

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA TEBUTHIURON  
EM SOLO DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO  
“LISÍMETRO DE DRENAGEM MODIFICADO”**

**EVANDRO LUIZ CORRÊA DE SOUZA**

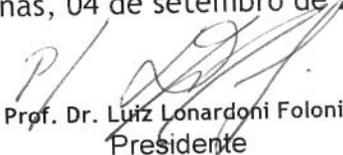
CAMPINAS-SP  
FEVEREIRO DE 2007



## PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por **Evandro Luiz Corrêa de Souza**, aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de fevereiro de 2007.

Campinas, 04 de setembro de 2007.

  
Prof. Dr. Luiz Lonardoní Foloni  
Presidente

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA TEBUTHIURON  
EM SOLO DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO  
“LISÍMETRO DE DRENAGEM MODIFICADO”**

*Dissertação de Mestrado submetida à  
banca examinadora para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Agrícola  
na área de concentração em Água e  
Solo.*

**EVANDRO LUIZ CORRÊA DE SOUZA**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Lonardoní Foloni**

CAMPINAS-SP  
FEVEREIRO DE 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

So89c Souza, Evandro Luiz Corrêa de  
Comportamento do herbicida tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando “lisímetro de drenagem modificado” / Evandro Luiz Corrêa de Souza. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Luiz Lonardoní Foloni.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Herbicidas. 2. Cana-de-açúcar. 3. Lixiviação. 4. Lisímetro. I. Foloni, Luiz Lonardoní. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

Título em Inglês: Tebuthiuron herbicide behavior in sugar cane soil using “modified drainage lysimeter”.

Palavras-chave em Inglês: Sugar cane, Tebuthiuron, Drainage lysimeter, Leaching.

Área de concentração: Água e solo

Titulação: Mestre em Engenharia Agrícola.

Banca examinadora: João Batista Cason e José Teixeira Filho.

Data da defesa: 23/02/2007.

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Agrícola

## DEDICATÓRIA

*DEDICO ESTE TRABALHO A MINHA FAMÍLIA, EM ESPECIAL  
AOS MEUS PAIS, POR SEMPRE ESTAREM AO MEU LADO  
EM TODOS OS MOMENTOS DE MINHA VIDA.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Dr. Luiz Lonardon Foloni pela orientação, apoio e amizade.

Ao Professor Dr. José Teixeira Filho pelos ensinamentos recebidos em conversas informais.

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Espíndola pela classificação do perfil do solo no lisímetro de drenagem modificado.

Aos funcionários do Departamento de Água e Solo da FEAGRI, pela colaboração e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudo durante os dois anos de mestrado.

A Dow AgroSciences pela realização das análises das amostras.

Aos colegas de pós-graduação pela ajuda e amizade de sempre.

A todas as pessoas que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE GRÁFICOS.....	vi
LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE QUADROS .....	vii
ANEXO .....	vii
RESUMO .....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 HIPÓTESE.....	4
3 OBJETIVOS.....	5
3.1 Geral: .....	5
3.2 Específicos:.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1 A cultura da cana-de-açúcar. ....	6
4.1.1 Plantio da cana-de-açúcar.....	6
4.1.2 Panorama da cultura no Brasil.....	7
4.2 Matocompetição na cultura da cana-de-açúcar. ....	11
4.3 Uso de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar.....	14
5 COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO AMBIENTE.....	17
5.1 Propriedades físico-químicas dos herbicidas.....	18
5.1.1 Pressão de vapor (pv) .....	18
5.1.2 Solubilidade em água (sw) .....	18
5.1.3 Coeficiente de partição octanol-água (kow).....	19
5.1.4 Logaritmo do inverso da dissociação do ácido (pKa) .....	19
5.1.5 Coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (Koc).....	20
5.1.6 Meia-vida no solo (T <sup>1/2</sup> ).....	20
5.2 Propriedades físico-químicas do solo.....	21
5.3 Processos de interação entre herbicida e solo.....	21
5.3.1 Retenção .....	22
5.3.2 Transformação.....	23
5.3.3 Transporte.....	24
6 HERBICIDA TEBUTHIURON.....	26
6.1 Descrição do produto.....	26
6.2 Características físico-químicas.....	26
6.3 Modo de ação .....	27
6.4 Comportamento no Solo.....	29

6.4.1	Critérios e modelos teóricos .....	29
6.4.2	Pesquisas em laboratório e em campo.....	32
7	MATERIAL E MÉTODOS .....	36
7.1	Caracterização da área experimental.....	36
7.1.1	Caracterização do solo.....	36
7.1.1.1	Perfil .....	36
7.1.1.2	Propriedades físico-químicas.....	36
7.1.2	“Lisímetro de Drenagem Modificado” .....	36
7.1.3	Data de plantio e cultivar de cana-de-açúcar utilizada.....	38
7.1.4	Dose do herbicida utilizada, data e forma de aplicação .....	38
7.1.5	Coletas de amostras nas profundidades pré-determinadas .....	40
7.1.6	Instalação de Sistema de Irrigação .....	41
7.1.7	Análise de Resíduo do Tebuthiuron .....	41
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
8.1	Caracterização do solo.....	43
8.1.1	Perfil .....	43
8.1.2	Propriedades físico-químicas.....	44
8.2	Sistemática de coleta das amostras.....	45
8.3	Precipitação e volumes de água encontrados nas amostras.....	46
8.4	Análise cromatográfica das amostras coletadas .....	47
8.5	Comportamento do herbicida tebuthiuron.....	48
9	CONCLUSÕES.....	52
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Municípios do estado de São Paulo produtores de cana-de-açúcar.....	08
Figura 02 – Localização das áreas de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.....	08
Figura 03 – Evolução da produção da cana-de-açúcar no Brasil.....	09
Figura 04 – Evolução da produtividade da cana-de-açúcar no Brasil.....	09
Figura 05 – Cana-de-açúcar como forma de energia.....	10
Figura 06 – Mercado brasileiro por segmento em 2004.....	16
Figura 07 – Evolução do mercado de herbicidas.....	16
Figura 08 – Interação de moléculas orgânicas no ambiente.....	17
Figura 09 – Destino ambiental dos agroquímicos no Solo.....	22
Figura 10 – Representação da fase clara da fotossíntese.....	27
Figura 11 – Lisímetro montado no campo experimental da FEAGRI (fevereiro 2006).....	39
Figura 12 – Lisímetro montado no campo experimental da FEAGRI (janeiro 2007).....	39
Figura 13 – Plantio da cana-de-açúcar.....	40
Figura 14 – Coleta das amostras.....	40
Figura 15 – Detalhe do sistema de irrigação implantado no lisímetro.....	42
Figura 16 – Detalhe do sistema de irrigação implantado no lisímetro.....	42
Figura 17 – Caracterização do perfil do solo da área em estudo.....	43
Figura 18 – Definição dos horizontes.....	43
Figura 19 – Precipitações pluviométricas – ano 2006.....	45

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Conc. (mg/kg) x Tempo (dias).....	48
Gráfico 2 – Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Massa (g) x Tempo (dias).....	49
Gráfico 3 – Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Massa (g) x volume de água (ml) acumulado.....	49
Gráfico 4 – Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Percentual total da massa coletada x volume de água acumulado das amostras.....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. PAI, PTPI e PCPI para cultura da cana-de-açúcar, na região Centro-Sul.....	13
--	----

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Grau de volatilidade dos herbicidas.....	18
Quadro 2 – Características físico-químicas do herbicida tebuthiuron a 25° C.....	27
Quadro 3 – Descrição dos horizontes, % de areia, silte e argila e classificação textural característicos do perfil do solo.....	44
Quadro 4 – Descrição da microporosidade, macroporosidade, porosidade total e densidade do perfil do solo.....	44
Quadro 5 – Descrição das características químicas do perfil do solo .....	44
Quadro 6 – Apresentação dos volumes das chuvas ocorridas, das datas de coleta e dos volumes obtidos nas amostras.....	46
Quadro 7 – Apresentação da concentração (mg/kg), da massa (g) e da porcentagem (%) do tebuthiuron encontrados nas amostras.....	47

## ANEXO

Anexo 1 – Descrição da metodologia para análise do tebuthiuron em água pela Dow AgroSciences.....	65
---	----

## RESUMO

O tebuthiuron é um dos herbicidas mais usados no plantio de cana-de-açúcar, no Estado de São Paulo. Estudos têm sido realizados para determinar o índice de lixiviação do tebuthiuron e para monitorar sua presença nos mananciais de águas superficiais e subterrâneas, ainda sem uma conclusão definitiva sobre a questão. Com o objetivo de avaliar, em condições de campo, a movimentação vertical do herbicida Tebuthiuron em Latossolo Vermelho Distroférico típico, de textura argilosa, característico da cultura da cana-de-açúcar no estado de São Paulo, testou-se a hipótese de que uso do herbicida tebuthiuron, em ambiente controlado, é adsorvido à argila e aos solos com elevado teor de matéria orgânica, apresentando baixa mobilidade vertical e pequeno potencial de contaminação de águas subterrâneas. O trabalho foi conduzido no Campo Experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, utilizando-se lisímetro de drenagem modificado de 2 m de diâmetro e 3 m de profundidade, com 10 pontos verticais, através dos quais foram coletadas amostras de água da chuva. As 6 primeiras amostras foram coletadas 1 dia após as chuvas, no período de março a julho de 2006 e as 3 últimas, no mês de agosto, após irrigação da área por aspersão, simulando as chuvas de janeiro do mesmo ano. As amostras foram submetidas à Análise Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência. Os dados encontrados, correlacionados e avaliados indicaram uma presença decrescente do herbicida nas amostras coletadas ao longo do tempo - de março a agosto de 2006: amostra 1 - 0,020 g i.a. (5,3 %); 2 - 0,016 g i.a. (4,3 %); 3 - 0,015 g i.a. (4,0 %); 4 - 0,014 g i.a. (3,7 %); 5 - 0,014 g i.a. (3,7 %); 6 - 0,007 g i.a. (1,9 %); 7 - 0,002 g i.a. (0,5 %); 8 - 0,001 g i.a. (0,3 %) do total aplicado na área do lisímetro (0,3768 g i.a.), confirmando a hipótese de baixa mobilidade vertical do tebuthiuron em Latossolo Vermelho Distroférico típico, de textura argilosa, numa curva decrescente ao longo do tempo e indicando, para este solo, pequeno potencial de contaminação das águas subterrâneas.

*Palavras chave:* cana-de-açúcar, tebuthiuron, lisímetro de drenagem, lixiviação.

## ABSTRACT

Tebuthiuron is one of the most used herbicides in sugar cane, in São Paulo State. Studies have been carried through to determine the tebuthiuron leaching index and to monitor its presence in superficial and groundwater sources, without still a definitive conclusion. With the objective to evaluate, in field conditions, the vertical movement of the herbicide Tebuthiuron in Clayey Distroferric Red Soil, sugar cane crop characteristic in São Paulo State, tested the hypothesis that the use of the herbicide tebuthiuron, in controlled environment, is adsorbed to the clayey and high organic matter soils, showing low vertical mobility and small potential of groundwater contamination. The work was conducted in the Experimental Field College of Agricultural Engineering - UNICAMP, using a modified drainage lysimeter with 2 meters of diameter and 3 meters of depth, with 10 vertical points through which were collected water samples of rain. The 6 first samples had been collected 1 day after rains, from March to July - 2006 and the 4 last ones, in the August month, after irrigation area for aspersion, simulating rains of January in same year. The samples was submitted by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The found, correlated and evaluated data had indicated a decreasing presence of the herbicide in samples collected to long of time – March to August of 2006: sample 1 - 0,020 g i.a. (5,3 %); 2 – 0,016 g i.a. (4,3 %); 3 - 0,015 g i.a. (4,0 %); 4 - 0,014 g i.a. (3,7 %); 5 - 0,014 g i.a. (3,7 %); 6 - 0,007 g i.a. (1,9 %); 7 - 0,002 g i.a. (0,5 %); 8 - 0,001 g i.a. (0,3 %) - total applied in lysimeter area (0,3768 g i.a.), confirming the hypothesis a low vertical mobility of tebuthiuron in Clayey Distroferric Red Soil, clayey texture, in one decreasing curve to the long of time and indicating, for this soil, small potential of contamination of groundwater.

Key words: sugar cane, tebuthiuron, drainage lysimeter, leaching

## 1 INTRODUÇÃO

A história da agricultura praticamente tem a mesma história da humanidade. Na busca de alimento para a sua subsistência, o homem deixou de ser nômade para se fixar em um determinado local, passando aí, a cultivar algumas espécies das quais se utilizava na sua alimentação.

Dos registros históricos, provavelmente, a bíblia seja um dos documentos mais antigos e mais divulgados até a atualidade que se refere à prática agrícola como uma atividade diária e nas parábolas ali registradas já são feitas referências às plantas daninhas e à necessidade do homem “separar o joio (*Lolium multiflorum*) do trigo (*Triticum aestivum* L)”.

A história mostra ainda que para o cultivo de uma área, notadamente nos países de clima temperado, era necessário o revolvimento da leiva para preparar uma boa “cama” para a semente. Registros históricos mostram que o arado foi inventado pelos chineses, no século V a.C., representando um grande avanço do cultivo da terra.

A primeira grande revolução na agricultura ocorreu no início do século XX com a invenção do trator movido a motor de combustão interna, por Ford. A segunda grande revolução foi propiciada no final da década de 30 pelos conhecimentos genéticos com a introdução do milho híbrido. A terceira teve início no final da segunda guerra mundial com a invenção do primeiro herbicida orgânico sintetizado pelo homem: o 2,4-D. A partir daí, iniciou-se a introdução de uma série de novos produtos que continuam até hoje.

O uso intensivo de produtos químicos na agricultura foi largamente difundido e preconizado por Norman Borlaug (Prêmio Nobel da Paz de 1970) com a pregação da chamada “Revolução Verde”, contradizendo o fim apocalíptico pregado por Malthus a cerca de 200 anos atrás, que haveria falta de alimentos num mundo em que enquanto a raça humana crescia em progressão geométrica, a produção de alimentos crescia em progressão aritmética. No final do século XX, iniciou-se a quarta revolução na agricultura, com a introdução dos organismos geneticamente modificados ou transgênicos, com o potencial ainda a ser descortinado.

Portanto, as duas últimas grandes revoluções preconizam o uso de defensivos agrícolas para manter o agroecossistema de forma produtiva, em quantidade (produtividade) e qualidade (segurança).

A transformação dos ecossistemas em agroecossistemas preconiza o uso intensivo do solo, objetivando maximizar a produção por unidade de área. Por questões de busca de melhor qualidade de vida, observou-se na metade do século XX o fenômeno da migração da população rural para as cidades. O descompasso entre demanda de alimentos e falta de mão-de-obra humana para o controle manual das pragas existentes levaram os agricultores a aderirem aos produtos químicos disponíveis no mercado.

A utilização dos defensivos agrícolas em larga escala e de forma desordenada e sem orientação técnica provocaram, ou ainda provocam, danos ao meio ambiente e à saúde humana.

A cultura que mais intensamente utiliza-se destes insumos é a cultura da soja, a segunda, é a da cana-de-açúcar. Pelas peculiaridades específicas dessa cultura semi-perene, que pode chegar em alguns casos até 18 anos, utiliza vários produtos químicos, entre eles, os herbicidas em larga escala para o controle de plantas daninhas.

A cana-de-açúcar é uma das culturas de maior eficiência na conversão da luz solar fotossinteticamente ativa em biomassa vegetal, porém, todo espaço do solo disponível não é utilizado plenamente durante todo o ciclo. Devido ao baixo poder de sombreamento nos primeiros meses de desenvolvimento da cultura, no espaço não aproveitado surgem as plantas ditas daninhas que competem com a cana-de-açúcar.

Dentre os herbicidas, um dos mais utilizados é o Tebuthiuron, em função de sua eficiência e custo. É aplicado nos seguimentos de cana-planta e nas socas seca e úmida, em torno de 500 mil hectares de área tratada/ano.

Assim, com a tendência do crescimento da cultura da cana de açúcar no Brasil, principalmente como matriz energética renovável, mostra um crescimento nunca antes visto, saindo de uma área de 5 milhões de hectares em 2005 para uma de 22 milhões em 2020.

A utilização de alguns defensivos agrícolas tem despertado a preocupação do risco ambiental, principalmente no tocante a contaminação dos lençóis freáticos.

Uma série de trabalhos descreve a suscetibilidade da água subterrânea à contaminação pelo herbicida tebuthiuron. Entretanto, tanto o órgão competente registrante, MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) bem como o IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) até hoje não se pronunciaram sobre a proibição de seu uso. Assim, paira uma dúvida quanto a este potencial

de contaminação. Uma das hipóteses levantadas é que amostras analisadas foram retiradas em locais não representativos.

Objetivando uma nova avaliação do potencial de lixiviação do tebuthiuron, aplicado em um ambiente natural, representativo das principais áreas produtoras, porém controlado, pretende-se dirimir a dúvida sobre o seu comportamento que pode causar a contaminação de águas subterrâneas.

## **2 HIPÓTESE**

O herbicida tebuthiuron aplicado em solo representativo da cultura da cana-de-açúcar, em ambiente controlado, é adsorvido à argila e aos solos com elevado teor de matéria orgânica, apresentando baixa mobilidade vertical e pequeno potencial de contaminação de águas subterrâneas.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral:**

Avaliar, em condições de campo, em “lisímetro de drenagem modificado”, a possível movimentação vertical do herbicida Tebuthiuron em Latossolo Vermelho Distroférico típico, de textura argilosa.

#### **3.2 Específicos:**

- Determinar através de análise cromatográfica os níveis de resíduos obtidos na amostras coletadas no perfil do solo e no tempo.
- Avaliar a movimentação do tebuthiuron no perfil do solo com a variável tempo.
- Comparar os resultados obtidos no presente experimento, com os dados existentes nas bibliografias.
- Avaliar o possível potencial de risco ambiental do herbicida Tebuthiuron.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 A cultura da cana-de-açúcar.

Originária da Ásia, mais precisamente da Nova Guiné, a cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil pelos colonizadores portugueses no século XVI.

Pertencente à classe das Monocotiledôneas, família das Gramíneas, gênero *Saccharum*, e das espécies, *Saccharum officinarum*, *Saccharum barberi* e *Saccharum spontaneum*, a cana-de-açúcar é uma planta tropical de fotoperíodo curto, onde as áreas cultivadas se distribuem até 35° de latitude para ambos os lados da linha do Equador.

De acordo com COLETI (1987) a cultura se desenvolve e produz nos climas subtropicais, onde exige para o seu completo desenvolvimento uma temperatura média anual superior a 20°C de precipitação pluviométrica mínima de 1.200mm anuais. A maioria das variedades industriais vegeta nos climas quentes, com temperatura compreendida entre 24° a 30°C. Durante o seu ciclo vegetativo, necessita de um período quente e úmido para o seu desenvolvimento e outro frio e seco para a sua maturação.

