Técnica 79, Sete Lagoas, p.8, 2006.

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.

_____, 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, desetilatrizina e hidroxiatrazina 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.

KOZLOWSKI, L. A.; KOEHLER, H. S.; PITELLI, R. A. Épocas e extensões do período de convivência das plantas daninhas interferindo na produtividade da cultura do milho (*Zea mays*). **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, n.3, p. 481-490, 2009.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R. ZIMEHL, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in a tropical oxisol. **Chemosphere**, v.40, p. 449-455, 2000.

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

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G. LIMA, J. M., LOPES, A. S.; ALVAREZ V, V. H. (Org.). **Tópicos especiais em ciência do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do solo. Viçosa, v. 3, p. 335-400, 2003.

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

LÓPEZ – OVEJERO et al. Seletividade de herbicidas para a cultura de milho (*Zea mays*) aplicados em diferentes estádios fenológicos da cultura. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 3, p. 413-419, 2003.

LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine retention by crop residues in reduced-tillage systems. **Weed science**, Champaign, v.2, p. 3003 -307, 1979.

MA, L.; SELIM, H. M. Atrazine retention and transport in soils. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v. 145, p. 129-173, 1996.

MAGALHAES, P. et al. **Fisiologia do milho**. Ministério da agricultura e pecuária e abastecimento. Circular Técnica 22, Sete Lagoas, p, 23, 2002.

MEROTTO JR, A. et al., Aumento da população de plantas e uso de herbicidas no controle de plantas daninhas em milho. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 15, n.2, p.141-151, 1997.

____, A. et al. Redução da interferência de *Brachiaria plantaginea* (link) Hitch. em milho através de canais e aplicação de herbicidas em diferentes épocas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 18, n.3, p. 471-477, 2000.

____, A. et al. Absorção e translocação de herbicidas nas plantas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves, Embrapa, p. 89-104, 2004.

MOURA, Aline Oliveira. Síntese e aplicação de magadiíta na liberação controlada de herbicidas. 2008. 126f. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

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.

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

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

NUNES, A. L. **Persistência e lixiviação dos herbicidas residuais s-metolachlor e imazaquin associados ao paraquat ou glyphosate**. 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

____, 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.

____, A. L.; VIDAL, R. A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.19, p. 19 - 28, 2009.

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.

PASSINI, Telma. **Competitividade e predição de perdas de rendimento da cultura de feijão quando em convivência com *Brachiaria plantaginea* (Link) Hitchc**. 2001. 146f. Tese (doutorado em agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2001.

PELAEZ, Victor. Monitoramento do mercado de agrotóxicos. **ANVISA e UTFPR. 2010**. Disponível em: <
http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/07ee7e0041d81501a0d9f5255d42da10/estudo_monitoramento.pdf?MOD=AJPERES >. Acesso em: 11 jan, 2010.

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.

PIMENTAL, D.; ROSIM, R. Degradação de ¹⁴C-atrazina em solo sob condições semi-controladas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.45, n.4, p. 849-856, 2000.

PITELLI, R. A. Interferência de plantas daninhas em culturas agrícolas. **Informativo Agropecuário**. v.11, n. 129, p.16-27, 1985.

____, R.A. et al. Efeito de período de controle de plantas daninhas na cultura de amendoim. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 20, n. 3, p. 389-397, 2002.

PRATA, F. et al. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian Oxisol. **Vadose Zone Journal**, Madison, v. 2, p. 728-738, 2003.

RADCLIFFE, D. E. et al. Effects of tillage practices on infiltration and soil strength of a Typic Hapludult soil after ten years. **Soil Science**, Madison, v.52, n.3, p. 798-804, 1998.

RADOSEVICH, M. et al. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.61, n.1, p. 297-302, 1995.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G. Behavior of pesticides in soils and water. **Institute of food and agricultural Sciences**, Florida, p.7, 2001.

RIZZARDI, M. A; KARAM, D.; CRUZ, M. B. Manejo e controle de plantas daninhas em milho e sorgo. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual e manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves, Embrapa, p. 571-594, 2004.

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/corngrows.html#vegetative> >. Acesso em: 09 nov. 2010.

SALES, João Luiz. **Determinação dos períodos de interferência e integração de práticas culturais com herbicidas no controle de plantas daninhas na cultura do milho (*Zea mays* L.)**. 1991 Piracicaba - SP. 151 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, ESALQ - USP, 1991.

