KASSIO FERREIRA MENDES

SORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DO OXADIAZON NO SOLO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

RIO PARANAÍBA
MINAS GERAIS − BRASIL
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação da Biblioteca UFV Campus de Rio Paranaíba

D
M538s
2013

Mendes, Kassio Ferreira, 1990-
Sorção, lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo / Kassio Ferreira Mendes. – Rio Paranaíba, MG, 2013.
xi, 72f. : il. ; 29cm.

Orientador: Marcelo Rodrigues dos Reis
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa Campus de Rio Paranaíba, 2013
Inclui bibliografia.

1.Bioindicador. 2. Herbicida neutro. 3. Retenção .
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.
CDD 22.ed. 631.45

KASSIO FERREIRA MENDES

SORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DO OXADIAZON NO SOLO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de março de 2013.

Prof. Carlos Eduardo Magalhães dos Santos
(Coorientador)

Profª. Miriam Hiroko Inoue

Prof. Renato Adriane Alves Ruas

Prof. Marcelo Rodrigues dos Reis
(Orientador)

Aos meus pais, Aparecido e Mércia, pelo apoio e incentivo.

Ofereço e dedico.

"Todo o lugar que pisar a planta
do vosso pé vo-lo tenho dado, como
eu disse a Moisés."
(Josué 1:3)

AGRADECIMENTOS

Rendo graças a Deus, por ter estendido a sua mão de misericórdia ao meu favor e ter cumprido as suas fiéis promessas para comigo, me concedendo força, fé e perseverança, para que pudesse vencer mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Aparecido Ferreira Mendes e Mércia Ferreira da Silva Mendes, por todo amor e dedicação que sempre me proporcionaram, pelos quais sinto orgulho de chamá-los de pais, meu eterno agradecimento por terem me conduzido ao caminho certo e pela confiança em mim depositada, contribuindo assim para a minha formação.

Às minhas irmãs Keyla Ferreira Mendes e Karla Ferreira Mendes, ao meu sobrinho Kauã Mendes Costa, e a minha namorada Andréia Correia da Silva, pelo carinho, incentivo e força.

Ao Orientador Professor Marcelo Rodrigues dos Reis, pela paciência, conhecimentos e dedicações cedidas para a concretização do trabalho.

Aos Professores Carlos Eduardo Magalhães dos Santos e Miriam Hiroko Inoue, pela amizade, atenção e disponibilidade de tempo. Pelas sugestões e pelas críticas que muito contribuíram para a qualidade final desse trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, Campus de Rio Paranaíba e ao Instituto de Ciências Agrárias, pela oportunidade ímpar e pelo apoio concedido no mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão das bolsas de estudo e pelo apoio financeiro.

À minha amiga Ana Karollyna Alves de Matos, pela amizade e brilhante convivência, que diretamente contribuiu para a realização desse trabalho.

Aos amigos e integrantes do Núcleo de Estudo de Herbicida na Planta e no Solo – NEHPSOL: Álvaro Augusto Pereira, Ana Caroline de Lourdes Pereira Assis, Antônio Rafael da Silva Nunes, Clebson Gomes Gonçalves, Helbert Morais Braz, Kellem Camila Walperes, Rafael Augusto Andrade Silva, Remon Ribeiro da Silva, Roque de Carvalho Dias, Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves e Wellington Luiz de Almeida; pela amizade inestimável e pelo imprescindível auxílio na execução desse trabalho.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, em destaque Marcelo César Rosa Lara, pelas trocas constantes de informações e pelo entretenimento.

À Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos do Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa, pela excelente integração durante a execução desse trabalho e apoio inquestionável nas análises cromatográficas.

Aos grandes amigos e as tias do Chuveiro Torto, em especial Amanda Fernandes, Ana Carolina Françani, Beatriz Alves, Érica Nayara, Gustavo Forlin, Gustavo Magnino, Lígia Brandão, Renê Milagres, Rosana Mesquita e Thiago Amorim; pelo ótimo convívio e pelo companheirismo.

E finalmente, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desse trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

KASSIO FERREIRA MENDES, filho de Aparecido Ferreira Mendes e Mércia Ferreira da Silva Mendes, nasceu na cidade de Barra do Bugres, Mato Grosso, em 01 de novembro de 1990.

Em janeiro de 2012, graduou-se em Agronomia pela Universidade do Estado de Mato Grosso, Campus de Tangará da Serra, Mato Grosso, Brasil.

Em fevereiro de 2012, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal pela Universidade Federal de Viçosa, Campus de Rio Paranaíba, submetendo-se à defesa de dissertação em 21 de março de 2013.

ÍNDICE

RESUMO ..... **viii**

ABSTRACT ..... **x**

1. INTRODUÇÃO GERAL **1**

2. LITERATURA CITADA **4**

3. LIXIVIAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DO OXADIAZON EM FUNÇÃO DO MOMENTO DE APLICAÇÃO DE LÂMINA D'ÁGUA E INCORPORAÇÃO DE MATERIAL ORGÂNICO NO SOLO **7**

3.1. RESUMO 7
3.2. ABSTRACT 8
3.3. INTRODUÇÃO 9
3.4. MATERIAL E MÉTODOS 11
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 13
3.5.1. Lixiviação do oxadiazon 13
3.5.2. Efeito residual do oxadiazon 18
3.6. LITERATURA CITADA 25

4. DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE RESÍDUOS DE OXADIAZON NO SOLO **29**

4.1. RESUMO 29
4.2. ABSTRACT 30
4.3. INTRODUÇÃO 31
4.4. MATERIAL E MÉTODOS 33
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 36
4.5.1. Validação do método analítico de extração 36
4.5.2. Quantificação de resíduo de oxadiazon nos solos 39
4.6. LITERATURA CITADA 45

5. SORÇÃO DO OXADIAZON EM SOLOS CULTIVADOS COM ALLIACEA **51**

5.1. RESUMO 51
5.2. ABSTRACT 52
5.3. INTRODUÇÃO 53
5.4. MATERIAL E MÉTODOS 54
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
5.6. LITERATURA CITADA 67

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS **72**

RESUMO

MENDES, Kassio Ferreira, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2013. **Sorção, lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo.** Orientador: Marcelo Rodrigues dos Reis. Coorientadores: Carlos Eduardo Magalhães dos Santos e Cláudio Pagotto Ronchi.

O solo é o destino final dos herbicidas usados na agricultura, sejam eles aplicados diretamente no solo ou na parte aérea das plantas. Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Dessa forma, objetivou-se neste trabalho avaliar a dinâmica do oxadiazon em áreas cultivadas com Alliaceae no Cerrado Mineiro, enfatizando a sorção, lixiviação e efeito residual. A lixiviação e o efeito residual do oxadiazon foram avaliados no campo utilizando a técnica de bioensaio (*Avena sativa* L.), no delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 4 x 2 x 4 + 1, com quatro repetições. As parcelas experimentais foram constituídas dos momentos de aplicação de lâminas d'água (0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon), além da testemunha (0 mm e 0 g ha^{-1} de oxadiazon). As subparcelas de incorporação (8 t ha^{-1}) ou não de material orgânico no solo e as subsubparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m). Coletaram-se amostras de solo para a determinação da lixiviação do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) aos 0, 30, 60 e 90 dias após a aplicação (DAA) do oxadiazon e para determinar o efeito residual aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 DAA. Para determinar os resíduos de oxadiazon, utilizou-se delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 2 x 4 x 8 + 1, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas de incorporação (8 t ha^{-1}) ou não de material orgânico no solo, além da testemunha (0 t ha^{-1} e 0 g ha^{-1} de oxadiazon). As subparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) e as subsubparcelas de épocas de coleta de solo (0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 DAA). As amostras foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT). Na avaliação da sorção em casa de vegetação, utilizaram-se areia lavada e 22 solos provenientes de áreas cultivadas com Alliaceae no Cerrado Mineiro. Determinaram-se a DL50, dose letal capaz de inibir 50% do acúmulo da massa seca do bioindicador (*A. sativa* L.), e a relação de sorção (RS) para cada solo.