#### 4.1.1 Plantio da cana-de-açúcar

Na região Centro-Sul brasileira, a cana-de-açúcar é normalmente plantada em duas épocas distintas. Se plantada entre os meses de agosto e novembro, ela apresenta seu ciclo vegetativo com duração média de 12 meses, sendo então denominada “cana-planta-de-ano”. Quando plantada entre os meses de janeiro e abril, a cana-de-açúcar tem um ciclo vegetativo variando de 14 a 21 meses, sendo denominada “cana-planta-de-ano e meio”. As variações na duração dos ciclos dependerão, principalmente, da data de plantio, do clima e do tipo de maturação da variedade utilizada (CÂMARA, 1993).

A partir do primeiro corte, todos os outros cortes, independentemente se provenientes de cana-planta-de-ano ou cana-planta-de-ano e meio, terão duração média de 12 meses, sendo chamados de “cana-soca” e que poderão ter diferentes longevidades, dependendo da variedade, tipo de solo e tratamentos culturais.

#### **4.1.2 Panorama da cultura no Brasil**

A vitalidade do Brasil agroindustrial é indiscutível. O país vem batendo recorde ano após ano, de produção em grãos, óleos vegetais, açúcar e álcool. Muito disso, deve-se ao produtor, na busca incansável por sucessivos ganhos de produtividade e expansão da área cultivada. Mas também é preciso enaltecer toda uma cadeia de produtos de alta tecnologia disponível no mercado brasileiro e serviços especializados que dão suporte ao agronegócio. O conjunto desses fatores é que está levando o Brasil a uma posição de liderança mundial nos campos da agricultura alimentar e energética (CARVALHO, 2004).

A cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) é umas das gramíneas mais cultivadas nas regiões tropicais e subtropicais, devido à enorme vantagem sócio-econômica que representa sua exploração, consequência da propriedade de sintetizar e armazenar significativas concentrações de sacarose (STUPIELLO, 1978).

Introduzida no Brasil em 1553, para consolidar a colonização portuguesa e garantir lucros à metrópole, a cana-de-açúcar tornou-se um dos produtos mais importantes do agronegócio brasileiro, estabelecendo-se de forma definitiva nas regiões Centro-Sul e Nordeste. Do auge, durante o chamado ciclo da cana (séculos XVI e XVII), aos dias de hoje, a cultura tem uma forte participação na economia nacional, fazendo o país o maior exportador de açúcar com cerca de 6 milhões de toneladas, representando 20% do mercado internacional e, também, o maior produtor e consumidor de álcool em nível mundial (PROCÓPIO, 2003).

Com uma área plantada de aproximadamente 5,7 milhões de hectares, o Brasil é o principal produtor mundial de cana-de-açúcar seguida da Índia, China, Paquistão, Tailândia, México, Austrália, Colômbia, Cuba, Estados Unidos, totalizando 19,3 milhões de hectares. O país colheu cerca de 380 milhões de toneladas na safra 2005/06.

Dentre os estados brasileiros, São Paulo é o maior produtor apresentando uma área plantada de aproximadamente 2,95 milhões de hectares com uma produção estimada de 250 milhões de toneladas (AGRIANUAL, 2006). A figura 1 mostra os municípios do estado com suas respectivas áreas de cana em hectare. A figura 2 apresenta a localização das áreas com cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

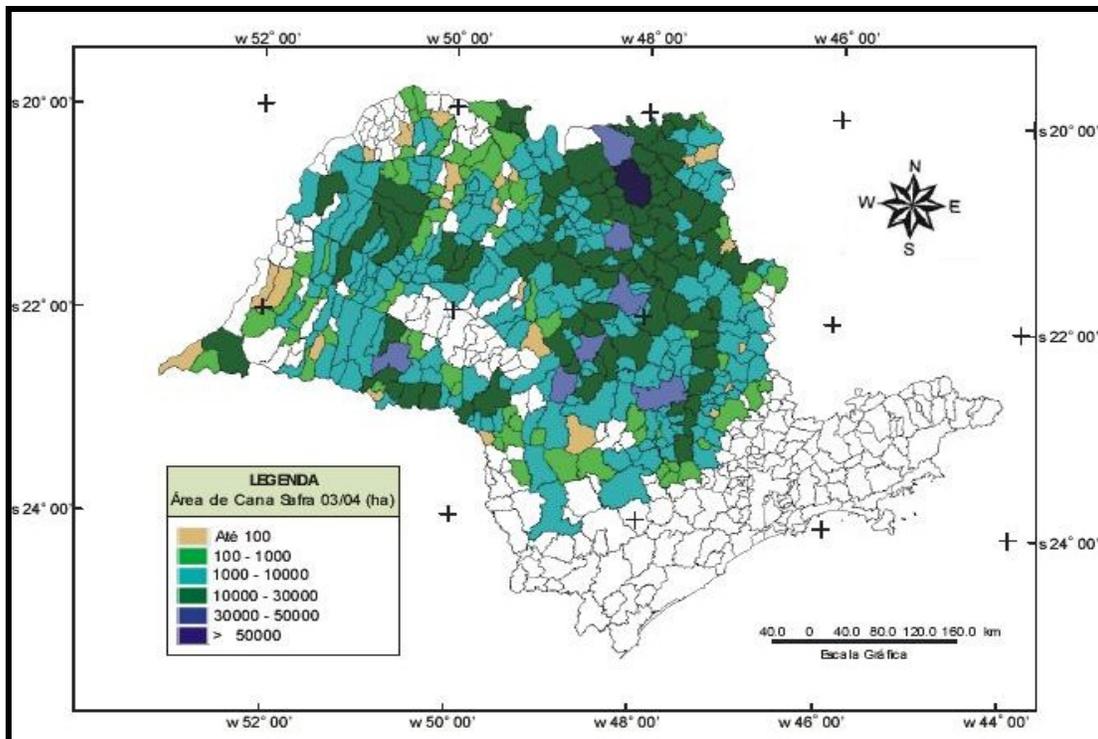


Figura 01 – Municípios do estado de São Paulo produtores de cana-de-açúcar  
Fonte: RUDORFF et al. (2004).

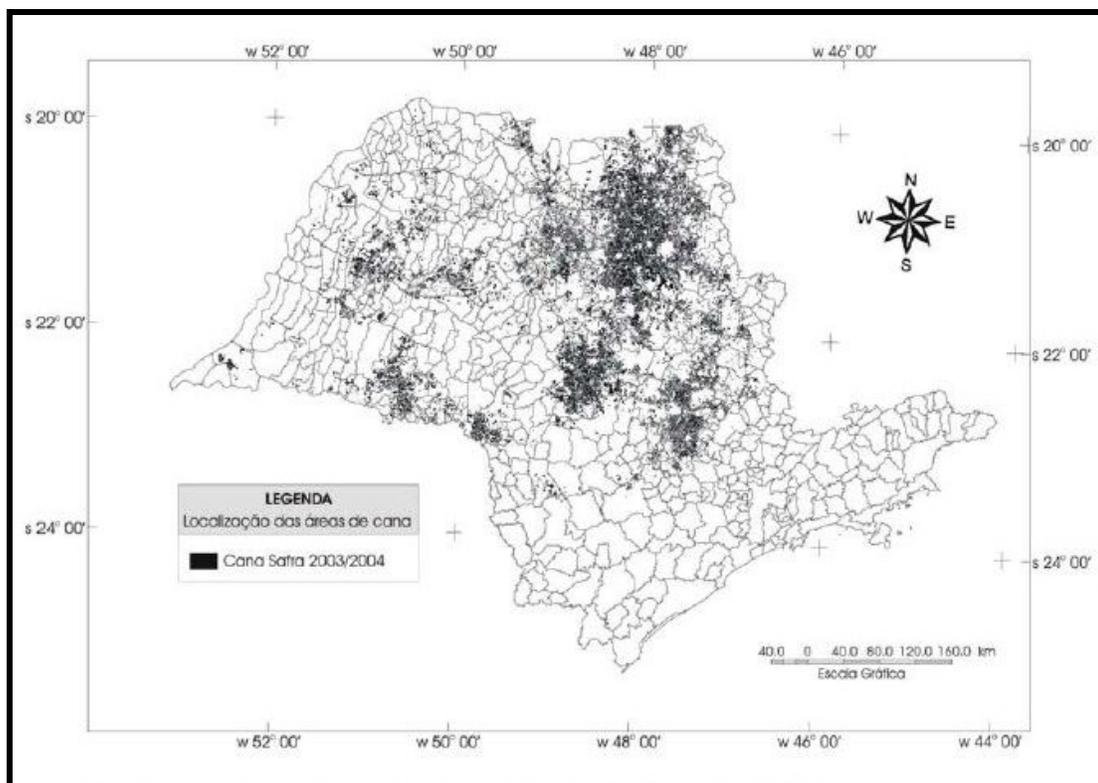


Figura 02 – Localização das áreas de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.  
Fonte: RUDORFF et al. (2005).

A evolução da produção e da produtividade no país está detalhada nas figuras 3 e 4.

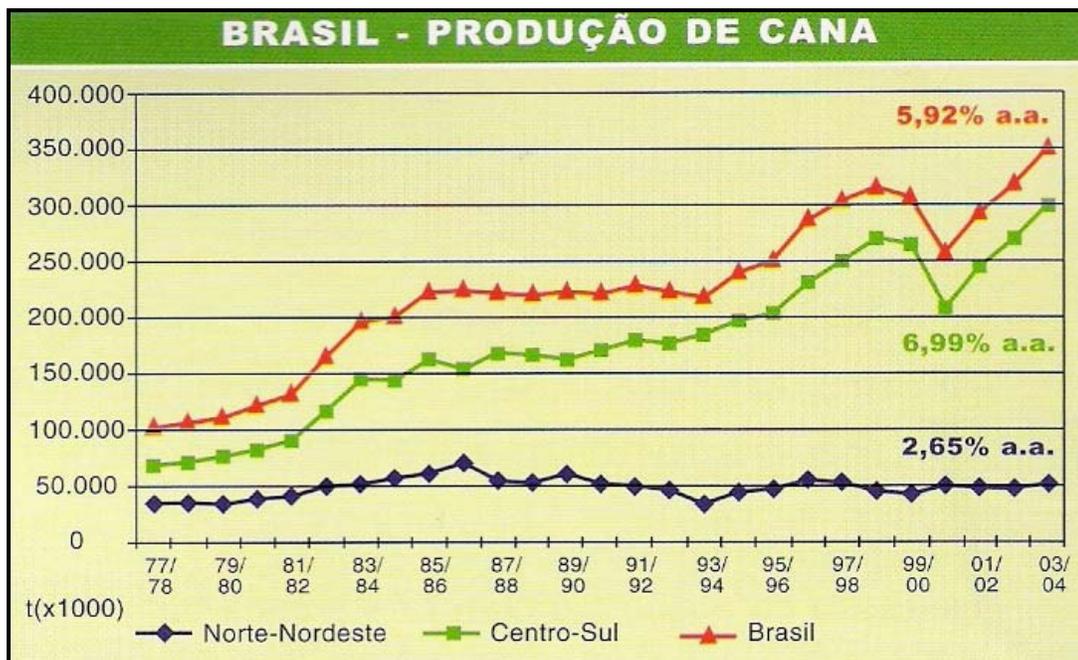


Figura 3 – Evolução da produção da cana-de-açúcar no Brasil.  
Fonte: CARVALHO (2004).

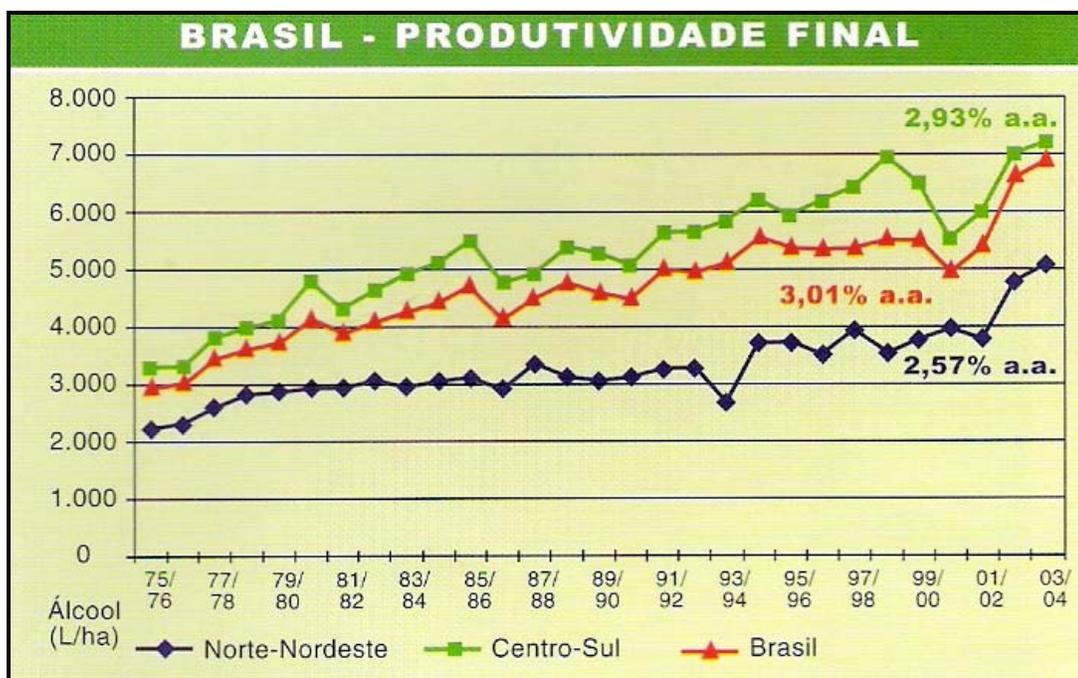


Figura 4 – Evolução da produtividade da cana-de-açúcar no Brasil.  
Fonte: CARVALHO (2004).

O processo de produção de cana, açúcar e álcool no Brasil têm diferença importante em relação ao de outros países: do plantio até a comercialização do produto final tudo acontece sem intervenção ou subsídios do governo, o que é ainda mais significativo ao se considerar a complexidade da cadeia produtiva do setor.

A matéria-prima permite a fabricação de energia natural, limpa e renovável, com vantagens ambientais, sociais e econômicas. Permite ainda, menores custos de produção de açúcar e de álcool porque toda a energia consumida no processo é produzida a partir dos seus próprios resíduos. Com um eficiente processo de queima do bagaço e da palha, as usinas produzem energia para todo o complexo industrial e ainda geram excedentes comercializáveis (RODRIGUES, 2004).

A cana-de-açúcar pode ser considerada como uma fábrica de energia. Da energia potencial, 1/3 vem do seu caldo sob a forma de álcool, 1/3 vem das fibras dos colmos colhidos e 1/3 vem na forma das palhas (folhas) quando da colheita. Além de fabricar energia a cana é excelente na retirada de gás carbônico na atmosfera, ou seja, para cada unidade de energia que entra na planta, produz-se 9 a 11 a mais. Dos pouco mais de 5 milhões de hectares de cana, estes equivalem a 820 mil barris/dia de petróleo, isto é, 50% do consumo total dos derivados do petróleo no Brasil, conforme figura 5.

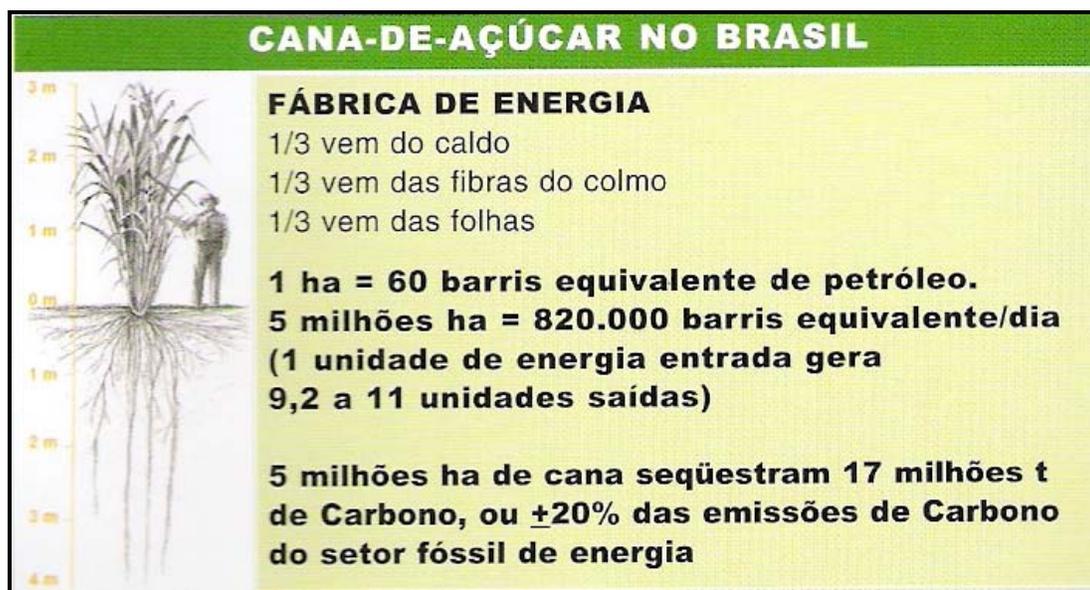


Figura 5 – Cana-de-açúcar como forma de energia.  
Fonte: CARVALHO (2004).

Ainda, segundo RODRIGUES (2004), o Brasil tem mais de 70 mil plantadores de cana e 302 unidades (sendo 218 na região Centro-Sul e 84 na região Norte-Nordeste) industriais em atividade (usinas de açúcar, destilarias autônomas e unidades mistas). O setor gera mais de 5,2 milhões de empregos, diretos (1,2 milhão) e indiretos (4 milhões). Com exportações de açúcar próximas de 13 milhões de toneladas e receitas superiores a US\$ 2 bilhões anuais, nos últimos dois anos a participação brasileira no mercado internacional tem sido superior a 35%.

A demanda mundial por álcool não pára de crescer. Em 2004, o Brasil exportou 2,4 milhões de m<sup>3</sup> contra 0,75 milhões de m<sup>3</sup> do ano anterior. O sucesso de venda dos veículos flex, comercializadas no mercado interno, tende a se expandir (NUNES JR, 2005).

O consumo *per capita* de açúcar no Brasil está em torno de 50 kg/ano (139 g/dia), enquanto a média do consumo mundial é de aproximadamente 20 kg/ano (CARVALHO, 1998). Ainda segundo este mesmo autor, a agroindústria da cana-de-açúcar gera ao Brasil cerca de milhão de empregos diretos e de 3 a 5 milhões de empregos indiretos. Somente no Estado de São Paulo a “cadeia canavieira” responde por 40% do emprego rural e 35% da renda agrícola.

Neste contexto, devido a sua importância estratégica, o setor agrícola da cadeia produtiva da cana-de-açúcar tende a utilizar-se mais de tecnologia de ponta para produzir em quantidade e qualidade (MELLIS et al., 2005).