SANTOS, D. M. M. **Revolução verde**. Disciplina de Fisiologia Vegetal, Unesp, Jaboticabal. 2006.

SCHEUNERT, I.; MANSOUR, M.; ANDEUX, F. Binding of organic pollutants to soil organic matter. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Oxfordshire, v.46, p. 189-199, 1992.

SCHOTTLER, S. P.; EISENREICH, S. J. Mass balance model to quantify atrazine sources, transformation rates, and trends in the Great Lakes. **Environmental Science & Technology**. Washington, v.31, p. 2616-2625, 1997.

SCHULZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens river, South Africa. **Chemosphere**, v.45, p. 543-551, 2001.

SENE, L. et al. New aspects on atrazine biodegradation. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v. 53, n2, p. 487-496, 2010.

SHANER, D. J.; HENRY, W. B. Fieldmistory and dissipation of atrazina and metolachlor in Colorado. **Journal of environmental quality**. Madison, v.36, 2007.

SILVA, A.; VIVAN, R.; OLIVEIRA Jr, R. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo integrado de plantas daninhas**. Viçosa: UFV. p, 155-209, 2007.

SOUZA NETO, J. M. **Formação de pastagens de *Brachiaria brizantha* cv, marandu com o milho como cultura acompanhante**, 1993. 58f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1993.

SOUZA, Josefina Aparecida. **Estudo da biodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em formulações de liberação controlada**. 1999 Campinas - SP, 99 p. Tese (doutorado em ciências) – Curso de Pós-Graduação em Química, Unicamp, 1999.

SPADOTTO, C. A. **Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. [online] Disponível em:< www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/>. Acessado em: 05 abri. 2009.

SPALDING, R.F. et al. Study of pesticide occurrence in two closely spaced lakes in northeastern Nebraska. *Journal Environmental Quality*. v. 23, n. 3, p. 571-578, 1994.

SPADER, V. e VIDAL, R.A. Interferência de *Brachiaria plantaginea* sobre características agronômicas, componentes do rendimento e produtividade de grãos de milho. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 18, p. 465-470, 2000

TRAPÊ, A. Z. **Uso de agrotóxicos e a saúde humana**. Workshop tomate na UNICAMP: Perspectivas e Pesquisas. Campinas, p. 2, 2003.

TESTA, V.; SILVESTRO, M.. Situação e perspectivas socioeconômicas para o milho. In: WORDELL FILHO, J.; ELIAS, H. **A cultura do milho em Santa Catarina**. Florianópolis: Epagri, p. 7-46. 2010.

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. Eficácia de controle de plantas daninhas e toxicidade ao milho da mistura de foramsulfuron e iodosulfuron isoladamente ou em associação com atrazine e/ou clorpirifós. **Planta Daninha**, Viçosa, v.23, n.4, p. 653-659, 2005.

UETA, J.; PEREIRA, N L.; SHUHAMA, I. k. **Biodegradação de herbicidas e biorremediação microrganismos degradadores do herbicida Atrazina.** CNPMA/ EMBRAPA, Jaguariúna, p, 10-13, 2004.

____, J.; PEREIRA, N.; SHUHAMA, I. Biodegradação de herbicidas e biorremediação microrganismos degradadores do herbicida Atrazina. **CNPMA/ EMBRAPA**, Jaguariúna, SP. 2004.

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

VIDAL, R. **Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas.** Porto Alegre: Pallotti, p. 165,1997.

____, R.; MERROTO Jr, Aldo. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas. In: VIDAL, R.A.; MEROTO JR., A. **Herbicidologia.** Porto Alegre: Evangraf, p. 138-148. 2001.

____, R. A. Nível crítico de dano de infestantes na cultura do milho. In: VIDAL, R.A.; PORTUGAL, J.; SKORA NETO, F. **Nível crítico de dano de infestantes em culturas anuais.** Porto Alegre: Evangraf., p. 39-44, 2010.

ZAGONEL, J.; VENÂNCIO, W.; KUNZ, R. Efeitos de métodos e épocas de controle das plantas daninhas na cultura do milho. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 18, p.143-150, 2000.

WANG, Fang et al. Effects of dimethyldiethoxysilane addition on the sol-gel processo of tetraethylorthosilicate. **Journal of Non-Crystalline Solids**,.p. 321-326, 2007.