Ao 0 DAA, observou-se maior lixiviação, com a aplicação sequencial de lâmina d'água de 10/10 mm, atingindo a profundidade de 0,15-0,20 m. No efeito residual avaliado por bioensaio, o maior tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foi de 54 dias, na camada de 0,00-0,05 m, na aplicação de 10/10 mm, independente da incorporação de material orgânico no solo. Na camada de 0,00-0,05 m, verificaram-se $t_{1/2}$ de 56 e 51 dias do oxadiazon no solo com e sem incorporação de material orgânico, respectivamente, nas análises cromatográficas. A DL50 foi mais expressiva (528,09 g ha^{-1}) para substrato de solo, resultando em maior (>53,00) RS. Conclui-se que o momento de aplicação de lâminas d'água interfere na lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo. A incorporação de material orgânico no solo, não afeta a lixiviação e o efeito residual do oxadiazon pelo método de bioensaio. O método sólido-líquido com partição em baixa temperatura proposto para a extração e quantificação por cromatografia líquida do oxadiazon no solo, é adequado para estudos de detecção de resíduo deste herbicida. O oxadiazon apresentou baixa mobilidade no solo pelo método cromatográfico. Em solos com incorporação de material orgânico, observaram-se maiores concentrações do oxadiazon nas diferentes profundidades e períodos, e, consequentemente, maior efeito residual. Independentemente do método de detecção e quantificação do oxadiazon, bioensaio e cromatografia, os valores de $t_{1/2}$ encontrados são próximos. Dessa forma, o método de bioensaio pode ser recomendado para monitorar resíduos de oxadiazon no solo. A sorção do oxadiazon é influenciada pelas características químicas dos solos cultivados com Alliaceae, ressaltando a correlação com o pH ($CaCl_2$), teor de magnésio, alumínio, matéria orgânica, carbono orgânico e a saturação por alumínio.

ABSTRACT

MENDES, Kassio Ferreira, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, march of 2013. **Sorption, leaching and residual effect of oxadiazon in soil.** Advisor: Marcelo Rodrigues dos Reis. Co-advisers: Carlos Eduardo Magalhães dos Santos and Cláudio Pagotto Ronchi.

Soil is the final destination of the herbicides used in agriculture, they are applied directly in soil or in aerial part of plants. On contact with the soil, herbicides are subject to physical and chemical processes that govern its fate in the environment. Thus, this study objective to evaluate the dynamics of oxadiazon in cultivated areas with Alliaceae in the Cerrado Mineiro, emphasizing the sorption, leaching and residual effect. Leaching and residual effect of oxadiazon were evaluated in the field using the technique of bioassay (*Avena sativa* L.), in a randomized block design, with treatments arranged in split split plots 4 x 2 x 4 + 1, with four replications. The experimental plots consisted of moments of applying water depths (0, 10 mm before, 10 mm after, and 10 mm before and after application of oxadiazon), and a control (0 mm and 0 g ha^{-1} of oxadiazon). The subplots incorporation (8 t ha^{-1}) or no organic material in the soil and subsubplots of depths of soil (0.00-0.05, 0.05-0.10, 0.10-0.15 and 0.15-0.20 m). Were collected soil samples to determine the leaching of oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) at 0, 30, 60 and 90 days after application (DAA) of oxadiazon and to determine the residual effect at 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 105 DAA. To determine the residues of oxadiazon, were used a randomized block design, with treatments arranged in split split plots 2 x 4 x 8 + 1, with four replications. The plots consisted of incorporation (8 t ha^{-1}) or no organic material in the soil, and the control (0 t ha^{-1} and 0 g ha^{-1} of oxadiazon). The subplots of depths of soil (0.00-0.05, 0.05-0.10, 0.10-0.15 and 0.15-0.20 m) and the subsubplots times of collection of soil (0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 and 128 DAA). The samples were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC), using technique of extraction solid-liquid with partition at low temperature (ESL-PLT). In the evaluation of sorption in a greenhouse, were used washed sand and 22 soils from cultivated areas with Alliaceae in the Cerrado Mineiro. Were determined the LD50, lethal dose able to inhibit 50% of the dry mass accumulation of bioindicator (*A. sativa* L.), and the ratio of sorption (RS) for each soil. To 0 DAA, there was greater leaching, with the sequential application of a water depth of 10/10 mm, reaching a depth of 0.15-0.20 m. In the residual effect assessed by bioassay, the longest time of half-life ($t_{1/2}$) was 54 days, in the layer of 0.00-0.05 m, in application of 10/10 mm, independent of the incorporation

of organic material in the soil. In layer of 0.00-0.05 m, there have $t_{1/2}$ of 56 and 51 days of oxadiazon in the soil with and without incorporation of organic material, respectively, in chromatographic analyzes. The LD50 was more pronounced (528.09 g ha^{-1}) to substrate of soil, resulting in higher (>53.00) RS. Were conclude that the moment of applying water depths interferes in leaching and residual effect of oxadiazon in the soil. The incorporation of organic material in the soil, not affect the leaching and the residual effect of oxadiazon by bioassay method. The method solid-liquid partition proposed for low temperature extraction and quantitation by liquid chromatography of oxadiazon in the soil, is suitable for studies detection residue of this herbicide. The oxadiazon had low mobility in soil by chromatographic method. In soils with incorporation of organic material, were observed higher concentrations of oxadiazon in different depths and periods, and, consequently, higher residual effect. Independently of the method of detection and quantification of oxadiazon, bioassay and chromatography, the values of $t_{1/2}$ found are close. Thus, the method of bioassay may be recommended to monitor oxadiazon residues in the soil. The sorption of oxadiazon is influenced by the chemical characteristics of the soils cultivated with Alliaceae, highlighting the correlation with the pH ($CaCl_2$), magnesium content, aluminum, organic matter, organic carbon and aluminum saturation.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Programa de Assentamento Dirigido do Alto Paranaíba (PADAP), implantado em 1973, abrange uma área de 60.000 ha, entre os municípios de Rio Paranaíba (60,8% da área do projeto e 19,2% da área do município), São Gotardo, Ibiá e Campos Altos, permitiu a implantação de sistemas de cultivo intensivo no Cerrado Mineiro, destacando o Alto Paranaíba (Santos, 2010). De acordo com o IBGE (2012), o município de Rio Paranaíba se destaca no cenário agrícola, sendo o maior produtor de alho (6.000 t) e de cebola (33.000 t) no Estado de Minas Gerais.

Os herbicidas são utilizados intensivamente em Alliaceae - alho e cebola, as quais são pouco competitivas com as plantas daninhas, ou seja, bastante sensíveis à convivência com outras espécies na mesma área de cultivo. Assim, o período crítico de competição de ambas as culturas variram de 40 a 100 dias (Soares et al., 2003; Williams et al., 2005; Qasem, 2006).