#### **4.2 Matocompetição na cultura da cana-de-açúcar.**

As plantas daninhas são um dos principais componentes do agroecossistema da cana-de-açúcar que interferem no desenvolvimento e na produtividade desta cultura. A presença dessas plantas pode interferir no processo produtivo, competindo pelos recursos do meio, principalmente água, luz e nutrientes, liberando substâncias alelopáticas, atuando como hospedeiro de pragas e doenças comuns à cultura e interferindo nas práticas da colheita (PITELLI, 1995).

Estima-se que cerca de 1.000 espécies de plantas daninhas habitam este agroecossistema, distribuídas nas distintas regiões produtoras do mundo (ARÉVALO, 1979).

Para LORENZI (1982) existe uma flora infestante bastante específica e característica da cultura da cana-de-açúcar, devido às condições climáticas e aos manejos predominantes

bem como o uso contínuo do mesmo herbicida. Entre as principais plantas daninhas de ciclo anual encontram-se *Digitaria horizontalis* (capim colchão), *Brachiaria plantaginea* (capim marmelada), *Panicum maximum* (capim colonião), *Brachiaria decumbens* (capim braquiária) e *Portulaca oleracea* (beldroega). Já as espécies perenes estão *Cynodon dactylon* (grama seda), *Cyperus rotundus* (tiririca) e *Sorghum halepense* (capim massambará).

Apesar da cana-de-açúcar ser altamente eficiente na utilização dos recursos disponíveis para seu crescimento e de apresentar fisiologia do tipo C4, ela deve ser protegida dos efeitos da competição com as plantas daninhas., por alguns motivos: brotação e crescimento inicial lentos, na maioria das situações; cultivo em espaçamentos grandes; a presença das principais espécies daninhas com fisiologia do tipo C4 em área em altas densidades (PROCÓPIO et al., 2003).

A competição das plantas daninhas resulta em redução da produção da cana e açúcar. O grau de interferência entre as plantas cultivadas e as plantas daninhas depende de fatores relacionados à comunidade infestante (composição específica, densidade e distribuição) e à própria cultura (gênero, espécie ou cultivar, espaçamento entre sulcos e densidade de semeadura). Depende também da duração do período de convivência, da época em que este período ocorre que é modificado pelas condições edáficas e climáticas, e pelos tratos culturais (PITELLI, 1985).

Os efeitos da matocompetição nas plantas cultivadas levaram os lavradores e os pesquisadores a questionar o volume desses prejuízos e identificar o período que se dá essa competição (BLANCO et al., 1981).

Em relação à cana-de-açúcar, as próprias características da cultura favorecem o prolongamento do período e convivência e conseqüente competição, quando comparada com as culturas de cereais, como milho ou soja. Trabalhos para a situação de cana-planta indicam que o Período Crítico de Prevenção da Interferência (PCPI) situa-se, em média, entre 30 e 100 dias após a deposição dos toletes (ROLIM e CHRISTOFFOLETI, 1982; KUVA et al., 2003). Poucos estudos foram realizados para a cultura em condição de soqueira, porém acredita-se que o PCPI se localiza entre 20 e 100 dias após a emergência da cultura (PROCÓPIO et al., 2004).

Para PROCÓPIO et al. (2003), os valores médios dos Períodos Anterior à Interferência (PAI), Período Total de Prevenção da Interferência (PTPI) e Período Crítico de Prevenção a Interferência (PCPI) estão descritos na tabela 1.

Tabela 1. PAI, PTPI e PCPI para cultura da cana-de-açúcar, na região Centro-Sul.

Época de Plantio	PTPI (dias)	PAI (dias)	PCPI (dias)
Cana-planta-de-ano e meio	90-150	20-50	20-150*
Cana-planta-de-ano	90-120	20-40	20-120
Cana-soca (brotação maio/set.)	90-100	30-40	30-100
Cana-soca (brotação out/dez.)	70-90	20-30	20-90

Fonte: PROCÓPIO et al. (2003).

\* Cana plantada em abril infestada por *Brachiaria decumbens* e/ou *Panicum maximum*.

Azzi, citado por COLETI et al. (1980), determinou ser o terceiro mês o mais crítico da competição em cana plantada em dezembro, no Estado de São Paulo. Nos plantios de primavera, realizados com variedade de crescimento rápido, a limpeza da área do segundo ao terceiro mês seria suficiente para garantir a produção. Ainda COLETI et al. (1980) em seus trabalhos sobre matocompetição na produtividade da cana-de-açúcar, concluíram que o período crítico de competição situa-se no intervalo de tempo compreendido entre 60 e 90 dias após o plantio.

Entretanto, considerando os diversos trabalhos de pesquisa nesta área, não se podem extrapolar os resultados para todas as condições, pois esses períodos são influenciados por diversos fatores como época de plantio e época de brotação da cana-soca, variedades utilizadas, qualidade da muda, plantas daninhas infestantes, adubação, profundidade de plantio e espaçamento, ou seja, fatores que aceleram ou retardam o desenvolvimento da cana-de-açúcar (PROCÓPIO, 2003).

Pesquisas realizadas por BLANCO et al. (1979), BLANCO et al. (1981) e BLANCO et al. (1982) concluíram que podem ocorrer perdas de até 85% no peso dos colmos. Além disso, determinaram que o período crítico de interferência das plantas daninhas para a cana de ano, abrange o período do 15º dia a dois meses a contar da emergência da cana-de-açúcar. Quando o plantio foi para cana de ano e meio, as perdas máximas foram semelhantes, porém o

período crítico de competição foi diferenciado, abrangendo desde o 30º dia a dois meses da emergência da cultura.

COLETI et. al. (1980) detectaram que a matocompetição acarretou perdas na produtividade da cana-de-açúcar da ordem de 23,33%, sendo o plantio da cultura efetuado no outono (cana de 18 meses).

GRACIANO e RAMALHO (1982) estudaram o efeito da matocompetição em diferentes períodos após plantio. Concluíram que a presença das plantas daninhas acarretou perdas, em relação à testemunha capinada da ordem de 83,1% em ton./cana/ha e 83,6% em ton./cana/ha na testemunha sem capina.

De acordo com LORENZI (1988) e LORENZI (1995), dependendo da infestação, o controle das plantas daninhas pode chegar a até 30% do custo de produção em cana-soca e de 15 a 25% em cana-planta. Portanto, um manejo adequado das plantas daninhas é de fundamental importância para se ter lucratividade nesse segmento agrícola.

#### **4.3 Uso de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar**

A cultura da cana-de-açúcar absorve grande quantidade de mão-de-obra e insumos no seu ciclo de produção.

Dentre esses insumos, os herbicidas representam a maior “fatia” do mercado de defensivos agrícolas, em todos os países. No Brasil, seu uso corresponde aproximadamente a 56% do volume dos defensivos agrícolas comercializado. E a cultura da cana-de-açúcar é a segunda em consumo de herbicidas no Brasil, atrás apenas da cultura da soja (PROCÓPIO et al. 2003).

Os métodos de controle normalmente utilizados são: controle manual, onde em geral se gasta em torno de 15 homens/dia para se capinar um hectare de cana-de-açúcar, estando as plantas daninhas com altura média de 10,0 cm; controle mecanizado, que inclui operações de preparo do solo, cultivos, roçadas e operações de reforma com o uso de máquinas e implementos agrícolas e controle químico.

Muitos, portanto, são os métodos descritos para o controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar, porém, observa-se na prática, que o controle químico com a utilização de herbicidas é que mais predomina, seja por sua melhor operacionalidade ou pela

melhor eficiência de controle (inúmeros produtos estão registrados para a cultura no Brasil), seja pelo menor custo.

Para FREITAS et al. (2004), o uso de herbicidas apresentam diversas vantagens para os agricultores, destacando-se a redução da competição das plantas daninhas desde o início do ciclo da cultura, o controle das infestantes em épocas chuvosas, os poucos danos às raízes e folhas das culturas, a não danificação da estrutura do solo pelos métodos físicos de manejo de vegetação, a possibilidade de redução do espaçamento das culturas e melhoria do arranjo de plantas, com reflexo em sua melhor competitividade, rapidez de utilização, o baixo custo, quando comparado com outros métodos de controle e o aumento do lucro da atividade agrícola.

Em consequência disso, a cultura da cana-de-açúcar, tradicionalmente plantada em grandes áreas, assimilou muito rápido esta tecnologia, sendo hoje a segunda cultura em consumo de herbicidas no Brasil (PROCÓPIO et al., 2003).

O mercado brasileiro em seus diversos segmentos, bem como a evolução do mercado dos herbicidas estão ilustrada nas figuras 6 e 7.

Existem atualmente, mais de 40 ingredientes ativos para herbicidas registrados ou em vias de registro no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. A maioria das formulações contém apenas um ingrediente ativo. Para a escolha do produto adequado, levam-se em consideração os métodos de aplicação e os fatores ligados à cultura, tipo de plantas daninhas, e condições de solo e de clima (CHRISTOFFOLETI, 1997).

Atualmente, os herbicidas utilizados em cana-de-açúcar são normalmente recomendados para aplicação em pré ou pós-emergência em relação às plantas daninhas: alguns podem ser usados somente em pré-plantio da cultura, por não serem seletivos.

De acordo com RODRIGUES (2005), dentre os herbicidas mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar, prevalece os de pré-emergência, principalmente os do grupo das triazinas (Ametryne), uracilos (Bromacil) e derivados da uréia (Diuron e Tebuthiuron) e mais recentemente, dos grupos do Benzoil isoxazole (Isoxaflutole) e da Triazolinones (Sulfentrazone).

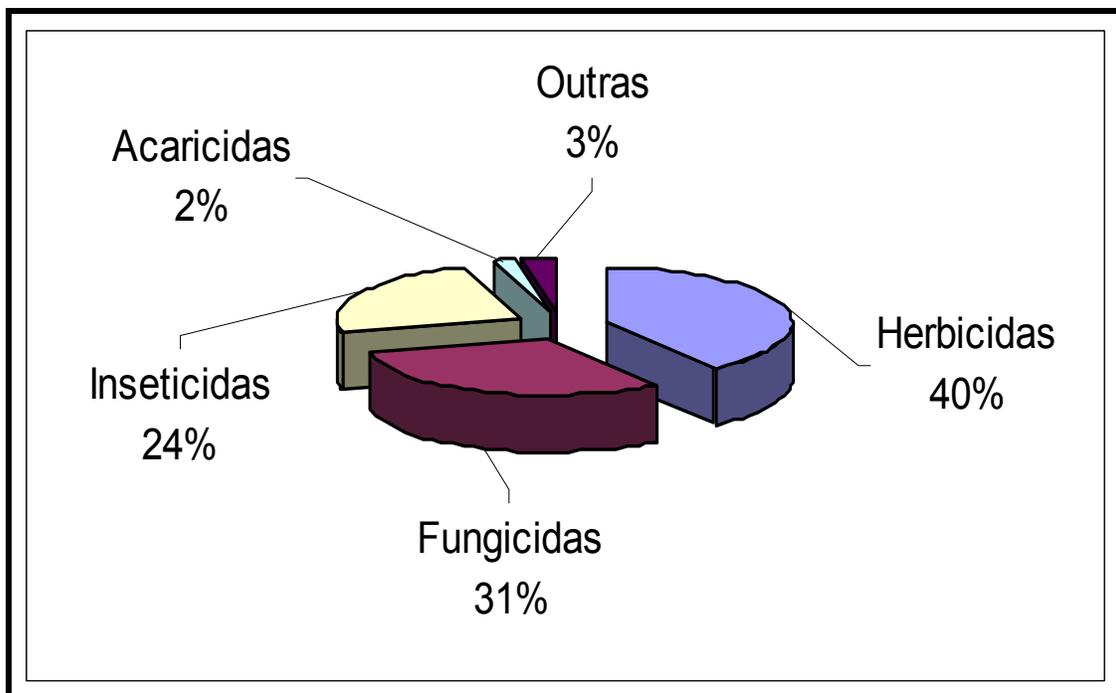


Figura 6 – Mercado brasileiro por segmento em 2004.  
Fonte: SINDAG (2004).

DESTINAÇÃO Herbicidas	VALOR - US\$ 1000				
	1.999	2.000	2.001	2.002	2.003
<b>Total Geral:</b>	<b>1.175.933</b>	<b>1.300.515</b>	<b>1.143.089</b>	<b>987.554</b>	<b>1.523.735</b>
Soja	631.993	676.550	544.971	493.578	820.025
Cana-de-açúcar	116.775	142.375	179.143	165.404	197.038
Milho	145.011	188.766	154.562	106.222	186.500
Algodão	44.287	56.457	49.236	38.390	72.803
Arroz Irrigado	63.248	64.717	49.528	36.183	59.929
Pastagem	21.585	40.213	26.447	26.778	46.015
Trigo	12.857	11.780	19.697	20.923	27.495
Feijão	31.642	22.444	17.645	17.411	26.352
Café	44.616	35.883	32.730	20.708	25.449
Citros	18.839	14.187	15.900	14.345	21.208
<b>Total</b>	<b>1.130.853</b>	<b>1.253.372</b>	<b>1.089.859</b>	<b>939.942</b>	<b>1.482.814</b>
Outras	45.080	47.143	53.230	47.612	40.921

Figura 7 – Evolução do mercado de herbicidas.  
Fonte: SINDAG (2004).

## 5 COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO AMBIENTE

Os herbicidas são compostos orgânicos, quimicamente sintetizados, utilizados na agricultura para controle de plantas daninhas. Quando aplicados em áreas agrícolas, apenas uma pequena porcentagem atinge a "planta alvo", a outra parte atinge outros setores do ambiente e acabam por alcançar o solo, seja pela aplicação direta do produto, seja pela lavagem das folhagens pela água das chuvas, ou ainda pela decomposição de restos vegetais contendo o agroquímico.

O solo é, portanto, o componente alvo no estudo do comportamento de herbicidas no meio ambiente por ser, inevitavelmente, o receptáculo final dos herbicidas aplicados na agricultura.

Assim, conforme LAVORENTI (1996), o comportamento de herbicidas no solo é definido como a forma que a molécula se comporta segundo suas propriedades físico-químicas e do ambiente juntamente com a influência climática durante as interações.

Por outro lado, o destino que é dado a uma molécula após sua entrada e atuação no solo depende dos processos de retenção, transformação e transporte. A figura 8 esquematiza a interação de moléculas orgânicas no ambiente.

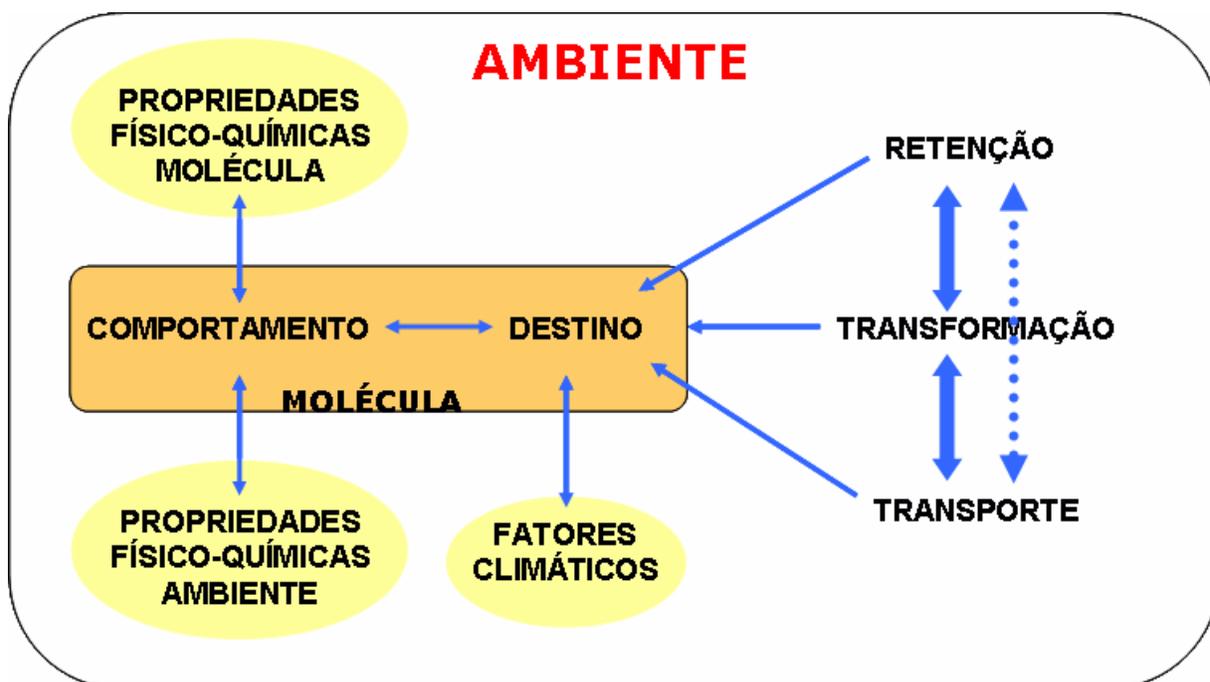


Figura 8 – Interação de moléculas orgânicas no ambiente.

## 5.1 Propriedades físico-químicas dos herbicidas

As características físico-químicas dos herbicidas juntamente com as condições ambientais e as características físicas, químicas e biológicas do solo, ditam o seu comportamento e, conseqüentemente, seu destino final no ambiente.

Segundo LAVORENTI (1996) e PROCÓPIO et al. (2003) as características mais importantes dos herbicidas estão descritas a seguir:

### 5.1.1 Pressão de vapor (pv)

A pressão de vapor (pv), expressa em mmHg a 25°C, indica o grau de volatilização do herbicida, em outras palavras, a tendência de o herbicida se perder na forma de gás na atmosfera. O grau de volatilização será maior à medida que aumenta a pressão de vapor (Quadro 1), que por sua vez aumenta com a temperatura.

<b>Volatilidade</b>	<b>Log da pressão de vapor</b>
Muito elevada	-3
Elevada	-4 a -3
Moderada	-5 a -4
Baixa	-6 a -5
Muito baixa	-7 a -6
Extremamente baixa	-7

Quadro 1: Grau de volatilidade dos herbicidas  
Fonte: (SILVA e FAY, 2004).

Portanto, a pressão de vapor de um herbicida é importante para avaliar sua distribuição – transporte ou transferência – no ambiente. É a principal propriedade da molécula a ser usada no cálculo de sua volatilização e prever se está entrando na atmosfera em concentrações significantes.

### 5.1.2 Solubilidade em água (sw)

A solubilidade de um herbicida em água pode ser definida como sendo a quantidade máxima de herbicida que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura, ou seja, a quantidade que estará disponível na solução do solo, podendo ser absorvida por raízes e sementes em germinação. É expressa ppm (partes por milhão) a 20°C ou 25°C e a pH 5 e 7.

A maior solubilidade de um herbicida o predispõe a ser mais lixiviado, além de apresentar menor tempo de ação no solo, mas muitas vezes isso não acontece, pois a lixiviação e o período efetivo de controle dependem de outros fatores, como a sorção do herbicida aos colóides do solo, a sua persistência e a intensidade de chuvas no período.