APÊNDICES

Apêndice 1- Resumo da análise de variância da toxicidade as plantas do bioensaio, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Espécie	5	20520.58	0.00001*
Dose	4	52748.09	0.00001*
Época	3	7009.23	0.00001*
Espéc x Dose	20	2771.75	0.00001*
Espéc x Époc	15	2016.11	0.00001*
Dose x Époc	12	2052.50	0.00001*
Espéc x Dose x Époc	60	457.03	0.00001*
Resíduo	360	196.49	
Total	479		
Coeficiente de variação (%)		51.24	

Apêndice 2- Resumo da análise de variância da estatura as plantas do bioensaio, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Espécie	5	20742.24	0.00001*
Dose	4	47013.42	0.00001*
Época	4	4066.34	0.00025*
Espéc x Dose	20	3864.86	0.00001*
Espéc x Époc	20	1152.08	0.03015*
Dose x Époc	16	649.93	0.03015*
Espéc x Dose x Époc	80	934.28	0.02389*
Resíduo	450	677.98	
Total	599		
Coeficiente de variação (%)		38.85	

Apêndice 3- Resumo da análise de variância da matéria verde as plantas do bioensaio, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Espécie	5	16551.74	0.00001*
Dose	4	11540.98	0.00001*
Espéc x Dose	20	2313.67	0.00205*
Resíduo	90	927.68	
Total	119		
Coeficiente de variação (%)		68.17	

Apêndice 4- Resumo da análise de variância da matéria seca as plantas do bioensaio, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Espécie	5	10522.59	0.00001*
Dose	4	14919.27	0.00001*
Espéc x Dose	20	1745.11	0.00031*
Resíduo	90	575.97	
Total	119		
Coeficiente de variação (%)		56,42	

Apêndice 5- Resumo das análises de variância do controle total de plantas daninhas de atrazina comercial e atrazina, em função da fórmula, dose e período de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	288070.09	0.04661*
Resíduo (A)	3	27606.01	
Dose	5	1191120.44	0.00001*
Fór x Dose	5	133488.28	0.07873 ^{ns}
Resíduo (B)	30	60372.41	
Período	3	2956642.25	0.00001*
For x Perío	3	68405.74	0.06952 ^{ns}
Dose x Perío	15	26679.31	0.52236 ^{ns}
Fór x Dose x Perío	15	20426.38	0.76001 ^{ns}
Resíduo (C)	108	28357.38	
Total	191		
Coeficiente de variação (A) %		8.13 %	
Coeficiente de variação (B)%		29.46 %	
Coeficiente de variação (C) %		40.38 %	

Apêndice 6 - Resumo das análises de variância da avaliação visual do controle *Brachiaria plantaginea*, em função do período avaliação, formulações e das diferentes doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	52.08	0.04685*
Resíduo (A)	3	93.05	
Dose	5	30181.77	0.00001*
Fór x Dose	5	32.39	0.92378 ^{ns}
Resíduo (B)	30	118.88	
Período	3	253.47	0.00002*
For x Perío	3	305.55	0.00001 ^{ns}
Dose x Perío	15	41.90	0.031446 ^{ns}
Fór x Dose x Perío	15	33.36	0.11564 ^{ns}
Resíduo (C)	108	22.16	
Total	191		
Coeficiente de variação (A) %		3.20	
Coeficiente de variação (B)%		8.87	
Coeficiente de variação (C) %		7.66	

Apêndice 7- Resumo das análises de variância da matéria verde de *B. plantaginea* em função da fórmula e dose de atrazina utilizada. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	22950.54	0.28666 ^{ns}
Resíduo (A)	3	13718.60	
Dose	6	221995.05	0.00001*
Fór x Dose	6	13242.65	0.55815 ^{ns}
Resíduo (B)	36	16020.17	
Total	55		
Coeficiente de variação (A) %		12.27	
Coeficiente de variação (B)%		35.09	

Apêndice 8- Resumo das análises de variância da matéria seca de *B. plantaginea* em função da fórmula e dose de atrazina utilizada. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	1084.80	0.27901 ^{ns}
Resíduo (A)	3	623.73	
Dose	6	4303.40	0.00001*
Fór x Dose	6	77.15	0.93373 ^{ns}
Resíduo (B)	36	304.40	
Total	55		
Coeficiente de variação (A) %		29.70	
Coeficiente de variação (B)%		50.83	