Em áreas cultivadas com alho, o oxadiazon é amplamente utilizado em pré-emergência na dose de 1.000 g ha^{-1}, principalmente, por ser altamente eficiente e exclusivo no controle de trevo (*Oxalis latifolia*) (Arya e Singh, 1998), que é uma das principais plantas daninhas dessa cultura. Todavia, o controle de plantas daninhas pelo oxadiazon tem sido insatisfatório, pois após 10-15 dias são necessárias aplicações de herbicidas pós-emergentes e capinas manuais, onerando o custo de produção. Somente as capinas manuais representam custo médio de 1.500,00 a 2.000,00 R$ ha^{-1}.

O oxadiazon [5-tert-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2 (3H)-ona] (Figura 1) é inibidor da enzima PROTOX (protoporfirinogênio oxidase) e pertencente ao grupo químico dos oxadiazoles (Garrido et al., 2001). O oxadiazon é aplicado em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas e culturas, atuando sobre gramíneas e dicotiledôneas, em arroz, cebola, alho e cana-de-açúcar.

Quando a PROTOX é inibida, impede a conversão de protoporfirinogênio IX para protoporfirina IX (pigmento fotodinâmico), resultando numa acumulação de protoporfirinogênio IX no cloroplasto. Além disso, estes resultados sugerem que plastídeos podem exportar protoporfirinogênio ou protoporfirina IX para síntese do grupo heme mitocondrial (precursor de citocromos). A natureza lipofílica de protoporfirinogênio IX permite que, este seja exportado do plastídio intacto para o citoplasma e as membranas envolventes (Jacobs e Jacobs, 1993; Lee et al., 1993). Neste processo, a protoporfirinogênio IX é espontaneamente oxidada a protoporfirina IX por

um herbicida insensível a enzima peroxidase (Jacobs e Jacobs, 1993). A presença de oxigênio molecular e luz faz com que a protoporfirina IX, forma o radical de oxigênio singleto (Becerril e Duque, 1989). Oxigênio singleto destrói componentes lipídicos das membranas celulares, resultando no vazamento de eletrólitos e desidratação celular, causando a morte da planta (Becerril e Duque, 1989).

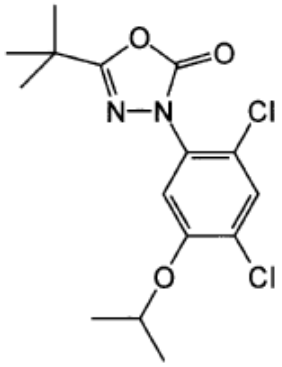


Figura 1. Estrutura química de oxadiazon.

Quando os herbicidas são aplicados no solo, em pré-emergência, ficam expostos a condições ambientais, podendo ser degradados pela influência de agentes físicos, químicos e biológicos, volatilizados, adsorvidos por colóides do solo (determinando o efeito residual) (Li et al., 2003; Andreu e Picó, 2004; Gunasekara et al., 2007) e transportados externamente por escoamento superficial e lixiviação (Vryzas et al., 2012).

No caso da lixiviação, este fenômeno refere-se ao movimento descendente, ou seja, ao carreamento dos herbicidas na matriz do solo ou com a água do solo, sendo que sua intensidade dependente das características físico-químicas do herbicida e das características de solo e clima (Inoue et al., 2003). Contudo, o efeito residual corresponde à permanência dos herbicidas no solo, podendo causar contaminação ambiental e fitotoxicidade nas culturas sucessoras (Soltani et al., 2011).

As precipitações pluviais ou irrigação antes e/ou após a aplicação dos herbicidas podem também comprometer o seu desempenho na eficiência de controle das plantas daninhas, dependendo da quantidade e da intensidade de lâmina d'água, além das formulações e as concentrações dos herbicidas utilizados (Anderson e Arnold, 1984; Martini et al., 2003; Monquero e Silva, 2007).

Diante do exposto, tem sido observado uma forte correlação entre teor de carbono orgânico do solo e sorção de herbicidas (Albarrán et al., 2003; Ahangar et al., 2008), sendo que a lixiviação dos herbicidas poderia ser reduzida pela aplicação de materiais orgânicos no solo. Apesar do elevado potencial de sorção de alguns herbicidas aplicados nos solos, estes são susceptíveis a perda da sua capacidade de sorção ao longo do tempo, dependendo da natureza do solo e da dose aplicada (Martin et al., 2012).

Na cultura do alho, é comum incorporar de 8 a 10 t ha^{-1} de composto orgânico antes do plantio de acordo com recomendações técnicas. Concomitantemente, isso pode aumentar o efeito residual dos herbicidas, reduzindo os riscos associados à contaminação das águas subterrâneas (Cabrera et al., 2008).

Para correlacionar as características químicas do solo e a sorção relativa do oxadiazon, a análise de trilha desenvolvida por Wright (1921) é fundamental, pois consiste no estudo dos efeitos diretos e indiretos de caracteres sobre uma variável principal, cujas estimativas são obtidas por meio de equações de regressão, em que as variáveis são previamente padronizadas. A importância da correlação entre característica química do solo reside na possibilidade de se avaliar o quanto a alteração em um caráter pode afetar os demais. Dessa maneira, um alto ou baixo coeficiente de correlação pode ser o resultado do efeito de outras variáveis, sem revelar a exata importância relativa dos efeitos diretos e indiretos desses fatores.

Através de modelos matemáticos, Comoretto et al. (2008) estimaram que 91% da dose de oxadiazon aplicada inicialmente, permanecem no residual do solo e água, e apenas uma pequena quantidade (<0,1%) lixivia abaixo de 0,05 m de profundidade do solo.

A aplicação intensiva de oxadiazon em solos cultivados com Alliaceae poderá favorecer a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Dessa forma, o conhecimento referente ao comportamento do oxadiazon pode auxiliar na prevenção dos prejuízos ambientais e na dinâmica das moléculas do herbicida presente no solo.

De maneira geral, o monitoramento ambiental, realizado por meio de estudos de campo bem planejados, é considerado o melhor procedimento de avaliação, gerando informações que subsidiem ações para minimizar os impactos ambientais (Filizola et al., 2002) e maximizar a eficácia do herbicida.

Não foram encontrados artigos referentes ao comportamento ambiental do oxadiazon no Brasil. Isso reflete na grande necessidade de pesquisas nos estados produtores de Alliaceae, como o Estado de Minas Gerais, beneficiando direta ou

indiretamente os profissionais da agricultura e a sociedade, em termos econômicos e ambientais.

A matéria orgânica e o momento de aplicação das lâminas d'água presente nos solos cultivados com Alliaceae no Cerrado Mineiro podem contribuir significativamente para o aumento da sorção relativa do oxadiazon, reduzindo a lixiviação e aumentando o efeito residual do herbicida.

Com isso, objetivou-se avaliar, em condições de casa de vegetação e campo, a dinâmica do oxadiazon em áreas cultivadas com Alliaceae no Cerrado Mineiro, enfatizando a lixiviação, efeito residual e sorção.

2. LITERATURA CITADA

AHANGAR, A. G.; SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Separating the effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. **Chemosphere,** v. 72, n. 6, p. 886-890, 2008.

ALBARRÁN, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CORNEJO, J. Effects of solid-olive mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. **Soil Use and Management,** v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.

ANDERSON, M. D.; ARNOLD, W. E. Weed control in sunflowers (*Helianthus annuus*) with desmediphan and phenmediphan. **Weed Science,** v. 32, n. 3, p. 310-314, 1984.

ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends in Analytical Chemistry,** v. 23, n. 10/11, p. 772-789, 2004.