### **5.1.3 Coeficiente de partição octanol-água (k<sub>ow</sub>)**

O coeficiente de partição octanol-água tem se tornado um parâmetro muito importante nos estudos do destino de moléculas orgânicas no ambiente. Pode ser definido como a proporção das quantidades de um composto que apresentam afinidade com um solvente orgânico apolar (octanol) e a água. Seus valores não têm unidade e são expressos na forma logarítmica e é um valor constante para certa molécula a uma dada temperatura; quanto maior o valor k<sub>ow</sub> maior a lipofilicidade do herbicida (absorção foliar mais rápida e eficiente). Também, para a maioria dos herbicidas, este valor tem uma correlação direta com a persistência, isto é, quanto maiores os valores de k<sub>ow</sub>, maior será a persistência do produto.

De modo geral, o k<sub>ow</sub> é mais utilizado como indicador potencial de acumulação do composto em organismos vivos. Quanto maior o valor no herbicida, maior será a possibilidade de sua acumulação em níveis tróficos maiores da cadeia alimentar.

### **5.1.4 Logaritmo do inverso da dissociação do ácido (pK<sub>a</sub>)**

O valor do pK<sub>a</sub> de um determinado composto determina o pH no qual ele apresenta o máximo de sorção aos colóides do solo. O herbicida ametryn utilizado na cultura da cana-de-açúcar, apresenta valor de pK<sub>a</sub> de 4,0. Isto significa que, na prática, quando se aplicar este herbicida em solos com pH em torno de 4,0, ocorrerá elevada taxa de sorção deste herbicida pelos colóides do solo, sendo necessária a utilização de maiores doses para se obter o efeito desejado. Por outro lado, um herbicida com o mesmo pK<sub>a</sub> (4,0), em uma pulverização em que a calda possuir pH 7,0, a solubilidade deste herbicida poderá aumentar devido à sua alta dissociação, ocorrendo redução do k<sub>ow</sub>, ou seja, o herbicida passará a apresentar características hidrofílicas e não mais lipofílicas, podendo, portanto, ser prejudicada sua absorção foliar.

### **5.1.5 Coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (Koc)**

Este coeficiente mostra a tendência do herbicida sair da solução do solo e ser sorvido pelos colóides da fração orgânica deste. O Koc é calculado a partir de outro coeficiente – o coeficiente de sorção (kd) – que estima a sorção total do solo (fração orgânica e mineral); considerando também a porcentagem de carbono orgânico do solo.

Baixos valores de Koc de um herbicida indicam que ele é pouco sorvido no solo, tendendo a permanecer na solução e apresentar características de maior mobilidade, em outras palavras, maior possibilidade de lixiviação.

### **5.1.6 Meia-vida no solo ( $T_{1/2}$ )**

Meia-vida no solo é definida como o período de tempo, em dias, necessário para que 50% da concentração inicial presente do herbicida seja degradada, indicando, portanto, a persistência do herbicida no solo.

Para GUIMARÃES (1992) a persistência de um herbicida no solo é definida como a habilidade que um composto tem de reter a integridade de sua molécula e, conseqüentemente, suas características físicas, químicas e funcionais no ambiente.

O conceito de meia-vida não está ligado diretamente à eficácia agronômica ou período de eficiência do herbicida no solo, mas sim à sua degradação que pode ser biológica, química ou fotoquímica. A degradação microbiana ou biológica é a maior responsável pela decomposição da maioria dos herbicidas comerciais. Dessa forma, os herbicidas que se acumulam em maiores profundidades do solo tendem a terem maior persistência em decorrência da menor quantidade e atividade dos microorganismos nestas camadas.

FOLONI (2001) analisando o impacto dos agrotóxicos sobre o meio ambiente constatou que vários fatores ambientais afetam a persistência, a mobilidade e a estabilidade dos produtos fitossanitários no meio ambiente. A persistência e a mobilidade dependem tanto da matriz ambiental na qual o produto fitossanitário está localizado quanto das características químicas e físicas do produto.

## **5.2 Propriedades físico-químicas do solo**

Segundo LAVORENTI (1996), o solo por ser considerado um sistema dinâmico e heterogêneo, consiste de três fases distintas: uma fase sólida (cerca de 50%) que é constituída de sólidos orgânicos e inorgânicos, uma fase líquida (cerca de 25%) e uma fase gasosa (cerca de 25%). A fase sólida é o principal local onde ocorrem as retenções e transformações químicas. As fases líquida e gasosa servem como os principais meios de transporte dos herbicidas solúveis e voláteis no solo. Para os efeitos de interação do solo com os herbicidas destacam-se: a fração mineral de argila, óxidos/hidróxidos metálicos e a fração da matéria orgânica.

## **5.3 Processos de interação entre herbicida e solo.**

Grande parte dos herbicidas que entram no solo apresenta elevada resistência à degradação biológica, ou microbiana. Também, caso não interajam forte e irreversivelmente com componentes coloidais, eles poderão ser encontrados nas águas superficiais ou até mesmo nas águas subterrâneas. No heterogêneo sistema que constitui o solo, os herbicidas sofrem diversas modificações de natureza química, física e biológica, isto é, após sua entrada no solo, o produto sofre processos de retenção, transformação, transporte e interação íntima dos mesmos. Estes processos atuam de forma simultânea e com intensidade variável, dependendo de atributos relativos aos herbicidas, solo e clima. Estes processos governam os destinos dos herbicidas no solo, conforme figura 9. A possibilidade de dispersão no ambiente pode resultar em: reduzido controle de plantas daninhas, contaminação ambiental, degradação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas e danos às culturas sensíveis (FERRI e RIZZARDI, 2001; LAVORENTI, 1996).

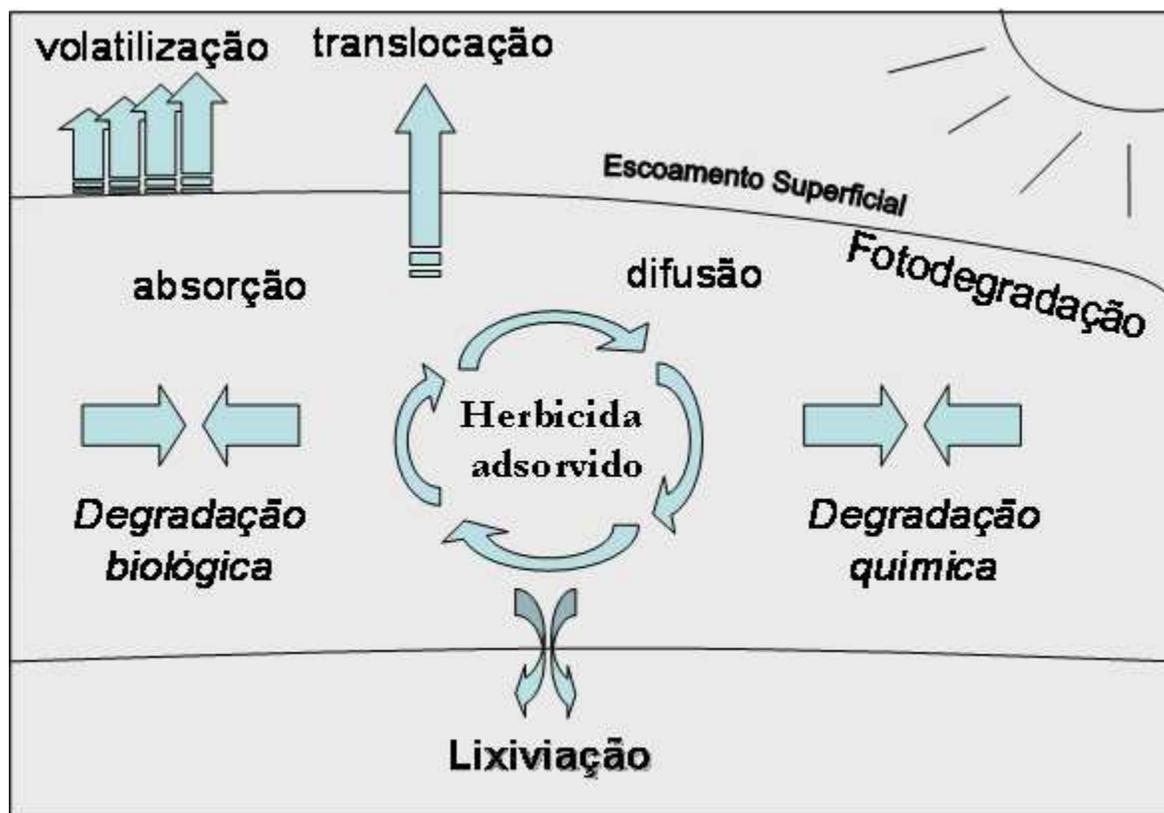


Figura 9 – Destino Ambiental dos Agroquímicos no Solo.

### 5.3.1 Retenção

A retenção é um dos processos chave que afeta o destino das substâncias químicas orgânicas no ambiente solo-água. Este processo visa “prender” a molécula de herbicida, impedindo-a de mover, podendo ser reversível ou irreversível afetando ou não os processos de transporte e transformação.

O termo sorção é utilizado para representar a “apreensão” (retenção) de um constituinte do solo (soluto) sem fazer distinção entre os mecanismos adsorção, absorção e precipitação.

A sorção de agroquímicos é considerada por muitos pesquisadores como um processo que não afeta somente o comportamento do composto, mas também determina a eficiência agrônoma e a mobilidade do mesmo no ambiente (LUCHINI, 1987). De acordo com KUHNT (1995), o processo de sorção representa uma "proteção" contra a lixiviação no solo e a contaminação de águas subterrâneas por pesticidas. Por outro lado, a sorção aumenta a persistência do pesticida, o que pode levar a um acúmulo da substância no sistema.

Dentre os atributos fundamentais do solo para a sorção de herbicidas destacam-se a matéria orgânica, os minerais de argila, e óxidos/hidróxidos metálicos (Fe e Al) do solo. As propriedades de ligação destes componentes do solo diferem significativamente e são influenciadas por condições do ambiente, tais como o pH e a força iônica da solução.

Muitos trabalhos têm mostrado correlação significativa entre o conteúdo de matéria orgânica (M.O.) ou carbono-orgânico do solo e a sorção de herbicidas (WILSON JR. e CHENG, 1978; MOREALE e BLADEL, 1980; LUCHINI, 1987; REGITANO et al., 1997).

Os processos individuais de retenção são, portanto, altamente complexos, primeiramente como resultado da heterogeneidade do solo e sua proximidade com os sistemas biológicos, atmosféricos e hídricos. Assim, é importante conhecer a composição do solo para compreender os mecanismos dos processos de retenção.

### **5.3.2 Transformação**

Para LAVORENTI (1996) os processos de transformação, também conhecidos como degradação, promovem mudanças na estrutura química das moléculas do herbicida, ou seja, desdobram a estrutura molecular do herbicida em componentes menores ou mais simples por meios bióticos ou abióticos. Estes subprodutos resultantes tendem a diminuir a toxicidade da molécula, embora, em alguns casos, podem resultar em componentes mais tóxicos do que a molécula original.

Este mesmo autor define que a degradação por meio abiótico é dada pela fotodegradação ou fotólise que consiste no efeito da radiação nas ligações químicas internas de uma molécula herbicida. A permanência de um produto químico na superfície do solo durante longo período pode provocar sua perda por fotólise, principalmente se após a aplicação não ocorrer chuva.

Outra forma de degradação abiótica é a química, que corresponde a um mecanismo primário de quebra de alguns herbicidas, no qual envolve reações de hidrólise, oxidação e redução. A ocorrência e a taxa destas reações dependem do tipo de solo e das condições climáticas. Assim, temperatura, umidade, pH e adsorção, além das propriedades físicas e químicas dos herbicidas determinam que tipo e a intensidade da reação química (FERRI e RIZZARDI, 2001).

Em se tratando de componentes bióticos, a degradação microbiana é um dos principais meios de dissipação dos herbicidas no solo. Em geral, os herbicidas são utilizados pelos microorganismos como fonte de energia. Fatores ambientais como a matéria orgânica, temperatura, pH, umidade, adsorção aos colóides do solo influencia na degradação microbiana e disponibilidade de moléculas ao seu ataque no solo (LOUX e REESE, 1992). Ela envolve, entre outras, reações de oxidação, hidroxilação, redução e ruptura dos anéis aromáticos e também varia com a estrutura química das moléculas dos herbicidas, presença de microorganismo com sistema enzimático capaz de romper estas moléculas e atividade e estado fisiológico dos organismos (WALKER, 1987).

Assim, a degradação exerce efeito direto na persistência dos herbicidas no ambiente e conseqüente atividade residual para o controle de plantas daninhas e potencial de contaminação ambiental.

### **5.3.3 Transporte**

O processo de transporte que se dá pela volatilização, escoamento superficial e lixiviação determinam onde as moléculas de herbicidas se encontram no ambiente ou solo.

O processo de adsorção/dessorção tem grande influência na natureza e extensão do movimento do herbicida no solo e, geralmente, há uma correlação inversa entre adsorção e movimento do herbicida no solo.

GRAVEL e TURCO (1994) definem a volatilização como a perda evaporativa de um químico sendo uma medida de tendência de um químico vaporizar. Ainda, está relacionada à pressão de vapor do herbicida, à sua solubilidade e às condições ambientais como temperatura. Herbicidas com alta volatilidade têm alta pressão de vapor e uma alta tendência de alterar seu estado líquido para gás sob pressão atmosférica normal. A maioria dos herbicidas apresenta baixa volatilidade.

O escoamento superficial da água de chuva movimenta o herbicida ao longo do solo em declive, juntamente com o vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade. A deposição de herbicidas é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é influenciada pela velocidade da força carregadora (água ou vento) e o tamanho da partícula.

Por fim, dentro dos processos de transporte, a lixiviação movimenta herbicida ao longo do perfil do solo, juntamente com a percolação da solução do solo, em direção ao lençol freático.

A principal propriedade que controla a lixiviação de herbicidas é o teor de matéria orgânica. Outros fatores como teor de argila, CTC, teor de nitrogênio também podem influenciar positivamente ou negativamente a lixiviação numa certa extensão (LAVORENTI, 1996).

Para COHEN (1990) a lixiviação de um herbicida no solo pode ser favorecida por algumas características relacionadas à persistência e a mobilidade da molécula. De modo geral, quanto maior a solubilidade em água (SW) e a meia-vida da molécula, mais alto é o risco potencial de lixiviação do herbicida no solo.

Deve-se, no entanto, lembrar que a disponibilidade de uma molécula para lixiviação ou escoamento superficial no solo, não depende somente das características da molécula e do solo, mas também da forma de aplicação do produto (HORNSBY et al. 1996) e da ocorrência e intensidade de chuvas no local. Existe ainda o fator temperatura, que em condições de clima tropical, favorece a degradação química da molécula de forma mais rápida que em condição de clima temperado.

## **6 HERBICIDA TEBUTHIURON**

### **6.1 Descrição do produto**

O herbicida tebuthiuron foi descoberto em 1970 pela Air Suply, Inc. e relatado pela 1ª vez em 1974 por Scherer. No Brasil foi introduzido em 1974 pela Eli Lilly & Co (ELANCO), comercializado inicialmente com o nome de Graslum (VENCIL, 2002).

O tebuthiuron descrito quimicamente como (1-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethylureia), herbicida do grupo dos derivados da uréia, é registrado no Brasil (MAPA) para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas na cultura da cana-de-açúcar. Existem registradas no Brasil três formulações comerciais (pó molhável, suspensão concentrada e granulado) para a cultura, em pré-emergência das plantas daninhas, uma vez que a absorção radicular, com translocação pelo xilema, é a principal via de penetração nas plantas. Segundo RODRIGUES (2005) o tebuthiuron, no solo, é adsorvido pelos colóides, especialmente os orgânicos, sendo pouco lixiviável, não indo além de 30 cm de profundidade e com pouco ou nenhum movimento lateral. A principal forma de degradação é a química, podendo também sofrer degradação microbiana. A meia-vida é de 12 a 15 meses, sendo considerado medianamente tóxico – Classe Toxicológica III.

Análises desses herbicidas em amostras ambientais podem ser realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou por Cromatografia a Gás (GC), usando-se detectores seletivos com resultados confiáveis em muitos trabalhos desenvolvidos, como por exemplo, os de LANÇAS et al. 1994a; LANÇAS et al. 1994b; LANÇAS et al. 1994c; BONATO et al. (1999) ; CERDEIRA, et. al., 2000; MATALLO et al. 2003; BRONDI e LANÇAS 2004; BRONDI e LANÇAS 2005; BOEIRA e SOUZA 2005; GOMES et al. 2006; FERRACINI et al. 2006; QUEIROZ et al. 2004; QUEIROZ et al. 2006).

### **6.2 Características físico-químicas**

As principais características físico-químicas do herbicida tebuthiuron estão descritas no quadro 2:

Quadro 2: Características físico-químicas do herbicida tebuthiuron a 25°C.

	Pressão de Vapor (mmHg)	Solubilidade em Água (mg/l)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	pKa	Kow (cm <sup>3</sup> /g)	Koc (ml/g)	½ Vida (dias)
Tebuthiuron	10 <sup>-7</sup>	2500	0,665	zero	63,1	80	365-450

Fonte: RODRIGUES (2005).

### 6.3 Modo de ação

O tebuthiuron é um herbicida pertencente ao grupo das uréias substituídas responsáveis pela inibição do Fotossistema 2 (FSII). Na fotossíntese, duas reações separadas, movidas pela luz, denominadas Fotossistemas 1 e 2, estão conectadas em série por uma cadeia de carregadores de elétrons (Figura 10).

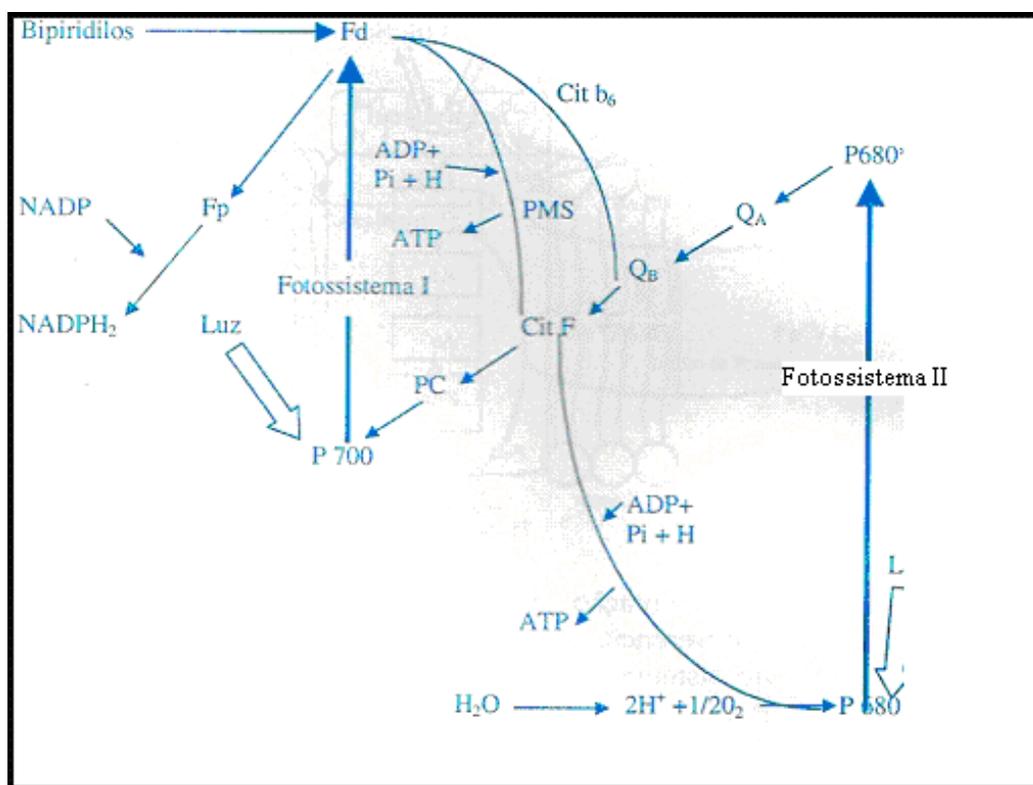


Figura 10 – Representação da fase clara da fotossíntese

Fonte: MEROTTO Jr. e FLECK (2001).