Apêndice 9- Resumo das análises de variância da estatura das plantas de milho, em função da fórmula e das doses de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	0.01	0.14372 ^{ns}
Resíduo (A)	3	0.00	
Dose	5	0.01	0.00678*
Fór x Dose	5	0.00	0.80465 ^{ns}
Resíduo (B)	30	0.00	
Total	47		
Coeficiente de variação (A) %		1.21	
Coeficiente de variação (B)%		2.70	

Apêndice 10- Resumo da análise de variância do rendimento de grãos de milho, em função das fórmulas utilizadas e da dose de atrazina. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	384742.77	0.65024 ^{ns}
Resíduo (A)	3	1527987.79	
Dose	7	1656730.76	0.57551 ^{ns}
Fór x Dose	7	2359208.10	0.339555 ^{ns}
Resíduo (B)	42	2015066.92	
Total	63		
Coeficiente de variação (A) %		4.40	
Coeficiente de variação (B)%		14.30	

Apêndice 11- Resumo das análises de variância da persistência de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável fitotoxicidade de plantas de aveia, em função da fórmula, coleta e período de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	75.00	0.56441*
Coleta	5	16599.11	0.00001*
Período	3	33428.86	0.00001*
Fór x Colet	5	1101.95	0.00045*
Fór x Perío	3	134.80	0.60583 ^{ns}
Colet x Perío	15	1815.45	0.00001*
Fór x Colet x Perío	15	478.11	0.00865*
Resíduo	144	216.73	
Total	191		
Coeficiente de variação (%)		32,62	

Apêndice 12- Resumo das análises de variância da persistência de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável estatura de plantas de aveia, em função da fórmula, coleta e período de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	248.86	0.10223 ^{ns}
Coleta	5	6428.96	0.00001*
Período	5	28713.65	0.00001*
Fór x Colet	5	1067.60	0.00001*
Fór x Perío	5	340.28	0.00415*
Colet x Perío	25	1136.19	0.00001*
Fór x Colet x Perío	25	245.04	0.00024*
Resíduo	216	94.61	
Total	287		
Coeficiente de variação (%)		14,67	

Apêndice 13- Resumo das análises de variância da persistência de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável massa verde de plantas de aveia, em função da fórmula, período. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	71.71	0.56169 ^{ns}
Período	5	8886.68	0.00001*
Fór x Perío	5	280.05	0.25147 ^{ns}
Resíduo	36	201.87	
Total	47		
Coeficiente de variação (%)		40,90	

Apêndice 14- Resumo das análises de variância da persistência de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável massa seca de plantas de aveia, em função da fórmula, período. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	1597.59	0.04120*
Período	5	3083.17	0.00008*
Fór x Perío	5	402.96	0.37607 ^{ns}
Resíduo	36	365.32	
Total	47		
Coeficiente de variação (%)		54,46	

Apêndice 15- Resumo das análises de variância da lixiviação de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável estatura de plantas de aveia, em função da fórmula, profundidade e período de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	12886.95	0.11128 ^{ns}
Resíduo (A)	3	2590.82	
Profundidade	7	5320.76	0.15436 ^{ns}
Fór x Profun	7	4350.56	0.26017 ^{ns}
Resíduo (B)	42	3272.82	
Período	4	1606.09	0.00002*
Fór x Perío	4	319.14	0.12606 ^{ns}
Profun x Perío	28	765.53	0.00001*
Fór x Profun x Perío	28	287.24	0.02912*
Resíduo (C)	192	175.67	
Total	319		
Coeficiente de variação (A) %		9.285	
Coeficiente de variação (B) %		29.516	
Coeficiente de variação (C) %		15.29	

Apêndice 16. Valores dos parâmetros da equação utilizada pra determinar a estatura das plantas de aveia, em função das formulações utilizadas e do período de avaliação após o transplante (DAT).

Herbicidas	Período de avaliação	Parâmetros da equação ^a			R ²
		a	b	c	
Atrazina comercial	7 DAA	0,328	86,47*	—	0,02
Atrazina xerogel		0,058	-1,477	83,59**	0,43
Atrazina comercial	14 DAA	4,309	41,67*	—	0,46
Atrazina xerogel		-0,651	101,75*	—	0,17
Atrazina comercial	21 DAA	4,282	42,88*	—	0,74
Atrazina xerogel		0,929	85,23*	—	0,34
Atrazina comercial	28 DAA	5,948	20,18*	—	0,87
Atrazina xerogel		0,725	83,91*	—	0,09
Atrazina comercial	35 DAA	5,75	84,38*	—	0,07
Atrazina xerogel					

^aEquação de regressão do tipo linear [$Y = aX + b$], onde 'Y' e 'X' são as variáveis e 'a' e 'b' são os parâmetros da equação.