ARYA, M. P. S.; SINGH, R. V. Direct and residual effect of oxadiazon and oxyfluorfen herbicides on the control of *Oxalis latifolia* in soybean. **Indian Journal of Weed Science,** v. 30, n. 1/2, p. 36-38, 1998.

BECERRIL, J. M.; DUKE, S. O. Protoporphyrin IX content correlates with activity of photobleaching herbicides. **Plant Physiology,** v. 90, n. 3, p. 1175-1181, 1989.

CABRERA, A.; COX, L.; WILLIAM, C.; KOSKINEN, W. C.; SADOWSKY, M. J. Availability of triazine herbicides in aged soils amended with olive oil mill waste. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 56, n. 11, p. 4112-4119, 2008.

COMORETTO, L.; ARFIB, B.; TALVA, R.; CHAUVELON, P.; PICHAUD, M.; CHIRON, S.; HÖHENER, P. Runoff of pesticides from rice fields in the Ile de

Camargue (Rhône river delta, France): Field study and modeling. **Environmental Pollution,** v. 151, n. 3, p. 486-493, 2008.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659-667. 2002.

GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. F. C.; DELERUE-MATOS, C.; BORGES, M. F. M.; BRETT, A. M. O. Electroanalytical determination of oxadiazon and characterization of its base-catalyzed ring-opening products. **Electroanalysis,** v. 13, n. 3, p. 199-203, 2001.

GUNASEKARA, A.; TROIANO, J.; GOH, K. S.; TJEERDEMA, R. S. Chemistry and fate of simazine. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 189, p. 1-23, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **IBGE cidades.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 26 dez. 2012.

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

JACOBS, J. M.; JACOBS, N. J. Porphyrin accumulation and export by isolated barley (*Hordeum vulgare*) plastids (effect of diphenyl ether herbicides). **Plant Physiology,** v. 101, n. 4, p. 1181-1187, 1993.

LEE, H. J.; DUKE, M. V.; DUKE, S. O. Cellular localization of protoporphyrinogen-oxidizing activities of etiolated barley (*Hordeum vulgare* L.) leaves. **Plant Physiology,** v. 102, n. 3, p. 881-889, 1993.

LI, H.; SHENG, G.; TEPPEN, B. J.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. A. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America Journal,** v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.

MARTIN, S.; KOOKANA, R. S.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials,** v. 231/232, p. 70-78, 2012.

MARTINI, G.; PEDRINHO JR., A. F. F.; DURIGAN, J. C. Eficácia do herbicida glifosato-potássico submetido à chuva simulada após a aplicação. **Bragantia,** v. 62, n. 1, p. 39-45, 2003.

MONQUERO, P. A.; SILVA, A. C. Efeito do período de chuva no controle de *Euphorbia heterophylla* e *Ipomoea purpurea* pelos herbicidas glyphosate e sulfosate. **Planta Daninha,** v. 25, n. 2, p. 399-404, 2007.

QASEM, J. R. Response of onion (*Allium cepa*) plants to fertilizers, weed competition duration, and planting times in the central Jordan Valley. **Weed Biology and Management**, v. 6, n. 4, p. 212-220, 2006.

SANTOS, M. A. **A influência da dinâmica demográfica e domiciliar no processo de ocupação do Cerrado Brasileiro: o caso do Programa de Assentamento Dirigido do Alto Paranaíba, Minas Gerais, Brasil.** 2010. 152 f. Tese (Doutorado em Demografia) - Centro de Desenvolvimento e Planejamento Regional, Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOARES, D. J.; PITELLI, R. A.; BRAZ, L. T.; GRAVENA, R.; TOLEDO, R. E. B. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cebola (*Allium cepa*) transplantada. **Planta Daninha**, v. 21, n. 3, p. 387-396, 2003.

SOLTANI, N.; MASHHADI, R. H.; MESGARAN, M. B.; COWBROUGH, M.; TARDIF, F. J.; CHANDLER, K.; SWANTON, C. J.; SIKKEMA, P. H. The effect of residual corn herbicides on soybean injury and yield seeded in the same season. **Canadian Journal of Plant Science,** v. 91, n. 3, p. 571-576, 2011.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E. N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br−, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. **Water Research,** v. 46, n. 6, p. 1979-1989, 2012.

WILLIAMS, M. M.; RANSOM, C. V.; THOMPSON, W. M. Duration of volunteer potato (*Solanum tuberosum*) interference in bulb onion. **Weed Science**, v. 53, n. 1, p. 62-68, 2005.

WRIGHT, S. Correlation and causation. **Journal of Agricultural Research,** v. 20, n. 7, p. 557-585, 1921.

3. LIXIVIAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DO OXADIAZON EM FUNÇÃO DO MOMENTO DE APLICAÇÃO DE LÂMINA D'ÁGUA E INCORPORAÇÃO DE MATERIAL ORGÂNICO NO SOLO

3.1. RESUMO

O conhecimento dos processos envolvidos na interação herbicida-solo é de fundamental importância para minimizar os efeitos negativos ao ambiente, em especial, aos recursos hídricos e aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas. Objetivou-se, neste trabalho, avaliar a lixiviação e o efeito residual do oxadiazon aplicado em pré-emergência, por meio de bioensaio, em função do momento de aplicação da lâmina d'água e material orgânico do solo. Utilizou-se delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 4 x 2 x 4 + 1, com quatro repetições. As parcelas experimentais foram constituídas de momento de aplicação de lâminas d'água (0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon), além da testemunha (0 mm e 0 g ha^{-1} de oxadiazon). As subparcelas de incorporação ou não de material orgânico (8 t ha^{-1}) no solo e as subsubparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m). Para a determinação da lixiviação do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}), coletaram-se amostras de solo aos 0, 30, 60 e 90 dias após a aplicação (DAA) do oxadiazon, e para determinar o efeito residual foram aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 DAA. Ao 0 DAA, a lixiviação foi maior com aplicação sequencial de lâmina d'água de 10/10 mm, atingindo a profundidade de 0,15-0,20 m. O maior tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do oxadiazon foi de 54 dias na camada de 0,00-0,05 m com aplicação de 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon. Conclui-se que o momento de aplicação de lâminas d'água interfere na lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo, podendo aumentar a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, ao atingir as camadas mais profundas do solo. A incorporação de material orgânico no solo não afetou a lixiviação e efeito residual do oxadiazon.

Palavras-chave: bioindicador, eficiência, mobilidade, persistência.

LEACHING AND EFFECT RESIDUAL OF OXADIAZON IN FUNCTION OF MOMENT OF APPLICATION OF DEPTH WATER AND INCORPORATION OF ORGANIC MATERIAL IN SOIL

3.2. ABSTRACT

The knowledge of the processes involved in herbicide-soil interaction is is of fundamental importance to minimize the negative effects to the environment, especially water resources and increase efficiency in weed control. The objective of this study was to evaluate the leaching and the residual effect of oxadiazon applied in pre-emergence, through of bioassay, in function on the moment of application of water depth and organic material in soil. Was used randomized block design, with treatments arranged in split split plots 4 x 2 x 4 + 1, with four replications. The experimental plots consisted of moments of applying water depths (0, 10 mm before, 10 mm after, and 10 mm before and after application of oxadiazon), and a control (0 mm and 0 g ha^{-1} of oxadiazon). The subplots incorporation (8 t ha^{-1}) or no organic material in the soil and subsubplots of depths of soil (0.00-0.05, 0.05-0.10, 0.10-0.15 and 0.15-0.20 m). To determine the leaching of oxadiazon (1.000 g ha^{-1}), were collected soil samples at 0, 30, 60 and 90 days after application (DAA) of oxadiazon and, to determine the residual effect at 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 105 DAA. At 0 DAA, the leaching was greater with sequential application of water depth of 10/10 mm, reaching the depth of 0.15-0.20 m. The longer time of half-life ($t_{1/2}$) of oxadiazon was 54 days in the layer of 0.00-0.05 m with application of 10 mm before and after of application of oxadiazon. Were conclude that the moment of applying water depths interferes in leaching and residual effect of oxadiazon in the soil, may increase the efficacy of the herbicide on weed control, reaching the deeper layers of the soil. The incorporation of organic material in the soil did not affect the leaching and residual effect of oxadiazon.