Este herbicida causa inibição do FSII ligando-se à proteína D1, no sítio onde se acopla a plastoquinona “Qb”. Eles competem com a plastoquinona “Qb” parcialmente reduzida (QbH) pelo sítio na proteína D1, ocasionando a saída da plastoquinona e interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas. A associação das moléculas herbicidas com a proteína se dá com aminoácidos diferentes do sítio, o que impede que plantas resistentes a determinado herbicida ou a um grupo de herbicidas sejam resistentes aos demais herbicidas. A morte das plantas sensíveis ocorre devido à falta de ATP e poder redutor, bem como ao rompimento das membranas, causado pela peroxidação dos lipídeos por radicais livres. A clorose foliar é resultado do rompimento das membranas.

É um herbicida usado para o controle seletivo em pré-emergência das plantas daninhas mono e dicotiledôneas na cultura da cana-de-açúcar. Os sintomas são geralmente clorose foliar seguida por necrose. A clorose comumente é observada inicialmente nas nervuras das folhas e depois se espalha para áreas entre nervuras (RODRIGUES, 2005).

Os sintomas agudos surgem em poucos dias e aparecem como áreas verde-claras que progridem para manchas “molhadas”, para posteriormente tornarem-se necróticas. Já os sintomas crônicos surgem depois de diversos dias, causando murchamento, aparecimento de pústulas do tipo prateado ou acinzentado, para avançarem para rápido amarelecimento e, posterior necrose.

Ainda, segundo estes mesmos autores, o herbicida é fortemente adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais do solo e apresentam pouca mobilidade no perfil do solo. Tendendo, a ser relativamente persistentes nos solos, embora em doses seletivas às culturas eles raramente causem problemas de resíduos.

No solo, são decompostos pela atividade microbiana, ou seja, principalmente por bactérias tipo *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Bacillus*, *Sarcina* etc. e fungos tais como *Penicillium* e *Aspergillus*. Volatilidade e decomposição química pouco contribuem para a perda destes herbicidas. Pode ocorrer fotodecomposição quando ficam expostos à radiação solar por diversos dias ou semanas sob condições secas e quentes.

## **6.4 Comportamento no Solo**

O herbicida tebuthiuron é um dos mais utilizados no controle químico de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Seu grande poder residual tem provocado dúvidas quanto a sua persistência e acúmulo no solo pelo uso em sucessivos anos. Dessa forma, estudos sobre seu potencial de lixiviação e monitoramento de seu comportamento e as possibilidades de contaminação da água subterrânea vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos.

### **6.4.1 Critérios e modelos teóricos**

NICOLELLA (1999) avaliando o risco de contaminação do lençol freático pelo herbicida tebuthiuron na cultura da cana-de-açúcar encontrou resultados que mostraram maior dificuldade de lixiviação do herbicida em solos com maior quantidade de matéria orgânica e com textura mais argilosa. Em Latossolo Roxo, por exemplo, houve baixa lixiviação do produto químico, ao contrário do encontrado em Areia Quartzosa, no qual o produto chegou a atingir, em 4 anos de simulação, 50 metros. Os trabalhos deste autor apontam que em função da solubilidade e persistência no ambiente (meia-vida maior), o tebuthiuron pode ser considerado de alto risco para águas de sub-superfície e até de aquíferos.

Simulação do comportamento dos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron realizados por PESSOA et al. (1999) com o modelo CMLS-94 em áreas de recarga do Aquífero Guarani na Microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto/SP, mostraram que todos herbicidas tiveram maior deslocamento no perfil do Neossolo Quartzarênico Órtico quando comparados ao Latossolo Vermelho psamítico, com destaque para o tebuthiuron que atingiu 9,43m para um período simulado de quatro anos.

PESSOA et al. (2003b) simularam o movimento do tebuthiuron em solos, juntamente com o aldicarb, em lençóis subterrâneos a partir de 1,5 m de profundidade, sob cultivos de banana e cana-de-açúcar no semi-árido brasileiro. Concluíram que o tebuthiuron apresentou maior potencial de risco de presença de concentrações do produto em níveis que merecem ser investigado em monitoramentos “in loco”, nos solos Latossolo Vermelho Eutrófico, Neossolo Quartzarênico Distrófico e Neossolo Quartzarênico Álico, dada a sua maior persistência e mobilidade a partir do segundo ano da aplicação e a localização dos lençóis na região. Concordaram com os resultados obtidos por PESSOA et al. (1998) em estudos de simulação

do comportamento do tebuthiuron em Areia Quartzosa, na região de Ribeirão Preto, SP, e corroboram com os fatores carbono orgânico e argila do solo, como decisivos na influência sobre a mobilidade do tebuthiuron.

Com o objetivo de elaborar mapas de identificação de áreas de maior exposição ao risco de contaminação das águas subterrâneas na microbacia do Córrego Espreado, em Ribeirão Preto-SP, PESSOA et al (2003a) utilizando o simulador CMLS-94 e o Sistema de Informações Geográficas IDRISI, simularam cenários para os herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron, num período de 4 anos, em Latossolo Vermelho Eutroférico, Latossolo Vermelho Distrófico e o Neossolo Quartzarênico. Os resultados obtidos apontaram: existência de uma maior exposição dos lençóis subterrâneos ao tebuthiuron, num total de 13,1% da área estudada, contra 5,6% à atrazina e 3,9% ao diuron; o tebuthiuron alcançou maiores profundidades em todos os solos simulados; para os quatro anos simulados nenhum dos herbicidas alcançou profundidades que atingissem a zona saturada (40m); nenhum dos herbicidas oferece risco de contaminação na faixa dos 10-20 metros de profundidade, embora o tebuthiuron tenha chegado a profundidades próximas do limite inferior da faixa (5-10 metros) em Neossolo Quartzarênico.

DUARTE (2003) avaliando o potencial de lixiviação e percolação de herbicidas aplicados na cultura da cana-de-açúcar, relatou que os ingredientes ativos atrazina, sulfentrazone, tebuthiuron, isoxoflutole, 2,4-D, ametryne e diuron apresentaram alto potencial de contaminação, segundo os métodos da EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, método descrito por COHEN et al. (1995) e GUS – “Groundwater Ubiquity Score”, método descrito por GUSTAFSON (1989), ambos para águas subterrâneas, e o método Goss, desenvolvido por GOSS (1992) para águas superficiais. Por serem métodos teóricos, recomendou-se o uso de outros métodos mais detalhados, mas também, estudo de análise da água para verificar a possível contaminação.

INOUE et al. (2003) estudaram três critérios teóricos (GUS, CDFA e Cohen) para classificar os herbicidas utilizados no estado do Paraná de acordo com o potencial de lixiviação. Concluíram que o herbicida Tebuthiuron, dentre outros, apresentou-se com alto potencial de lixiviação nos três critérios analisados. Para o referido autor os critérios utilizados são adequados como avaliação inicial do potencial de contaminação ambiental de herbicidas, a

fim de especificar quais produtos devem receber maior atenção em estudos aprofundados de longa duração.

LUIZ et al. (2004) estudando as implicações potenciais na qualidade das águas subterrâneas das atividades agrícolas da Região Metropolitana de Campinas (RMC) verificaram que o herbicida tebuthiuron, com base nos métodos de GUS e RLPI (Relative Leaching Potential Index, descrito por HORNSBY et al. (1993) apresentou o principal potencial de contaminação das águas subterrâneas em relação aos demais herbicidas analisados.

ARMAS et al. (2005) verificaram os agroquímicos utilizados na cultura da cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí num período de quatro anos. Estudaram o potencial de lixiviação dos mesmos através dos métodos GUS que avalia a lixiviabilidade de moléculas e a possibilidade de encontrá-las em águas subterrâneas, e o método LEACH (Leaching Index), que descreve a mobilidade e o potencial de poluição de águas subterrâneas e superficiais. Concluíram que o tebuthiuron, apesar do baixo volume e dosagem média comparado aos demais produtos utilizados no período, apresentou elevado potencial de lixiviação nos dois métodos analisados.

LOURENCETTI et al. (2005) compararam seis métodos teóricos utilizados para a avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas e das possibilidades de contaminação da água subterrânea. Os métodos foram: EPA, GUS, LIX, RF, AF, TLPI e o número de herbicidas estudados foram nove. Ficaram de fora os herbicidas cianazina, pendimetalina, sulfentrazona e tebuthiuron devido às dificuldades, segundo os autores, de obtenção de algumas propriedades físico-químicas na literatura. Embora os modelos não reflitam exatamente a realidade são ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento de pesticidas no ambiente, consideraram os autores. Em seu trabalho concluíram que: os métodos podem ser utilizados para priorizar quais compostos devem receber maior atenção em estudos mais complexos, como os de monitoramento ambiental; os resultados do potencial de lixiviação obtidos foram concordantes nos modelos estudados, exceto para alguns herbicidas empregados no cultivo da cana-de-açúcar, talvez pela especificidade do método; a ocorrência de determinado pesticida em água subterrânea depende, além do seu potencial de lixiviação, da vulnerabilidade natural do aquífero e da quantidade do pesticida aplicado; métodos de previsão de lixiviação podem ser úteis para

avaliar o potencial de contaminação da água subterrânea em área que apresentam elevado consumo de diversos pesticidas, como na monocultura da cana-de-açúcar.

#### **6.4.2 Pesquisas em laboratório e em campo**

LORENZI (1984) procedeu a um trabalho visando determinar o comportamento dos resíduos de tebuthiuron em solos cultivados com cana-de-açúcar, após vários anos de aplicação contínua ou descontínua. As coletas foram realizadas até um metro de profundidade em vários tipos de solos arenosos e argilosos. Ao concluir seu trabalho, verificou que a degradação do herbicida tebuthiuron nos diversos tipos de solo estudados obedeceu aproximadamente à velocidade prevista segundo a meia vida de 12 meses. Mesmo após 7 anos de uso anual ininterrupto não foi encontrado acúmulo de seus resíduos até a profundidade estudada. Concluiu ainda que a grande maioria dos resíduos de tebuthiuron se localizou nas camadas superficiais de 0-30 cm tanto em solos argilosos como em arenosos, independentemente do número de anos que o herbicida foi usado. Estes resultados acordam com BOVEY et al. (1992), BLANCO e LORENZI (1984) e EATON (1977) em que resíduos de tebuthiuron foram encontrados em profundidades não superiores a 30 cm e ainda, confirmaram a meia vida de 12 meses.

GOMES et al. (2001) estudaram a ocorrência do herbicida tebuthiuron, entre outros selecionados, em água subterrânea de uma microbacia cujo solo característico era Neossolo Quartzarênico (RQ). Monitoraram o herbicida por um período de cinco anos através de coletas de amostras de água de poço semi-artesiano com 53 metros de profundidade. Os resultados obtidos mostraram que o tebuthiuron foi encontrado em todas as amostras analisadas, porém em concentrações abaixo do nível crítico para o padrão de potabilidade estabelecido pela Organização Mundial da Saúde. Concluíram que o herbicida, mesmo em baixas concentrações, está atingindo de forma acelerada a água subterrânea em solos arenosos, necessitando de investigações mais detalhadas. Ainda, ressaltaram que as características físicas dos solos aliadas ao alto potencial de lixiviação e às características físico-químicas do herbicida tebuthiuron conduzem ao risco potencial de contaminação da água subterrânea.

MATALLO et al. (2003) desenvolveram um estudo em lisímetro para determinar a lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em colunas de solos (Latossolo Vermelho Distrófico psamítico (LVdq) de textura média e o segundo Neossolo Quartzarênico (RQ) de

textura arenosa) coletados em área típica de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto-SP. O método analítico utilizado para determinação dos resíduos desses produtos na água foi à cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), após extração por agitação com diclorometano: isopropanol (9:1). Dentro dos resultados obtiveram maior quantidade total de tebutiuron e diuron lixiviados no Neossolo Quartzarênico, indicando maior mobilidade em solo de textura arenosa (baixo teor de argila e baixo teor de matéria orgânica) que contribuíram para a maior mobilidade dos herbicidas. Concluíram que tanto o tebutiuron como o diuron lixiviaram através da camada de 50 cm para ambos os solos estudados. O teor de matéria orgânica do solo teve destaque quanto a lixiviabilidade no perfil, principalmente para o tebutiuron. Os baixos teores de matéria orgânica no Neossolo propiciaram maior lixiviação dos herbicidas.

BRONDI e LANÇAS (2004) monitoraram os mananciais de água potável de Araraquara-SP para verificar a presença de pesticidas largamente utilizados na cultura da cana-de-açúcar da região, entre eles o tebutiuron. Empregaram as técnicas de extração LLE (Liquid-Liquid Extration) e SPE (Solid Phase extration) e submetem as amostras à cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Concluíram, a partir da análise dos resultados, que nenhum dos componentes (herbicidas) analisados, entre eles o tebutiuron, foi encontrado nas amostras coletadas na bacia dos córregos Ribeirão das Cruzes, Anhumas e Paiol.

Para estudar a possibilidade dos herbicidas usados na região de Ribeirão Preto-SP serem carreados para as águas subterrâneas do Aquífero Guarani, CERDEIRA et al. (2005) coletaram amostras de água durante os anos de 1996 a 2003, em diferente locais e submetidas à cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massa (MS) para quantificar os herbicidas usados na região. A análise dos dados das amostras indicou que os herbicidas estudados, entre eles o tebutiuron, não foram encontrados nas águas subterrâneas. Nas águas superficiais há o risco de contaminação por alguns herbicidas, mas não foram encontrados resíduos de tebutiuron. Utilizando-se o simulador CMLS-94 (Chemical Movement in Layered Soil” nenhuma lixiviação foi encontrada até a profundidade de 40 m.

Objetivando determinar a capacidade de lixiviação do tebutiuron e diuron em solos argilosos e arenosos, MATALLO et al. (2005) montaram um estudo em pequenos lisímetros (colunas de solo indeformadas de 50 cm de profundidade, com 15 cm de diâmetro) nos quais

foram aplicados o diuron e o tebuthiuron nas dosagens recomendadas e em seguida irrigados. Amostras de água foram coletadas e submetidas ao método analítico HPLC – High performance liquid chromatography - para determinar a presença dos herbicidas. Também foram estudadas a sorção e degradação do diuron e tebuthiuron em laboratório. Os resultados apontaram que: o tebuthiuron lixiviou em maiores extensões que o diuron em ambos os solos, sendo maior a presença do primeiro nos solos arenosos; as análises mostraram que ambos herbicidas apresentaram baixa sorção, com o diuron apresentando baixos valores de coeficiente de sorção que o tebuthiuron em ambos os tipos de solos, em diferentes níveis; Após 256 dias, os dados indicaram rápida degradação dos herbicidas estudados em ambos os tipos de solo, em diferentes níveis.

BOEIRA e DORNELAS DE SOUZA (2005) acompanharam o movimento do herbicida tebuthiuron em três tipos de solos, isto é, Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e Neossolo Quartzarênico (RQ), através de colunas de lixiviação (80 cm de profundidade x 15 cm de diâmetro). Verificou-se em seus resultados que houve transporte de tebuthiuron até 60 cm de profundidade para o RQ; até 20 cm para o LVd e não ultrapassando 10 cm para o LVdf. Estes resultados mostram que os elevados teores de matéria orgânica encontrados nos latossolos, especialmente no LVdf indicam o comportamento sortivo do herbicida no solo, implicando em menor lixiviação do mesmo.

Estudos realizados por CERDEIRA et al. (2006) em diferentes tipos de solos – LVdq, LVdq e RQ, na Microbacia do Córrego Espreado, em Ribeirão Preto-SP, através de coletas e análises de amostras de solo e água, concluíram que: não foram encontrados resíduos de tebuthiuron nas águas coletadas; a meia-vida do tebuthiuron variou de 69 dias em áreas com cana a 49 dias em áreas sem cultura; não foram encontrados, após 240 dias, resíduos de tebuthiuron no solo, abaixo de 40 cm de profundidade.

GOMES et al. (2006) estudaram o movimento do herbicida tebuthiuron em um solo de textura média (Latossolo Vermelho Distrófico Psamítico - LVdq) e outro de textura arenosa (Neossolo Quartzarênico Órtico Típico – Rqo), representativos do aquífero Guarani. O trabalho foi realizado em colunas de solos indeformados com aplicação do herbicida tebuthiuron. Obtiveram em seus resultados boa lixiviação através da camada de 50 cm dos dois solos estudados, sendo 6,7 vezes maior no RQo. Concluíram que a baixa adsorvidade do tebuthiuron (quimicamente neutro) aliada ao baixo teor de carbono orgânico (CO), ao baixo

teor de argila e à alta condutividade hidráulica (K) conduzem a hipótese de que os mesmos devem ser os principais agentes influenciadores no processo de movimentação do tebuthiuron, especialmente no Neossolo Quartzarênico.

FERRACINI et al. (2006) monitoraram o herbicida tebuthiuron em solos representativos das áreas de recarga do Aquífero Guarani (Latosolo Vermelho Distrófico psamítico e Neossolo Quartzarênico). O monitoramento foi feito através de amostragem trimestral da água em poços, com profundidades entre 1,3 a 39 m, sendo as coletas realizadas no período de 2 anos (2004-2005). Os resultados obtidos não indicaram a presença do tebuthiuron, concluindo assim, que não há comprometimento da qualidade da água subterrânea.

A literatura consultada sobre o uso do tebuthiuron apresenta duas formas de entendimento referentes ao comportamento deste herbicida em solos de cultivo de cana-de-açúcar. A primeira indica um alto potencial de lixiviação e conseqüente probabilidade de contaminação das águas subterrâneas quando se utilizou critérios e modelos teóricos. Por outro lado, as pesquisas em laboratório e em campo, apontam em sentido contrário aos resultados dos modelos teóricos: o tebuthiuron apresenta baixo índice de lixiviação, em especial, nos solos argilosos e pequena probabilidade de comprometimento da qualidade das águas subterrâneas.