^aEquação de regressão do tipo polinomial quadrática [$Y = aX^2 + bX + c$], onde 'Y' e 'X' são as variáveis e 'a', 'b' e 'c' são os parâmetros da equação.

Apêndice 17- Resumo das análises de variância da lixiviação de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável fitotoxicidade de plantas de aveia, em função da fórmula, profundidade e período de avaliação. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	17257.81	0.07412 ^{ns}
Resíduo (A)	3	2408.64	
Profundidade	7	5001.38	0.00045*
Fór x Profun	7	1791.38	0.10370 ^{ns}
Resíduo (B)	42	971.86	
Período	4	3099.53	0.00001*
Fór x Perío	4	696.09	0.00006*
Profun x Perío	28	172.03	0.00754*
Fór x Profun x Perío	28	65.37	0.85526 ^{ns}
Resíduo (C)	192	91.71	
Total	319		
Coeficiente de variação (A) %		60.41	
Coeficiente de variação (B) %		108.54	
Coeficiente de variação (C) %		74.56	

Apêndice 18. Valores dos parâmetros da equação utilizada pra determinar a toxicidade das plantas de aveia, em função dos dias de avaliação e da profundidade, na média das formulações comercial e xerogel.

Parâmetros da equação ^a			
Período de avaliação	a	b	R ²
7 DAA	-0,6324	8,3482	0,7837
14 DAA	-2,0089	27,143	0,7926
21 DAA	-2,3735	39,33	0,8368
28 DAA	-2,7604	44,375	0,85
35 DAA	-2,5893	38,304	0,8045

^aEquação de regressão do tipo linear [$Y = aX + b$], onde 'Y' e 'X' são as variáveis e 'a' e 'b' são os parâmetros da equação.

Apêndice 19. Valores dos parâmetros da equação utilizada pra determinar a toxicidade das plantas de aveia, em função da média dos períodos em diferentes profundidades na média dos períodos de avaliação.

Parâmetros da equação ^a				
Herbicidas	a	b	c	R ²
Atrazina comercial	0,2476	-7,119	55,914**	0,89
Atrazina xerogel	0,707	11,014	—	0,93

^aEquação de regressão do tipo linear [$Y = aX + b$], onde 'Y' e 'X' são as variáveis e 'a' e 'b' são os parâmetros da equação.

^{**}Equação de regressão do tipo polinomial quadrática [$Y = aX^2 + bX + c$], onde 'Y' e 'X' são as variáveis e 'a', 'b' e 'c' são os parâmetros da equação.

Apêndice 20- Resumo das análises de variância da lixiviação de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável massa verde de plantas de aveia, em função da fórmula, profundidade. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	869.58	0.67236 ^{ns}
Resíduo (A)	3	4015.48	
Profundidade	7	3240.41	0.32619 ^{ns}
Fór x Profun	7	3038.10	0.36856 ^{ns}
Resíduo (B)	42	2711.37	
Total	63		
Coefficiente de variação (A) %		27,09	
Coefficiente de variação (B) %		62,98	

Apêndice 21- Resumo das análises de variância da lixiviação de atrazina comercial e atrazina xerogel para a variável massa seca de plantas de aveia, em função da fórmula, profundidade. UTFPR, Campus Pato Branco, 2010.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	1	2047.33	0.16874 ^{ns}
Resíduo (A)	3	629.59	
Profundidade	7	4482.78	0.12220 ^{ns}
Fór x Profun	7	2870.08	0.36703 ^{ns}
Resíduo (B)	42	2555.54	
Total	63		
Coeficiente de variação (A) %		11,06	
Coeficiente de variação (B) %		63,07	

Apêndice 22- Resumo da análise de variância das análises cromatográficas da atrazina.

Causas de variação	G.L	QM	Prob. > F
Fórmula	2	0.08	0.00942*
Profundidade	3	0.17	0.00009*
Fórmul x Profund	6	0.08	0.00079*
Resíduo	33	0.01	
Total	47		
Coeficiente de variação (%)		196.18	

Apêndice 23- Imagem do resultado de cromatograma.