Keywords: bioindicator, efficiency, mobility, persistence.

3.3. INTRODUÇÃO

A crescente aplicação de herbicidas pode resultar em impactos negativos aos ecossistemas e à saúde humana. Segundo El-Nahhal (2003), a proteção do meio ambiente e o controle da poluição tornaram-se uma grande preocupação em muitos países, sendo pré-requisitos para a tomada de decisão na capacidade de identificar e mensurar os herbicidas contaminantes e concentrações em nosso meio.

O comportamento de herbicidas no solo é regulado por um conjunto de processos complexos (Konstantinou et al., 2006), incluindo degradação química, decomposição microbiana (Diao et al., 2010), fotodecomposição (El-Nahhal et al., 2001), sorção por colóides no solo (Alonso et al., 2011), volatilização, escoamento superficial, lixiviação (Jones et al., 2011) e absorção por plantas.

A lixiviação compreende o movimento vertical dos herbicidas no perfil do solo saturado, atingindo as camadas mais profundas pelo fluxo de massa juntamente com a água, podendo ser sorvidos, dessorvidos e/ou degradados à medida que translocam no solo (Walker et al., 2005). O movimento rápido de herbicidas para as águas subterrâneas com a primeira chuva após a aplicação sugere que o fluxo preferencial seja comum. Isensee e Sadeghi (1995) indicam que o tempo e intensidade de chuvas em relação à aplicação de herbicidas podem ser os principais fatores que regem a lixiviação destes no solo.

Os herbicidas precisam ser lixiviados alguns centímetros abaixo da superfície do solo, sejam pela ação das águas das chuvas ou de irrigações para atingir o banco de sementes de plantas daninhas (Gerstl e Albasel, 1984). Entretanto, o transporte dos herbicidas para camadas mais profundas pode reduzir a concentração na superfície abaixo do limite necessário para o controle de plantas daninhas. Para os herbicidas lixiviados, o carreamento a maiores profundidades do perfil do solo pode aumentar o efeito residual ou persistência, em função da menor atividade microbiana, considerada a principal via de degradação da maioria dos herbicidas (Das et al., 2003).

O fluxo de água interfere no comportamento dos herbicidas no solo (Alletto et al., 2008), onde a interação com a água influencia nos mecanismos envolvidos na degradação dos herbicidas, como a mineralização, a formação de resíduos e composição da fração extraível, além da água afetar os processos bióticos e abióticos. Segundo Martini e Durigan (2004), o teor de água no solo é fundamental para garantir o sucesso do herbicida no controle das plantas daninhas, principalmente na camada superficial, de

0,00-0,02 m, que deve possuir quantidade de água suficiente para ativar e movimentar o herbicida até os dissemínulos, garantindo sua eficiência.

O efeito residual no solo é definido como o período em que o herbicida permanece ativo no solo causando efeitos tóxicos nas plantas daninhas ou nas culturas sucessoras sensíveis, com é o caso no Cerrado Mineiro, da possível fitotoxicidade inicial ao milho cultivado em sucessão às Alliaceae, que receberão aplicação pré-emergente de oxadiazon.

No entanto, o efeito residual é também influenciado pelas condições do solo, como a textura, nutrientes, cátions, teor de matéria orgânica, pH, temperatura (Martin et al., 2012; Sun et al., 2012; Piwowarczyk e Holden, 2013) e as características do herbicida, como a solubilidade em água, pressão de vapor e coeficiente de sorção no solo (Mervosh, 2003; Gianelli et al., 2011). Assim, a sorção de herbicidas no solo é o processo chave que afeta seu impacto ecotoxicológico, mobilidade ambiental, taxa de degradação e biodisponibilidade no solo, sendo um dos principais processos de redução da lixiviação dos herbicidas em solos (Morillo et al., 2002; Loganathan et al., 2009).

Neste sentido, o oxadiazon é eficaz para controle de plantas daninhas em Alliaceae (Amrutkar et al., 2002; Ghosheh et al., 2004), onde atua na inibição da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX, EC 1.3.3.4), que é uma enzima da via biossintética de clorofila (Koch et al., 2004; Murata et al., 2004; Corradi et al., 2006). No entanto, Wehtje et al. (1993) relataram que o oxadiazon é suficientemente sorvido no solo para resistir a lixiviação baseada em deslocamento. De acordo com Das et al. (2003), o efeito residual do oxadiazon é em torno de 60 dias após a aplicação.

Para monitorar o comportamento dos herbicidas nos solos, pesquisadores têm utilizado o método de bioensaio, que possui baixo custo e uma boa precisão nos resultados (El-Nahhal, 2003; Li et al., 2008). Esse método consiste em utilizar plantas sensíveis ao herbicida testado, de forma que os resíduos possam ser evidenciados por meio da alteração das características morfo-fisiológicas das plantas bioindicadoras (Melo et al., 2010).

Desta forma, considerando a relevância do assunto e a carência de informações sobre o comportamento do oxadiazon em solos de condições tropicais, objetivou-se avaliar a lixiviação e o efeito residual do oxadiazon, em função do momento de aplicação da lâmina d’água e da incorporação de material orgânico no solo.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado na área experimental da Universidade Federal de Viçosa, Campus de Rio Paranaíba, MG (latitude: 19º12’29,0”S e longitude: 46º07’57,0”O), em Latossolo Vermelho distroférrico, textura argilosa (EMBRAPA, 2006), com as características químicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características químicas do Latossolo Vermelho distroférrico da área experimental. Rio Paranaíba, MG, 2012

Solo	pH		P(res)	P(melh)	P(rem)	MO	CO	V	m
	(H_2O)	($CaCl_2$)	mg dm^{-3} (ppm)			(g dm^{-3})		(%)	
Sem[1/]	6,00	5,70	98,00	50,20	12,80	43,00	24,90	78,90	0,00
Com[2/]	7,20	6,30	250,00	96,50	14,90	49,00	28,40	84,60	0,00

Solo	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H + Al	SB	t	T
	(cmolc dm^{-3})							
Sem[1/]	0,32	5,00	1,40	0,00	1,80	6,72	6,72	8,52
Com[2/]	1,37	5,90	2,30	0,00	1,74	9,57	9,57	11,31

[1/]Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; [2/]Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Fonte: Fertilab – Laboratório de Análises de Solo e Foliar. São Gotardo, MG.

Utilizou-se delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 4 x 2 x 4 + 1, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas de momento de aplicação de lâminas d’água (0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon) em sequencial, além da testemunha (0 mm e 0 g ha^{-1} de oxadiazon) (Tabela 2). As subparcelas de incorporação (8 t ha^{-1}) ou não de material orgânico no solo, cuja composição foi de 1,0% de N; pH de 6,0; 15% de C.O. e 40% de umidade. As subsubparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m). As dimensões de cada parcela experimental foram de 1,20 x 2,50 m, totalizando 40 unidades experimentais.