## **7 MATERIAL E MÉTODOS**

### **7.1 Caracterização da área experimental.**

O experimento foi conduzido no Campo Experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP (FEAGRI/UNICAMP), no município de Campinas-SP, cujas coordenadas geográficas são: latitude 22°48'57" sul, longitude 47°03'33" oeste e altitude média de 640 m.

O clima pela classificação climática de Koppen é uma transição entre os tipos Cwa e Cfa, indicando clima tropical de altitude com inverno seco e verão úmido. A temperatura do mês mais quente (fevereiro) é superior a 22°C chegando a 36°C. A precipitação média anual é de 1.382 mm, com o período chuvoso estando entre outubro a março (1.048 mm), o que representa 75 % do total de chuva anual. O período mais seco ocorre de junho a setembro.

O solo do local do experimento pertence à classe dos Latossolos Vermelhos Distroféricos típicos, de textura argilosa (EMBRAPA, 1999; OLIVEIRA et al., 1999).

#### **7.1.1 Caracterização do solo.**

##### **7.1.1.1 Perfil**

A caracterização do perfil do solo da área em estudo foi realizada pelo Prof. Dr. Carlos Roberto Espíndola.

##### **7.1.1.2 Propriedades físico-químicas**

Amostras de solo foram coletadas e submetidas à análise pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC) para determinação das propriedades físico-químicas do solo (densidade, % areia, textura, matéria orgânica, pH, soma de bases, C.T.C., V%, condutividade hidráulica).

##### **7.1.2 “Lisímetro de Drenagem Modificado”**

Lisímetro, palavra derivada do grego Lysis, que significa dissolução ou movimento, e metron, que é o mesmo que mensurar. É definido como grande recipiente com solo, instalado em condições de campo para representar um ambiente específico, com sistema de pesagem ou

controle de entrada e saída de água, e que apresentam uma superfície nua ou coberta por uma vegetação (ABOUKHALED et al., 1982).

O “lisímetro de drenagem modificado” montado no presente experimento é um modelo adaptado de uma experiência anterior realizada por Weber e Keller, trabalho não publicado de 1994, porém citado na obra *Agrochemical Environmental Fate State of the Art* (LENG et al., 2000).

A partir da definição dada pelo referido autor construiu-se um lisímetro que foi denominado “lisímetro de drenagem modificado” constituído por uma coluna de solo indeformado com 2,0 m de diâmetro e 3,0 m de profundidade em uma área do campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp.

Na construção do lisímetro de drenagem modificado – Figuras 11 e 12 – foram consideradas as seguintes etapas:

- 1- Demarcou-se a área experimental e nela um círculo de 2 m de diâmetro.
- 2- A partir da borda do círculo abriu-se um fosso circular de 1 m de largura por 3 m de profundidade criando-se assim um cilindro de 2 m de diâmetro por 3 m de profundidade, mantendo suas características físicas.
- 3- Impermeabilizou-se este cilindro envolvendo-o duplamente com uma película plástica de cor preta e espessura de 2 mm.
- 4- Fixou-se a ponta do plástico longitudinalmente em toda sua extensão com uma fita plástica adesiva.
- 5- Devolveu-se o solo retirado buscando recuperar o espaço original.
- 6- Abriu-se uma trincheira de 0,9 m de largura, por 2,20 m de comprimento e 3,0 m de profundidade a uma distância de 0,85 m da borda do cilindro.
- 7- Prepararam-se coletores de água assim especificados: 10 tubos de PVC branco de 1½ polegada de 1,5 m de comprimento.
- 8- Numa das pontas do tubo fez-se um corte longitudinal de 40 cm de comprimento formando uma canaleta com a metade do diâmetro do tubo, que funcionou como coletor d’água.
- 9- Na outra ponta do tubo foi feita uma rosca para colocação de tampa a ser aberta para coleta das amostras.

- 10- Na parede da trincheira abriu-se com um trado 10 perfurações distanciadas a 30, 52, 75, 105, 135, 164, 203, 230, 254, 290, 300 cm, respectivamente, a partir da superfície até a base, em sentido diagonal, mantendo um aclave de 5%.
- 11- Os tubos preparados foram inseridos nessas perfurações de forma que as canaletas se posicionassem dentro do cilindro.
- 12- As pontas com as roscas ficaram a 10 cm da parede da trincheira na qual foram inseridas.
- 13- Em volta do conjunto trincheira e cilindro foi construída uma proteção retangular em concreto de 5,70 m por 2,70. Em volta do cilindro inseriu-se uma chapa metálica para garantia de que o mesmo recebesse somente água da chuva.

Terminada a instalação do “lisímetro de drenagem modificado” foi efetuado o plantio de cana-de-açúcar, conforme as recomendações técnicas de COLETI (1987) e a aplicação do herbicida tebuthiuron.

### **7.1.3 Data de plantio e cultivar de cana-de-açúcar utilizada**

O plantio foi realizado em 15 de fevereiro de 2006 a uma profundidade média de 40-50 cm utilizando a cultivar RB83-5486 (Figura 13).

### **7.1.4 Dose do herbicida utilizada, data e forma de aplicação**

A dose do herbicida utilizada na aplicação no sistema foi a maior dose recomendada para a cultura, ou seja, 2,4 l/ha ou 1,2 kg/ha de i.a. (ingrediente ativo), conforme recomendação da bula do fabricante (DOW AGROSCIENCES, 2005).

A aplicação do herbicida foi efetuada no dia 03 de março de 2006, empregando equipamento de precisão a gás carbônico (CO<sub>2</sub>), da marca R&D Sprayers, provido de barra compensada, contendo 4 bicos de jato plano marca TeeJet XR 110.03, espaçados entre si de 0,50 m, promovendo 2,0 m de largura efetiva.

O equipamento foi operado a 2,78 Kgf/cm<sup>2</sup> (40,0 psi), empregando água como diluente e volume de aplicação de 200 l/ha ou 2 l/100m<sup>2</sup> (calibração efetuada no local, em função da velocidade do aplicador em relação à área trabalhada). Tais bicos, segundo seu fabricante Sprayng Systems CO. (USA), operando nessas condições, produzem uma

pulverização com gotas de diâmetro mediano volumétrico (DMV) de 246  $\mu\text{m}$  e um espectro de gotas com diâmetros variando de 125 a 398  $\mu\text{m}$ , nos volumes acumulativos de 2% a 98% respectivamente (SPRAYNG Systems C.O., e SPRAYNG Systems C.O., 1990).

O preparo da calda foi de 2 litros para 100  $\text{m}^2$ . Assim, a aplicação de 400 ml de calda foi realizada numa área de 20  $\text{m}^2$  incluindo a área do lisímetro (3,14  $\text{m}^2$ ). O volume correspondente aplicado na área do lisímetro foi de 0,7536 ml ou 0,3768 g de i.a..



Figura 11 – Lisímetro montado no campo experimental da FEAGRI (fevereiro 2006)



Figura 12 – Lisímetro montado no campo experimental da FEAGRI (janeiro 2007)



Figura 13 – Plantio da cana-de-açúcar.

#### 7.1.5 Coletas de amostras nas profundidades pré-determinadas

As amostras de água foram coletadas no dia seguinte após as chuvas ocorridas no local “desrosqueando” as tampas de cada tubo (Figura 14).



Figura 14: Coleta das amostras

### **7.1.6 Instalação de Sistema de Irrigação**

Em virtude da pouca ocorrência de chuvas nos meses posteriores à aplicação do herbicida (abril a setembro) foi instalado um sistema de irrigação no mês de julho (Figuras 15 e 16).

A irrigação ocorreu no mês de agosto em 4 aplicações simulando as chuvas ocorridas no mês de janeiro do mesmo ano, que totalizaram 255mm.

### **7.1.7 Análise de Resíduo do Tebuthiuron**

As amostras de água assim coletadas no sistema experimental foram analisadas pelo Laboratório de Química Ambiental da Dow AgroSciences, Mogi Mirim, São Paulo. Laboratório credenciado pelo INMETRO em Boas Práticas de Laboratório (BPL).

A metodologia de análise foi realizada por meio do método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE descrita no Anexo 1, utilizada pelo laboratório para as análises na determinação do herbicida.



Figura 15 – Detalhe do sistema de irrigação implantado no lisímetro.



Figura 16 – Detalhe do sistema de irrigação implantado no lisímetro.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Caracterização do solo

#### 8.1.1 Perfil

A caracterização do perfil do solo da área em estudo foi realizada pelo Prof. Dr. Carlos Roberto Espíndola (Figuras 17 e 18), tendo sido definido 6 horizontes: Ap, AB, Bt1, Bt2, Bw1 e Bw2 dispostos até a profundidade de 3 metros, base da trincheira.

O solo apresentou-se com grande abundância de raízes fina e muito fina até a base da trincheira, com grande expressão no horizonte Ap; bem drenado com cores vermelhas, homogêneo, com transições difusas entre os horizontes; presença de nódulos esparsos ao longo do perfil com mais intensidade no horizonte Bt1; presença de serosidade nos horizontes Bt e também no Ap e AB. Descontínua e quantidade moderada no Bt1.



Figura 17 – Caracterização do perfil do solo da área em estudo.

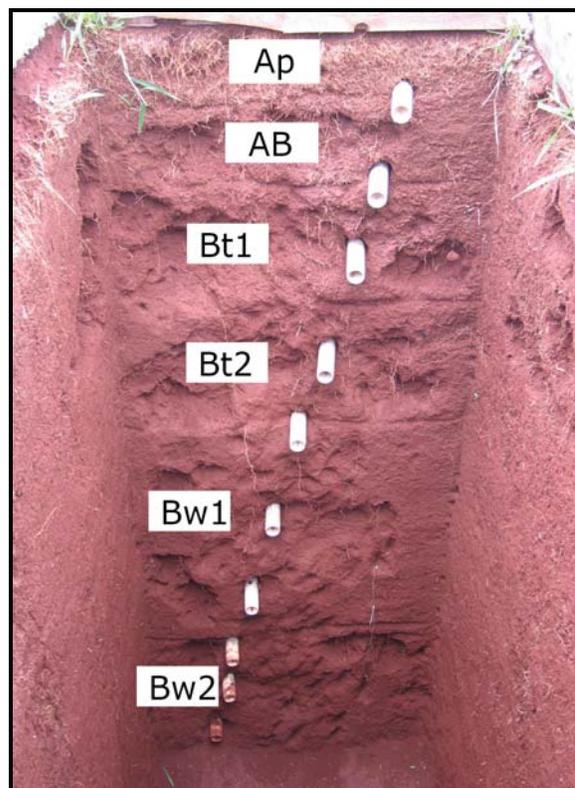


Figura 18 – Definição dos horizontes .

### 8.1.2 Propriedades físico-químicas

O resultado das amostras de solo coletadas e submetidas à análise pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) para determinação das propriedades físico-químicas do solo (densidade, % areia, textura, matéria orgânica, pH, soma de bases, C.T.C., V%, condutividade hidráulica) está descrito nos quadros 3, 4 e 5. Os quadros 3 e 4 descrevem as características físicas e o quadro 5 mostra as características químicas do solo da área experimental.

Quadro 3: Descrição dos horizontes, % de areia, silte e argila e classificação textural característicos do perfil do solo.

Horizonte	Profundidade (cm)	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
Ap	0-18	14.8	12.2	11.6	61.5	Muito Argilosa
AB	18-40	15.3	12.3	12.3	60.1	Muito Argilosa
Bt1	40-75	12.9	10.7	5.8	70.6	Muito Argilosa
Bt2	75-110	11.8	10.1	6.3	71.9	Muito Argilosa
Bw1	110-200	13.4	11.5	5.4	69.8	Muito Argilosa
Bw2	200-300	13.8	11.7	6.0	68.6	Muito Argilosa

Quadro 4: Descrição da microporosidade, macroporosidade, porosidade total e densidade do perfil do solo.

Horizonte	Microporosidade $m^3.m^{-3}$	Macroporosidade $m^3.m^{-3}$	Porosidade Total $m^3.m^{-3}$	Densidade $(mg.m^{-3})$
Ap	0.32	0.42	0.74	0.86
AB	0.20	0.41	0.61	1.03
Bt1	0.23	0.38	0.61	0.85
Bt2	0.18	0.39	0.57	0.90
Bw1	0.20	0.40	0.60	0.74
Bw2	0.19	0.41	0.60	0.79

Quadro 5: Descrição das características químicas do perfil do solo.

Horizonte	M.O. $(g.dm^{-3})$	pH	S.B.	C.T.C	V %	$K_0$ (mm/h)
Ap	41	5.3	40	78.1	51	469.02
AB	33	4.9	19.5	66.5	29	48.15
Bt1	21	5.2	26.3	57.1	46	52.97
Bt2	16	5.4	20.1	45.1	45	130.36
Bw1	13	5.8	15	35.2	43	103.7
Bw2	11	6.1	16.3	32.7	50	138.8

## 8.2 Sistemática de coleta das amostras

A sistemática de coletas das amostras obedeceu à captação direta em recipiente de polietileno de 250ml de volume nos dias 6 de março, 31 de março, 10 de abril, 28 de junho e 10 de julho. Considerando a falta de chuvas nos meses de maio, junho, julho e agosto (Figura 19), as amostras seguintes coletadas nos dias 11, 22 e 23 de agosto foram resultados da implantação de um sistema de irrigação conforme descrito abaixo.

Com exceção da coletada no dia 6 de março, em que a água atingiu o primeiro (P1) e o segundo ponto (P2), todas as demais amostras foram coletadas apenas no primeiro ponto (P1). Vale ressaltar que a falta de chuva ou mesmo a irrigação da área, não possibilitaram a lixiviação da água para os outros amostradores.

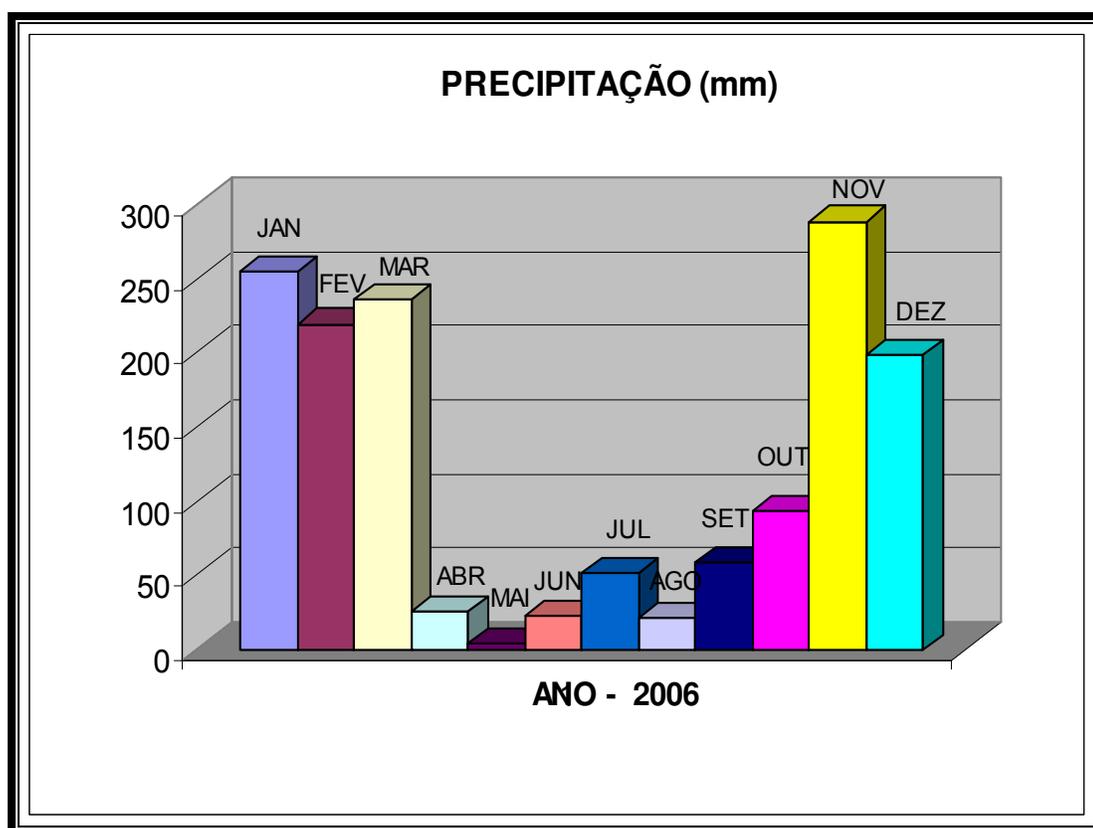


Figura 19 – Precipitações pluviométricas – ano 2006.

Fonte: CEPAGRI – UNICAMP

### 8.3 Precipitação e volumes de água encontrados nas amostras

Os dados das chuvas ocorridas e os respectivos volumes coletados durante o experimento estão descritos no quadro 6.

Quadro 6: Apresentação dos volumes das chuvas ocorridas, das datas de coleta e dos volumes obtidos nas amostras.

Data coleta amostras	Precipitação <sup>1</sup> (mm)	Volume (L)	Volume amostra (ml)	Volume (L)
6/mar	112,7	353,9	240	40,1
31/mar	78,8	247,4	295	49,3
10/abr	18,0	56,5	250	41,8
28/jun	18,8	59,0	283	47,3
10/jul	29,5	92,6	270	45,1
11/ago	35,8	112,4	230	38,4
21/ago	154,1	483,9	305	50,9
23/ago	65,0	204,1	295	49,3

<sup>1</sup> Chuva ou irrigação (mm) ocorrida 1 semana anterior à coleta das amostras

A primeira coluna mostra as datas das coletas.

A segunda coluna apresenta o volume da precipitação ocorrida uma semana antes da coleta, com base nos dados da CEPAGRI. Para as coletas do mês de agosto, conforme descrito na metodologia utilizou-se irrigação, simulando o volume de chuvas ocorridas no mês de janeiro (254,9 mm) do mesmo ano.

Considerando-se os volumes de água das precipitações e irrigações ocorridas no lisímetro notou-se que a água atingiu apenas o nível P1, exceto na primeira coleta (06/março) na qual foi possível coletar no segundo ponto (P2).

A terceira coluna indica o volume de chuva em litros na área do lisímetro correspondente a 3,14 m<sup>2</sup>.

Na quarta coluna estão apresentados os volumes em mililitros das coletas realizadas.

A quinta coluna indica o volume em litros da água que no lisímetro atingiu o nível P1. Para o cálculo tomou-se por base a volume de água coletada na área do coletor (0,0188 m<sup>2</sup>), correlacionando-a com a área do lisímetro (3,14 m<sup>2</sup>).

#### 8.4 Análise cromatográfica das amostras coletadas

Os resultados obtidos a partir da análise das amostras através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) estão apresentados no quadro 7.

Quadro 7: Apresentação da concentração (mg/kg), da massa (g) e da porcentagem (%) do tebuthiuron encontrados nas amostras.

Data coleta amostras	Conc. Tebuthiuron mg/kg	Massa (g)	% Produto encontrada
6/mar	0,49	0,020	5,3
31/mar	0,32	0,016	4,3
10/abr	0,35	0,015	4,0
28/jun	0,29	0,014	3,7
10/jul	0,30	0,014	3,7
11/ago	0,19	0,007	1,9
21/ago	0,04	0,002	0,5
23/ago	0,03	0,001	0,3

A primeira coluna mostra as datas das coletas.

A segunda coluna apresenta a concentração do herbicida tebuthiuron (mg/kg) encontrada nas amostras. Na primeira coleta foi encontrado 0,49 mg/kg do tebuthiuron. Observando as demais concentrações do produto verificou-se que ao longo do tempo, isto é, num período de aproximadamente seis meses houve um decréscimo nos valores encontrados atingindo na última coleta 0,03 mg/kg. Cabe ressaltar que na 1ª amostragem houve coleta no nível (P2), localizado a 52 cm da superfície do lisímetro, apresentando concentração de 0,49 mg/kg do produto.

A terceira coluna indica a massa do tebuthiuron encontrada (em gramas) no nível P1.

Analisando a massa (em gramas) do produto nas mesmas datas também houve um decréscimo nos valores. Na primeira coleta a massa encontrada foi de 0,020 g atingindo 0,001 g na última coleta.

A quarta coluna mostra o percentual do produto encontrado em cada amostra. A partir da somatória dos percentuais, observa-se que apenas 23,7% do produto foi encontrado no nível (P1).

## 8.5 Comportamento do herbicida tebuthiuron

A partir dos resultados das amostras de água coletadas no lisímetro quatro gráficos foram construídos visando explicar o movimento do herbicida tebuthiuron.

Os gráficos 1 e 2 mostram, respectivamente, o deslocamento considerando a concentração (mg/kg) e a massa (g) em cada coleta, juntamente com a variável tempo. Observando-se as curvas de tendência nota-se que num período aproximado de 180 dias não haveria produto encontrado nas amostras.

O gráfico 3 apresenta a relação entre a massa (g) em cada coleta e o volume de água (ml) total acumulado. Verifica-se que quando o volume acumulado atinge 2200 ml não é verificado a presença do herbicida nas amostras.

O gráfico 4 correlaciona o volume de água (ml) total acumulado e o percentual total de massa acumulada. Observa-se que quando o volume das amostras acumuladas atingiu cerca de 2200 ml de água o percentual total da massa coletada manteve-se constante, não ultrapassando 25% da massa do herbicida aplicado.

Os resultados obtidos no presente experimento, o qual considera um solo indeformado, com a cultura da cana-de-açúcar implantada, portanto uma condição de campo, em que a água recebida é direcionada no sentido vertical descendente, e considerando as limitações do sistema (lisímetro de drenagem modificado), mostraram que cerca de 24% do produto atingiu 30 cm de profundidade (posição P1) e apenas 5,4% alcançou 52cm (P2) no período de 180 dias. Os dados assim obtidos corroboram com os resultados encontrados por EATON (1978), LORENZI (1984), BLANCO e LORENZI (1984) BOVEY et al. (1992) em que resíduos de tebuthiuron através de colunas de lixiviação tiveram pequena movimentação no solo, sendo encontrados em profundidades não superiores a 30 cm, tanto em solos argilosos como em solos arenosos.

Concordam ainda com BOEIRA e DORNELAS DE SOUZA (2005) em que o movimento deste herbicida não ultrapassou 20 cm e 10 cm de profundidade, respectivamente, em solos de textura média e argilosa. Os resultados também estiveram de acordo com CEREDEIRA et al. (2006) que coletaram amostras de solo, em diferentes profundidades, e não encontraram resíduos de tebuthiuron abaixo de 40 cm.

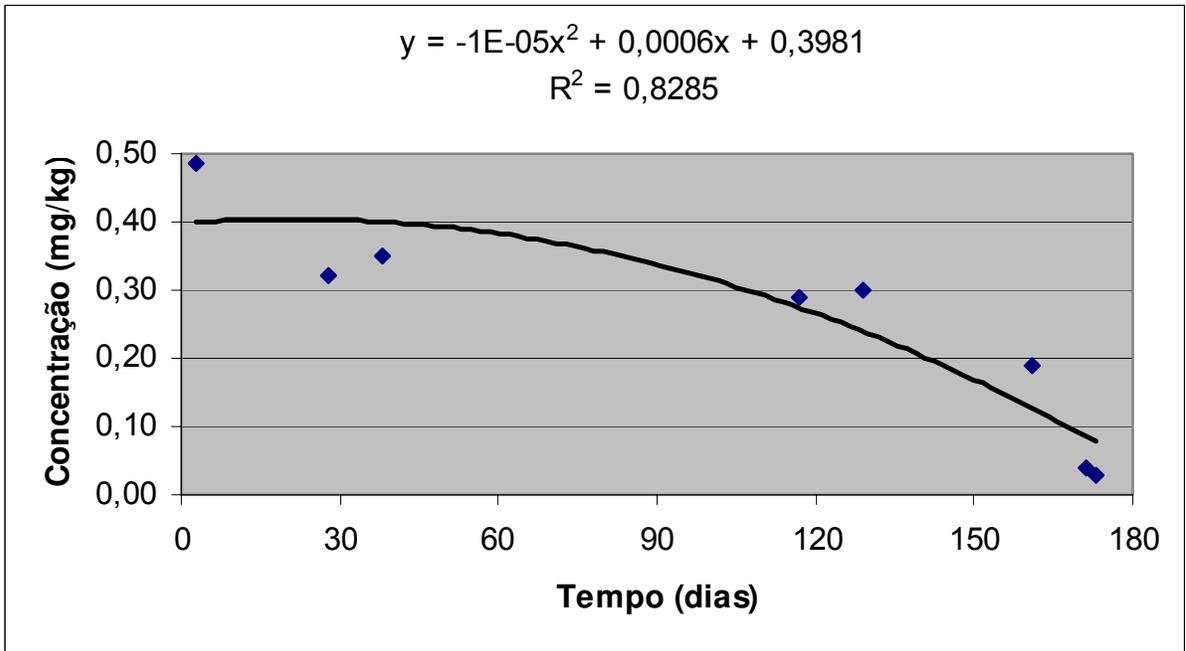


Gráfico 1: Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Concentração (mg/kg) x Tempo (dias).

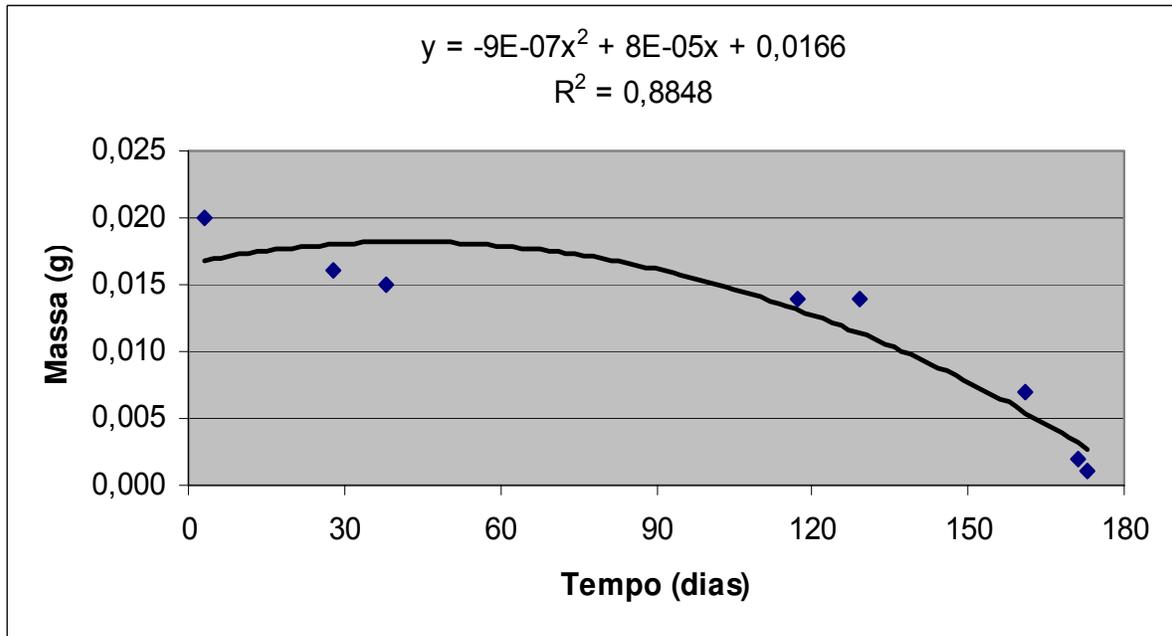


Gráfico 2: Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Massa (g) x Tempo (dias).

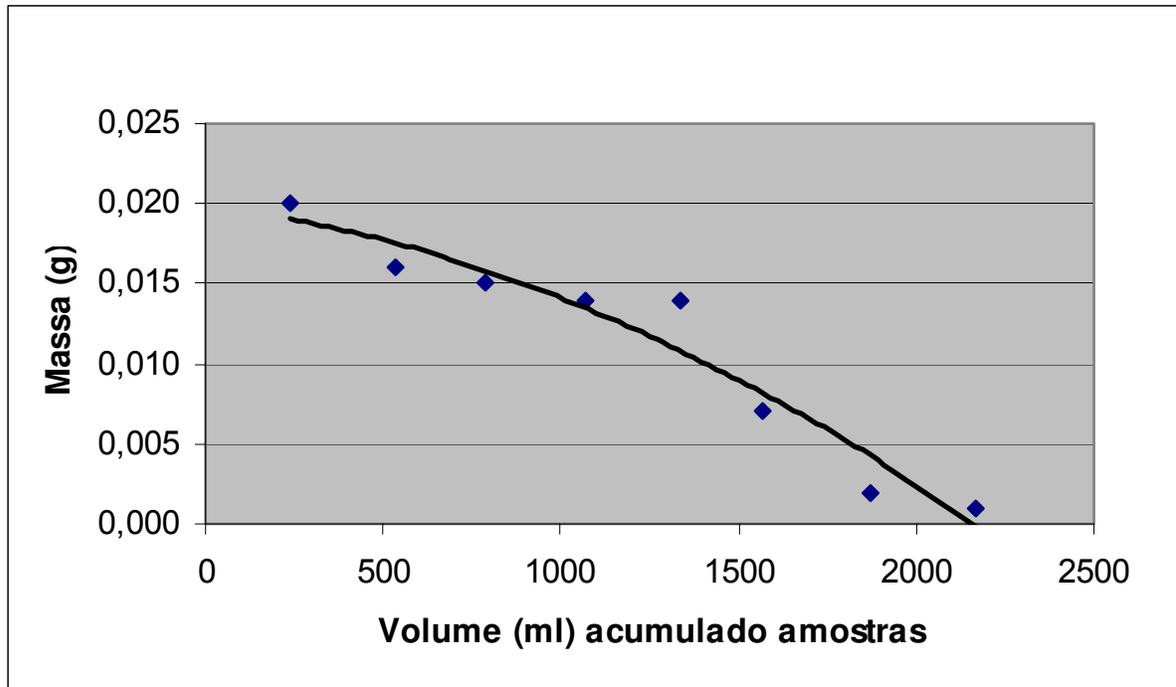


Gráfico 3: Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Massa (g) x volume de água (ml) acumulado.

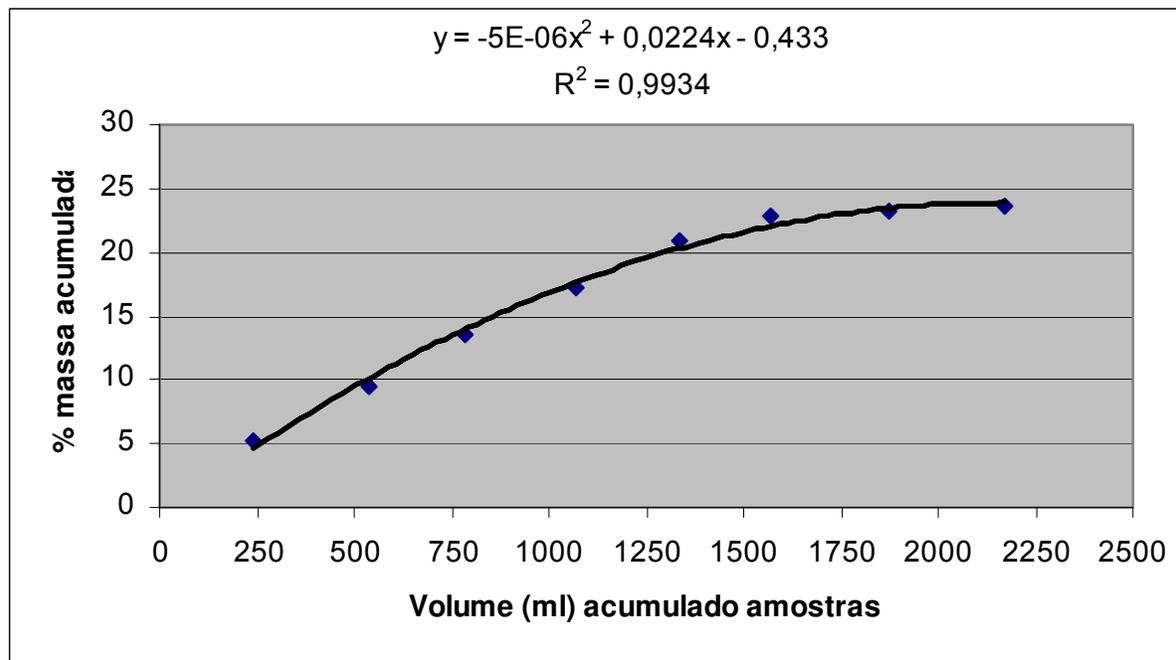


Gráfico 4: Deslocamento do herbicida tebuthiuron – Percentual total da massa coletada x volume de água acumulado das amostras.

A dificuldade de lixiviação do herbicida no perfil do solo foi perceptível por se tratar de um solo com elevado teor de matéria orgânica e textura argilosa. Este fato confirma os trabalhos conduzidos por DE MELLO FILHO et al. (1984) citado por NICOLELLA (1999), que encontrou maior concentração do tebuthiuron na camada de 0-15cm, isto é, maior adsorção do herbicida devido aos elevados teores de argila e matéria orgânica.

Os resultados também estão de acordo com os trabalhos realizados por MATALLO et al. (2003); MATALLO et al. (2005); BOEIRA e DORNELAS DE SOUZA (2005); GOMES et al. (2006) que apontam que os teores de matéria orgânica e argila são os principais agentes influenciadores na movimentação do herbicida tebuthiuron nos perfis dos solos.

Admitindo-se, portanto, que o teor de argila é um fator importante na baixa movimentação de herbicidas e a maioria dos solos do estado de São Paulo onde se cultivam cana-de-açúcar constituir-se de solos argilosos pode-se considerar que o tebuthiuron apresenta baixo risco de contaminação de águas subterrâneas.

Confirma-se a hipótese de que o herbicida tebuthiuron é adsorvido aos solos com elevados teores de argila e matéria orgânica apresentando baixa mobilidade no perfil e pequeno potencial de contaminação de águas subterrâneas para o solo característico de cultivo de cana-de-açúcar.

## 9 CONCLUSÕES

Analisando os resultados encontrados no presente experimento pode-se concluir que:

- Utilizando-se um “lisímetro de drenagem modificado”, com solo indeformado, foi possível determinar a movimentação vertical do herbicida tebuthiuron até 30 cm de profundidade em Latossolo Vermelho Distroférico (textura argilosa), predominante nas regiões tradicionais da cultura da cana-de-açúcar no estado de São Paulo.
- Conquanto houvesse pontos de coleta de amostras até 3,0 metros de profundidade, não foram encontradas concentrações do herbicida além da profundidade de 30 cm.
- Os resultados obtidos através de análise cromatográfica para determinar a concentração do herbicida (0,49; 0,32; 0,35; 0,29; 0,30; 0,19; 0,04; e 0,03 mg/kg) na solução do solo mostraram que apenas 23,6% do total do herbicida aplicado foi encontrado nas amostras. Estes resultados mostraram ainda, após um período aproximado de 6 meses, que não houve presença do herbicida tebuthiuron na solução do solo.
- O herbicida tebuthiuron não apresentou potencial de contaminação das águas subterrâneas no solo estudado.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUKHALED, A.; ALFARO, A.; SMITH, M. **Lysimeters**. Rome: FAO, 68p, 1982. (FAO Irrigation and Drainage Paper, 39).

AGRIANUAL 2006. **Anuário de Agricultura Brasileira**. São Paulo: Editora FNP Consultoria & Agroinformativos, 516p. 2006.

ARÉVALO, R. A. **Plantas daninhas da cana-de-açúcar**. Araras: IAA/PLANALSUCAR CONESUL, 46 p. 1979.

ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 6, p. 975-982, 2005.

BLANCO, H.G.; BARBOSA, J.C.; OLIVEIRA, D.A. Competição de uma comunidade natural de mato em cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), de ano e meio. In: CONGRESSO BRASILEIRO HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14., & Congresso de la Asociacion Latinoamericana de Malezas, 6., **Resumos...** Campinas, p. 30-31, 1982.

BLANCO, H.G.; e LORENZI, H. Persistência e resíduos de herbicidas em solo cultivado com cana-de-açúcar. Dados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 15. Belo Horizonte, 1984. **Resumos...** Belo Horizonte. SBHED, p.19. 1984.

BLANCO, H.G.; OLIVEIRA, D.A.; ARAÚJO, J.B.M. Competição entre plantas daninhas e a cultura da cana-de-açúcar. I. Período crítico de competição produzido por uma comunidade natural de dicotiledôneas em culturas de ano. **Biológico**, São Paulo, 45: 131-140, 1979.

BLANCO, H.G.; OLIVEIRA, D.A.; COLETI, J.T. Competição entre plantas daninhas e a cultura da cana-de-açúcar. II. Período de competição produzido por uma comunidade natural

de mato, com predomínio de gramíneas, em culturas de ano. III. Influência da competição na nutrição da cana-de-açúcar. **Biológico**, São Paulo, 47: 77-88, 1981.

BOEIRA, R.C.; DORNELAS DE SOUZA, M. **Movimento do herbicida tebuthiuron no perfil de três tipos de solo através de colunas de lixiviação**. Comunicado Técnico 25, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 4p., 2005.

BONATO, P.S.; LANCHOTE, L.V.; DREOSSI, S.A.C.; GOMES, M.A.; CERDEIRA, A.L.; CARVALHO, D. High performance liquid chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of tebuthiuron residues in drinking water. **J. High Resol. Chromatogr.** 22, (4) p. 239-241, 1999.

BOVEY, R.; MEYER, R.E. & HEIN JR., H. Soil persistence of tebuthiuron in the claypan resource areas of Texas. **Weed Science**. Champaign, 30 (2): p. 140-144, 1992.

BRONDI, S.H.G; LANÇAS, F.M. HPLC Determination of pesticide residues widely employed in sugar-cane cultures in river water samples. **Journal of liquid chromatography & related technologies**. v. 27, n.1, p. 171-179, 2004.