Para a aplicação do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em pré-emergência, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO_2 a 200 kPa, equipado com barra de duas pontas de jato plano, 110.02, espaçadas 0,5 m entre si, com volume de calda equivalente a 200 L ha^{-1}. A aplicação do oxadiazon foi realizada com umidade do ar de 29%, umidade do solo de 46%, temperatura do ar atmosférico de 28 ºC e velocidade do vento de 3,00 km h^{-1}. Para evitar a deriva do herbicida foi utilizada uma proteção plástica retangular equivalente ao tamanho da unidade experimental, com 1,50 m de altura.

O solo da área experimental foi amostrado nas linhas laterais paralelas a área central (1,00 m^2) da parcela, nas diferentes profundidades por meio de trados do tipo sonda, com 0,10 m de diâmetro. Para determinar a lixiviação, coletaram-se amostras de solo aos 0, 30, 60 e 90 dias após a aplicação (DAA) do oxadiazon e para determinar o efeito residual por profundidade foi aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 DAA. Totalizando 160 amostras de 100 g de solo por coleta.

Tabela 2. Tratamentos com aplicação de oxadiazon em função da material orgânico no solo e momento de aplicação da lâmina d'água. Rio Paranaíba, MG, 2012

Tratamento	Oxadiazon (g i.a. ha^{-1})	Lâmina d'água (mm)	Material orgânico no solo (t ha^{-1})
1[1/]	0	0	0
2	1.000	0	0
3	1.000	10*	0
4	1.000	10**	0
5	1.000	10/10***	0
6[1/]	0	0	8
7	1.000	0	8
8	1.000	10*	8
9	1.000	10**	8
10	1.000	10/10***	8

*Antes da aplicação do oxadiazon **Depois da aplicação do oxadiazon ***Antes e depois da aplicação do oxadiazon. [1/]Testemunhas.

O solo amostrado foi acondicionado em vasos (100 mL), em seguida, realizou-se a semeadura da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), sensível ao oxadiazon (Fourie, 1992), a 0,01 m de profundidade, deixando-se duas plantas por vaso. Realizou-se uma aplicação (0,01 L) de solução nutritiva equilibrada aos 10 dias após emergência (DAE), contendo 4% de N, 14% de P_2O_5 e 8% de K_2O, com macronutrientes primários e micronutrientes (Verde Raiz 1,25 g L^{-1}), diluído 0,005 L da solução em 1 L de água.

Aos 21 DAE, coletou-se a parte aérea para determinação de massa seca (MS). As plantas foram colocadas em estufa de ventilação forçada a 72ºC, por 48 h. Os dados foram transformados para porcentagem de redução de MS em relação à testemunha (dose de 0 kg ha^{-1}), com 0 ou 8 t ha^{-1} de material orgânico.

Os dados de lixiviação e efeito residual foram submetidos à análise de variância e as médias referentes à lixiviação comparadas pelo teste de Tukey ($p<0,05$). Para os dados relacionados ao efeito residual, foram ajustadas equações de regressão ($p<0,05$) pelo teste de F, utilizando-se o modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995): $\hat{y} = a + (a - b)/(1 + (x/t_{1/2})^{(-c)})$, em que a e b correspondem a massa seca mínima e máxima, respectivamente, da MS do bioindicador (*A. sativa*) ; o c, ao declive da curva; e o $t_{1/2}$, ao tempo de meia-vida (dias) do oxadiazon, ou seja, o tempo necessário para que 50% do herbicida aplicado inicialmente seja dissipado do ambiente.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Lixiviação do oxadiazon

A interação tripla entre os momentos de aplicação de lâminas d'água, a incorporação ou não de material orgânico no solo e as profundidades do solo foi estatisticamente significativa. Porém, a incorporação (49 g dm^{-3} de MO) ou não de material orgânico no solo (43 g dm^{-3} de MO) não influenciou na lixiviação do oxadiazon nos períodos avaliados, podendo ser justificado pela semelhança de valores de MO presente no solo.

Ao 0 dia após a aplicação (DAA) do oxadiazon, na camada de 0,00-0,05 m, o momento de aplicação de lâminas d'água – antes ou depois da aplicação de oxadiazon, não interferiu no acúmulo de MS do bioindicador em relação ao tratamento sem lâmina d'água (Figura 1). Na camada de 0,05-0,10 m, as aplicações de 10 mm de água antes ou depois apresentaram um comportamento similar aos 0,00-0,05 m do solo, reduzindo em torno de 45% a MS do bioindicador. Todavia, a aplicação sequencial de 10/10 mm reduziu mais de 60% da MS, nos primeiros 0,10 m de profundidade. Inferiu-se uma movimentação mínima do oxadiazon, onde este foi detectado abaixo de 0,10 m da superfície do solo, com exceção da aplicação de 10/10 mm, que reduziu 48 e 26% da MS do bioindicador nas camadas de 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m, respectivamente (Figura 1).

Ressalta-se que as maiores reduções de MS do bioindicador não foram superiores a 80% mesmo ao 0 DAA (Figura 1). Isso pode ser justificado pela aplicação do oxadiazon a campo, condições não são controladas, onde pode haver perdas do

herbicida por deriva, volatilização, sorção e fotólise, reduzindo a eficiência do herbicida.

Na ausência de lâmina d'água, o oxadiazon apresentou menor lixiviação na camada inferior a 0,15 m de profundidade (Figura 1). Entretanto, apenas uma aplicação de 10 mm de lâmina d'água, antes ou depois da aplicação de oxadiazon, evidenciou a mobilidade do herbicida na camada de 0,05-0,10 m.

A aplicação sequencial de 10/10 mm de lâmina d'água antes e depois da aplicação do oxadiazon provavelmente promoveu a incorporação do produto nos primeiros 0,20 m do solo, observada pela redução de 25% da MS na camada de 0,15-0,20 m (Figura 1). Maior incorporação de herbicida pré-emergente pode aumentar a eficácia do controle das plantas daninhas, devido à maior quantidade de sementes do solo em contato com o produto. Segundo Prata et al. (2003), os herbicidas necessitam de maior movimentação no solo para que possam atingir as sementes ou a zona de absorção radicular das plantas daninhas para melhor desempenho do produto.