BRONDI, S.H.G; LANÇAS, F.M. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.3B, p. 650-653, 2005.

CÂMARA, G.M.S. Ecofisiologia da cultura da cana-de-açúcar. In: CÂMARA, G.M.S. e OLIVEIRA, E.A.M. (Eds.). **Produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba, SP: FEALQ, p. 31-64, 1993.

CARVALHO, L.C.C. Cenário-sucroalcooleiro – cana pede demanda. **STAB**, v.16, n.3, p. 6-7, 1998.

CARVALHO, L.C.C. **Cana-de-açúcar** - Um Mundo de Oportunidades. In: ATUALIDADES AGRÍCOLAS. São Paulo, 61p. 2004.

CERDEIRA, L.C.; GOMES, M.A.F.; PESSOA, M.C.P.Y.; BONATO, P.S.; LANCHOTE, V.L. Tebuthiuron in soil and water in sugarcane area in Brazil. **Boll. Chim. Igien.**, Milano, v. 51, p. 51-57, May 2000.

CERDEIRA, A.L.; SANTOS, N.A.G.; PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M.A.F.; LANCHOTE, V.L. Herbicide leaching on a recharge área of the guarany aquifer in brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, v.B40, n.1, p. 159-165, 2005.

CERDEIRA, A.L.; DE SOUZA, M.D.; FERRACINI, V.L.; QUEIROZ, S.C.N.; BOLONHEZI, D.; GOMES, M.A.F.; BALDERRAMA, O.; RAMPAZZO, P.; QUEIROZ, R.H.C.; MATALLO, M.B. **Fate of tebuthiuron herbicide in a recharge área of guarany aquifer in sugarcane field in brazil.** In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS – CONVIVENDO COM AS PLANTAS DANINHAS, Brasília, 2006. CD Rom.

CHRISTOFFOLETI, P. J. Manejo de plantas daninhas em cana-de-açúcar. **Revista Sinal Verde**: As novas armas na guerra contra o mato. RHODIA AGRO. Ano X – n.º 19 – setembro, 1997.

COLETI, J.T. **Técnica cultural de plantio.** In: CANA-DE-AÇÚCAR CULTIVO E UTILIZAÇÃO. Fundação Cargill. Campinas, Sp. v1. p.271-283, 1987.

COLETI, J.T.; RODRIGUES, J.C.S.; GIACOMINI, G.M. Influência da época de controle da matocompetição na produtividade da cana-de-açúcar, ciclo de 18 meses. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 13, Itabuna-Ilhéus-BA. **Resumo...** Itabuna, SBHED/ALAM, 1980.

COHEN, S.Z. Pesticides in ground water: An overview. In: HUTSON, D.H.; ROBERTS, T.R. (Eds.) Environmental fate of pesticides. V.7. **Wiley Chichester**: John Wiley & Sons, p. 13-25, 1990.

COHEN, S.Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSPORTH, CV.; GRANNEY, R.; **Pure appl. Chem.** 1995, 67, 2109.

DE MELLO FILHO, A.T.; ROCHA, C. L.; DA SILVA, S. A.; HONDA, T. Estudo da lixiviação e degradação de tebuthiuron em solos dos estados de São Paulo e Alagoas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 15; Congresso de La Asociación Latino Americana de Malezas, 7, Belo Horizonte, 1984.

Dow AgroSciences. **Manual de Produtos.** São Paulo. 2005.

DUARTE, N. de F. **Potenciais Impactos Ambientais da Monocultura da Canade-açúcar.** In: Valadão, R. C. & Landau, E. C. (eds.) Análise Integrada do Meio Ambiente. Lagoa da Prata, MG. Publicação em CD-Rom, Belo Horizonte, UFMG / PMLP. 2003.

EATON, B.J.; FRANK, R.; RAINEY & SHANS, C. van der. Soil residues of Tebuthiuron following single and repeat applications in sugarcane. In: ISSCT CONGRESS, 16. São Paulo, 1977. **Proceedings...** São Paulo, ISSCT, 1978. 1.P. 1049-58.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 412 p., 1999.

FERRACINI, V.L.; QUEIROZ, S.C.N.; GOMES, M.A.F.; CERDEIRA, A.L.; PEREIRA, S.A.; DORNELAS DE SOUZA, M.; SANTOS, G.L. **Monitoramento do herbicida tebutiuron em água subterrânea na microbacia do córrego espriado, região de Ribeirão Preto, SP.** Documento 54, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 9p., 2006.

FERRI, M.V.W.; RIZZARDI, M.A. Destino dos herbicidas no ambiente. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO Jr, A. (ogrs) **Herbicidologia**. Porto Alegre: R.A. Vidal & A. Merotto Jr. p. 87-99, 2001.

FOLONI, L.L. Impacto sobre o medio ambiente plantio direto. In SIEMBRA DIRECTA EM EL CONO SUR/ Coordinador R. D. Rossello – Montevideo: **Procisur**, p. 19-42. 2001.

FREITAS, S. P. et al. Controle químico de *Rottboelia exaltata* em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 22, n. 3, p. 461-466, 2004.

GOMES, M.A F.; SPADOTTO, C.A; LANCHOTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea na Microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p. 65-76. 2001.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; PEREIRA, A.S.; MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C. Movimento do herbicida Tebuthiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Bras. de Eng. Agrícola e Ambiental**, v.10, n.2, p. 479-483. 2006.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v.6, n.3, p. 701-708, 1992.

GRACIANO, P.A.; RAMALHO, J.F.G.P. Efeito da matocompetição na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum sp*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14, Campinas. **Resumo...** Campinas, SBHED/ALAM, 1982.

GRAVEL, J.G.; TURCO, R.F. Factors affecting mobility of pesticide in soil. In: PURDUE UNIVERSITY. **Herbicide action**. West Lafayette, Indiana, p.464-531, 1994.

GUIMARÃES, G.L. Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu, SP. **Anais...** Botucatu, SP: UNESP. p.121-141, 1992.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity scores: a simple method for assessing pesticide leach ability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York. v.8, p.399-357, 1989.

HORNSBY, A.G.; WAUCHOPE, R.D.; HERNER, A.E. **Pesticides properties in the environment**. New York: Springer Verlag, 227p. 1996.

HORNSBY, A.G.; BUTTLER, T. M.; BROWN, R. B. Managing pesticides for crop production and water quality protection: practical grower guides. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 46, n. 1/4, p. 187-196, 1993.

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

KUHNT, G. Long-term fate of pesticides in soil. In SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. (Eds.) **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments**. Berlin: Springer Verlag, p.123-133, 1995.

KUVA, M. A. et al. Períodos de interferências das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – capim braquiária (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, v. 21, n. 1, p. 37-44, 2003.

LANÇAS, F.M.; VILEGAS, J.H.Y; GALHIANE, M.S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos. I. Determinação de adsorção/dessorção. **Pesticidas: Revista Técnico-Científica**, Curitiba, v.4, n.4, p. 39-48, 1994a.

LANÇAS, F.M.; VILEGAS, J.H.Y; GALHIANE, M.S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos. II. Determinação da mobilidade. *Pesticidas: Revista Técnico-Científica*, Curitiba, v.4, n.4, p. 49-56, 1994b.

LANÇAS, F.M.; VILEGAS, J.H.Y; VAZOLLER, R.F.; SAMPAIO, A.V. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos. I. Determinação da biodegradação. *Pesticidas: Revista Técnico-Científica*, Curitiba, v.4, n.4, p. 57-66, 1994c.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: *Workshop sobre biodegradação*. Campinas, 1996. *Anais...* Jaguariúna: Embrapa, CNPMA, p. 81-115, 1996.

LENG, M.L.; LEOVEY, E.M.K.; ZUBKOFF, P.L. **Agrochemical Environmental Fate State of the Art**. CRC Press Lewis Publishers, New York, 410p. 2000.

LORENZI, H. **Controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar**. In: *SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA*, 1, Piracicaba, SP: COPERSUCAR, p. 179-191, 1982.

LORENZI, H. **Comportamento dos resíduos de tebuthiuron em solos cultivados com cana-de-açúcar**. In: II SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA. Piracicaba. p. 263-272, 1984.

LORENZI, H. **Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar**. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA COPERSUCAR, 4. Piracicaba, SP. *Anais...* Piracicaba, SP: COPERSUCAR, p. 281-301, 1988.

LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas, plantio direto e convencional**. 4. ed. Nova Odessa, SP: Editora Plantarum, 299p. 1994.

LORENZI, H. Plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: Plantas daninhas na lavoura do nordeste brasileiro. In: *Encontro Técnico Goal, cana-de-açúcar*, 4., 1995, Recife. **Anais...** Recife. 1995.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C.A.; SILVA, M.S.; RIBEIRO, M.L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: R. ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v.15, p. 1-14, 2005.

LOUX, M.; REESE, K.D. Effect of soil pH on adsorption and perspective of imazaquim. **Weed Science**, Champaign, v. 40, n.3, p. 490-496, 1992.

LUCHINI, L.C. **Adsorção – dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros**. Piracicaba, 91p. Dissertação. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 1987.

LUIZ, A. J. B.; NEVES, M.C.; DYNIA, J. F. Implicações potenciais na qualidade das águas subterrâneas das atividades agrícolas na Região Metropolitana de Campinas,SP. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 25**, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; CERDEIRA, A.L.; MARIN, G.C. Lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas: Revista de .Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.

MATALLO, M.B.; SPADOTTO, C.A.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F. Sorption, degradation and leaching of tebuthiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health**, v.40, n.1, p. 39-43, 2005.

MELLIS, E.V.; ANDRADE, C.A.; CHIBA, M.K. Adubação equilibrada na cana – Caderno Técnico Cultivar – Cana. **Cultivar**. Pelotas, RS nº 70. Ano VII, Fev. 2005.

MEROTTO Jr, A.; FLECK, N.G. Herbicidas inibidores do fotossistema 1. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO Jr, A. (ogrs) **Herbicidologia**. Porto Alegre: R.A. Vidal & A. Merotto Jr. p. 55-68, 2001.

MOREALE, A.; BLADEL, R. van. Behavior of 2,4-D in Belgian soils. **Journal of Environmental Quality**, v.9, n.4, p. 627-633, 1980.

NICOLELLA, G. **Avaliação do risco de contaminação do lençol freático, pelo herbicida tebuthiuron em cultura de cana-de-açúcar, utilizando geoestatística e simulador CMLS**. p.163. Tese. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

NUNES, JR. D. **A importância do Uso de Herbicidas em Cana Soca**. Informativo Agropecuário. Coopercitrus. Bebedouro-SP. Ano XIX No 225. p. 10. 2005.

OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; CALDERANO FILHO, B. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida**. Campinas: Instituto Agrônômico; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 64 p.:mapa, 1999.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M.A.F.; DORNELAS DE SOUZA, M.; CERDEIRA, A.L.; NICOLELLA, G.; MONTICELLI, A. Simulação do movimento de herbicidas utilizados no monocultivo de cana-de-açúcar em Areia Quartzosa da área de recarga do Aquífero Guarani (antigo Botucatu) em Ribeirão Preto, SP. **Revista Científica Rural**, Bagé, v.3, n.2, p. 11-19. 1998.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M.A.F.; DORNELAS DE SOUZA, M.; NICOLELLA, G.; CERDEIRA, A.L.; MONTICELLI, A. Simulação de herbicidas utilizados no monocultivo de cana-de-açúcar em latossolos da área de recarga do Aquífero Botucatu (Guarani) em Ribeirão Preto, SP. **Revista Científica Rural**, v.4, n.1, p. 15-24, 1999.

PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M.A.F.; NEVES, M.C.; CERDEIRA, A.L.; DORNELAS DE SOUZA, M. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas

subterrâneas pelos herbicidas Atrazina, Diuron e Tebuthiuron. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 111-122. 2003a.

PESSOA, M.C.P.Y.; CHAIM, A.; GOMES, M.A.F.; SILVA, A.S.; SOARES, J.M. Simulação de aldicarb e tebuthiuron movimento em solos sob cultivos de banana e cana-de-açúcar no semi-árido brasileiro. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** vol.7 no.2 Campina Grande, p. 297-302, 2003b.

PITELLI, R. A. **Dinâmica de plantas daninhas no sistema de plantio direto**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 1995. Florianópolis: Sociedade Brasileira da Ciência de Plantas Daninhas, p. 5-12, 1995.

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

PROCÓPIO, S. O.; SILVA, A. A.; VARGAS, L. Manejo e controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p. 397-452, 2004.

PROCÓPIO, S. O.; SILVA, A. A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa. 150p. 2003.

QUEIROZ, S.C.N.; LAZOU, K.; SANDRA, P.; JARDIM, I.C.S.F. Determination of pesticides in water by liquid chromatography-(electrospray ionization)- mass spectrometry (LC-ESI-MS). **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.14, p. 53-60, 2004.

QUEIROZ, S.C.N. ; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F. ; PEREIRA, A.S.; SANTOS, G.L. **Monitoramento do herbicida hexazinone em água subterrânea na microbacia do córrego Espreado, região de Ribeirão Preto-SP**. Comunicado Técnico 30, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 3p., 2006.

REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; REICHERT, J.M.; TURCO, R.F. Retencion of imazaquim in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.3, p. 397-404, 1997.

RODRIGUES, B.N. **Guia de herbicidas**, 5ed. Londrina: IAPAR, 592p. 2005.

RODRIGUES, R. **Cenário internacional é favorável ao setor sucroalcooleiro brasileiro**. In: ANUÁRIO BRASILEIRO DA CANA-DE-AÇÚCAR. Gazeta. 136p. 2004.

ROLIM, J. C.; CHRISTOFFOLETI, P. J. **Período crítico de competição das plantas daninhas com cana planta de ano**. Saccharum APC, v. 5, n. 22, p. 21-26, 1982.

RUDORFF, B. F. T.; BERKA, L. M. S.; XAVIER, A. C.; MOREIRA, M. A.; DUARTE, V.; ROSA, V. G. C.; SHIMABUKURO, Y. E. **Estimativa de área plantada com cana-de-açúcar em municípios do estado de São Paulo por meio de imagens de satélites e técnicas de geoprocessamento: ano safra 2003/2004**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 47 p. (INPE-10791-RPQ/759). 2004.

RUDORFF, B. F. T.; BERKA, L. M. S.; MOREIRA, M. A.; DUARTE, V.; XAVIER, A. C.; ROSA, V. G. C.; SHIMABUKURO, Y. E. **Imagens de satélite no mapeamento e estimativa de área de cana-de-açúcar em São Paulo: ano-safra 2003/04**. Agric. São Paulo, São Paulo, v. 52, n. 1, p. 21-39, jan./jun. 2005.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos & Ambiente. Embrapa**. Brasília-DF. 400p. 2004.

Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - **SINDAG**.  
[www.sindag.com.br](http://www.sindag.com.br). 2004.

SPRAYING SYSTEMS CO. **Produtos de pulverização para a agricultura**. Cat. 41M-P. S. Systems do Brasil. Diadema - SP. 1990, 72 p.

STUPIELLO, J. P. A **Cana-de-Açúcar como Matéria Prima**. In. CANA-DE-AÇÚCAR CULTIVO E UTILIZAÇÃO. Fundação Cargill. 2º Vol. Campinas – Sp. p. 761-804, 1978.

VENCIL, W.K. (Ed). **Herbicide Handbook** – Weed Science Society of America. Eighth Edition. Lawrence. USA. 493p. 2002.

WALKER, A. Herbicide persistence in soil. **Reviews of Weed Science**, Champaign, v.3, p. 1-17, 1987.

WILSON JT,R.G.; CHENG, H.H. Fate of 2,4-D in a Naff silt loam. **Journal of Environmental Quality**, v.7, p. 281-286, 1978.

ANEXO 1 - Descrição da metodologia para análise do tebuthiuron em água pela Dow AgroSciences,

## **RESÍDUOS DE TEBUTHIURON EM ÁGUA À 0,001 MG/KG**

### **EQUIPAMENTOS**

#### 1. HPLC 1100 system

- Cromatógrafo Líquido, Agilent modelo 1110 Series, Coluna Agilent Eclipse XDB-C8 5-Micron, 4,6 mm ID x 150 mm, P.N. 993967-906, No. Série USRK009460.
- Injetor Automático, Agilent modelo G1313A;
- Bomba Quaternária, Agilent modelo G1311A;
- Degaseificador, Agilent modelo G1322A;
- Detector Absorbâncias MWD, Agilent modelo G1365A;
- Chemstation for LC, Agilent modelo G2170AA Versão A.08.03.

2. Compartimento a vácuo para colunas de extração de fase sólida, marca Supelco.

3. Concentrador de Amostras Turbo Vap® LV, marca Zymark.

4. Banho ultrassônico, modelo 8891, marca Cole Parmer.

5. Purificador de água, Barnstead NANOpure II, marca Barnstead/Thermolyne.

### **COLUNAS DE EXTRAÇÃO**

Colunas de Octadecyl C18, para extração de fase sólida (SPE) J.T.Baker, de 3mL, 500 mg, P.N. 7020-03, marca J.T.Baker.

### **CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS:**

- Fase Móvel: 40% acetonitrila + 60% água deionizada (filtrados à 0,45 µm)
- Fluxo: 0,5 mL/min
- Comprimento de onda: 254 nm
- Volume de injeção: 100 µL

### **PROCEDIMENTO ANALÍTICO**

1. Adiciona-se 100 mL de água deionizada em provetas volumétricas de 100 mL. No caso das fortificações coloca-se 1 mL do STD de 0,10 ug/mL (metanol) e completa-se o volume com água deionizada até 100 mL.
2. Em seguida, adiciona-se 1 mL de sol. HCl 1M para trazer o pH próximo à 2.
3. Com o auxílio do processador de colunas da Supelco, são preparadas colunas de extração C18 da seguinte maneira:
  - a) Condiciona-se as mesmas com 5 mL de MeOH.
  - b) Elui-se 5 mL de sol. HCl 0,01M na coluna.
  - c) Elui-se os 100 mL da amostra.
  - d) Lava-se o frasco acima (proveta) com mais 10 mL de sol. HCl 0,01M e em seguida elui-se na coluna.
  - e) Repete-se novamente o item anterior, usando mais 10 mL de sol. HCL 0,01M. Até esta etapa, todo o eluato foi descartado.
  - f) Deixa-se a coluna secar no vácuo.

4. Retira-se a coluna do processador e, com o auxílio de ar comprimido, seca-se completamente a mesma.
5. Coloca-se novamente a coluna no processador Supelco. Elui-se 3 mL de metanol na coluna; recolhendo o eluato em um tubo de centrífuga.
6. Leva-se o mesmo ao turboevaporador (50°C, 15 psi) por 30'. Restando um pouco de água no tubo, adiciona-se mais 1 mL de metanol e evapora-se até a secura.
7. Redissolve-se o tubo com 1 mL de solução 50:50 metanol:água deionizada. Leva-se ao ultrassom por 1'.
8. Injeta-se 100 µL no HPLC 1100.