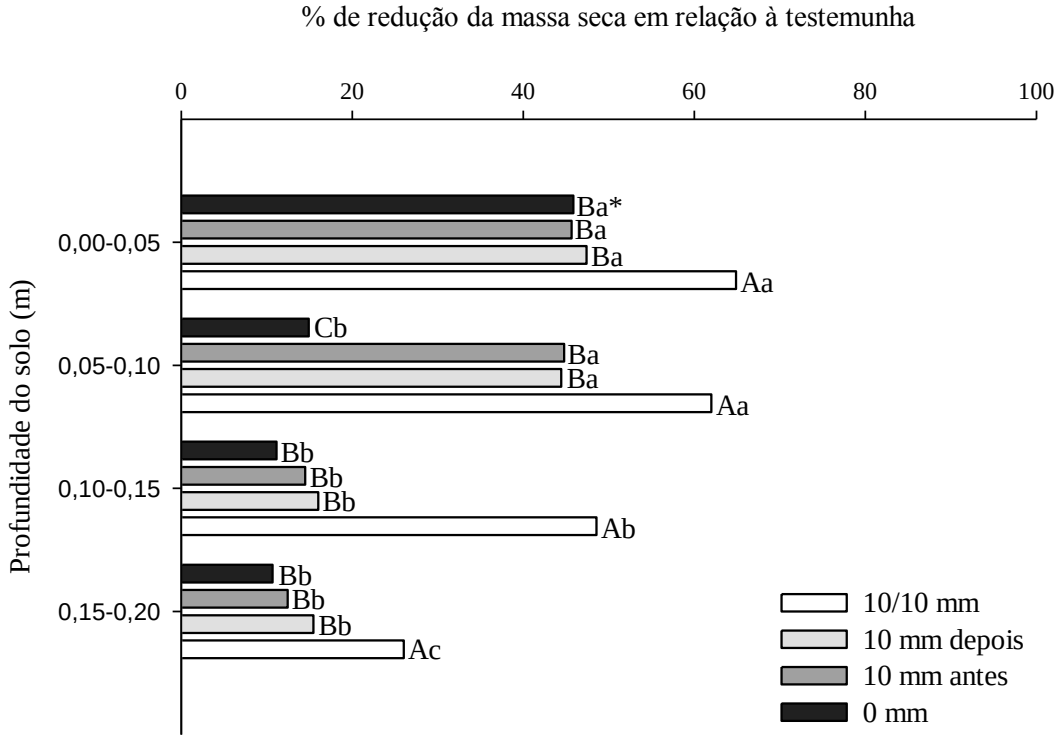


Figura 1. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, ao 0 dia após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de lâmina d'água de 0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012. *As barras seguidas de uma mesma letra maiúscula em cada profundidade do solo e minúscula numa mesma lâmina d'água não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$). C.V. (profundidade) = 11,28%. C.V. (lâmina) = 12,75%.

A maior parte da concentração total de herbicida está disponível logo nos primeiros momentos após a aplicação, ao passo que a outra parte pode ser incorporada às partículas do solo ou matéria orgânica (Poter e Parish, 1993). Entretanto, o manejo cultural influencia diretamente no comportamento do oxadiazon no solo.

Partindo desse pressuposto, Keel et al. (1998) avaliaram a influência de cinco fertilizantes com diferentes concentrações de NPK no comportamento da molécula de oxadiazon, para tal, aplicaram uma solução com 5,0 mg de ^{14}C-oxadiazon em 20 g de cada fertilizante. Posteriormente, foram aplicados 20 mL de água e coletada a solução lixiviada, este procedimento de lixiviação foi repetido diariamente ao longo de 14 dias. Verificaram-se uma liberação controlada dos adubos Nutricote (20-7-10), Meister (24-4-7) e Osmocote (17-7-12), onde cerca de 70-80% do oxadiazon foi liberado nos três primeiros eventos de lixiviação, após o sétimo evento continha menos de 1% do total de oxadiazon. De forma contrária, o adubo Polyon (24-4-12) liberou 56% de oxadiazon nos três primeiros eventos e porcentagens semelhantes durante cada um dos últimos 11 eventos de lixiviação, portanto, a superfície com rugosidade inicial do Polyon garantiu a liberação do oxadiazon a longo prazo.

Aos 30 DAA, na camada de 0,00-0,05 m, o oxadiazon reduziu 55% a MS do bioindicador na aplicação sequencial de 10/10 mm. Os demais tratamentos apresentaram redução da MS de aproximadamente de 45%, porém, não diferiram do tratamento com 0 mm (Figura 2). Para a profundidade de 0,05-0,10 m, o tratamento de 0 mm de lâmina d'água proporcionou uma menor movimentação do oxadiazon, causando uma redução $\leq$ 30% da MS do bioindicador, diferindo dos demais tratamentos. A aplicação de 10/10 mm promoveu a lixiviação do herbicida em maior proporção aos 0,10-0,15 m, sendo que abaixo dos 0,15 m de profundidade apenas traço do herbicida foi encontrado, não diferindo dos demais tratamentos na profundidade de 0,15-0,20 m (Figura 2). Tal fato pode ser justificado pela baixa redução de MS inicialmente, ao 0 DAA (Figura 1), em todas as aplicações de lâmina d'água, onde o oxadiazon provavelmente já foi dissipado no solo aos 30 DAA.

Ambrosi e Helling (1977) observaram baixa lixiviação do oxadiazon em solo argiloso, argilo-siltoso e argilomineral, proveniente de amostras localizadas em diferentes regiões dos Estados Unidos. Assim, concluíram que o oxadiazon é praticamente imóvel para todos os tipos de solo, exceto para solo arenoso devido ao maior fluxo de água através de suas partículas que são maiores e drenáveis.

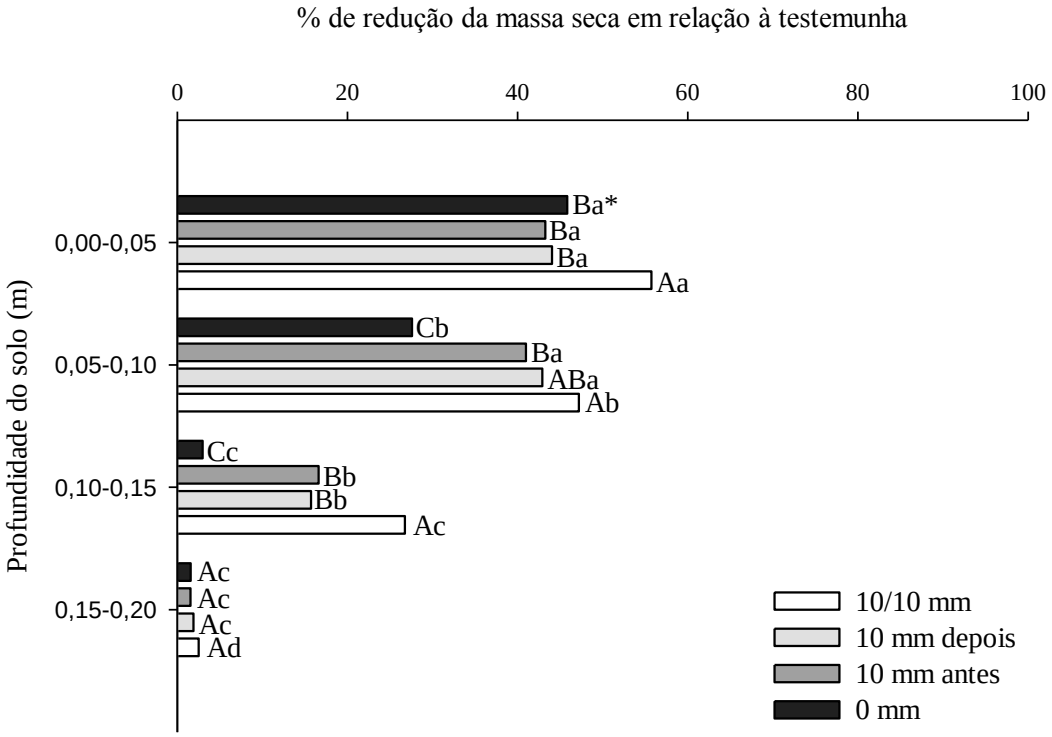


Figura 2. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, 30 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de lâmina d'água de 0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012. *As barras seguidas de uma mesma letra maiúscula em cada profundidade do solo e minúscula numa mesma lâmina d'água não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$). C.V. (profundidade) = 15,41%. C.V. (lâmina) = 9,09%.

Aos 60 DAA, a aplicação sequencial de água ainda proporciona uma maior redução da MS do bioindicador na camada de 0,10-0,15 m, comparada com os demais tratamentos nesta mesma profundidade, mas a redução de MS deste momento de aplicação foi inferior a redução de MS do bioindicador nas camadas de 0,00-0,05 e 0,05-0,10, que são iguais estatisticamente (Figura 3).

Em solo de culturas de viveiros com 1,3% de MO e 7,0% de argila, somente 0,4% do oxadiazon aplicado inicialmente, 0,1 e 100 mg kg^{-1}, foi recuperado do solo após cinco extrações com água, e a mobilidade do oxadiazon foi restrita, em virtude, da sua baixa solubilidade em água, onde o herbicida foi suficientemente sorvido para resistir ao processo de lixiviação, sendo encontrado na superfície do solo na camada de 0,02 a 0,04 m de profundidade (Wehtje et al., 1993).

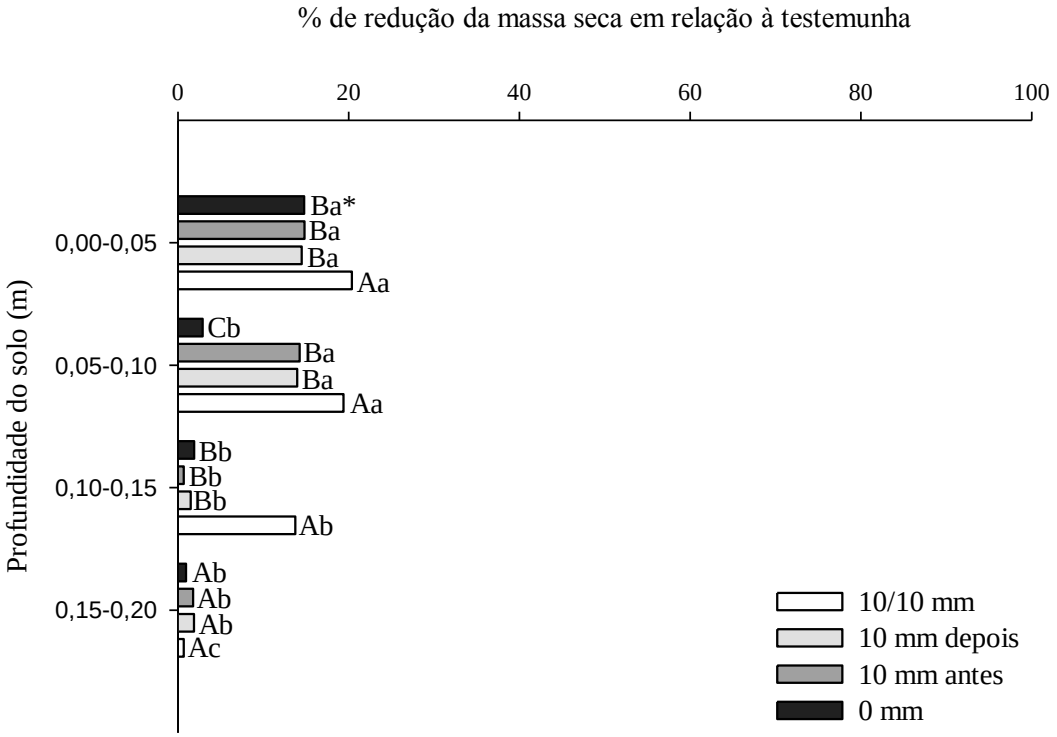


Figura 3. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, 60 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de lâmina d'água de 0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012. *As barras seguidas de uma mesma letra maiúscula em cada profundidade do solo e minúscula numa mesma lâmina d'água não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$). C.V. (profundidade) = 16,23%. C.V. (lâmina) = 15,70%.

Aos 90 DAA, observou-se diminuição drástica na atividade do oxadiazon, não havendo diferença entre os momentos de aplicação de lâmina d'água e as profundidades de solo avaliadas. Assim, à redução da MS bioindicadora foi mínima, ou seja, $\leq$ 2% (Figura 4).

Segundo Ying e Williams (2000a), o oxadiazon limitou-se à camada de 0,05 m de solo arenoso do sul da Austrália até aos 84 DAA. Abaixo desta camada foram encontrados apenas traços do produto em solo seco (24,8 µg kg^{-1}) de 0,15-0,20 m, com cromatógrafo de fase gasosa equipado com detector de nitrogênio-fósforo. As baixas concentrações de oxadiazon nas camadas subsuperficiais no solo, provavelmente, devem-se à elevada sorção associada à taxa de degradação do produto no solo, que é acelerada em solos com alto teor de água.

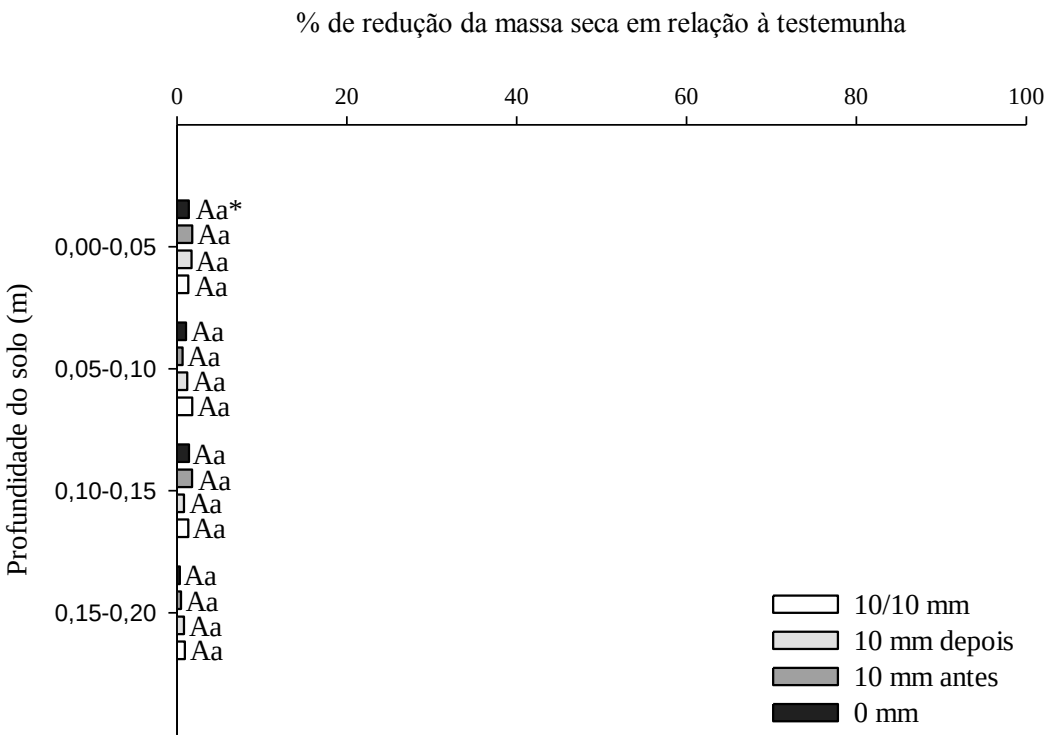


Figura 4. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, 90 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de lâmina d'água de 0; 10 mm antes; 10 mm depois; e 10 mm antes e depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012. *As barras seguidas de uma mesma letra maiúscula em cada profundidade do solo e minúscula numa mesma lâmina d'água não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$). C.V. (profundidade) = 9,93%. C.V. (lâmina) = 10,50%.

3.5.2. Efeito residual do oxadiazon

A incorporação (49 g dm^{-3} de MO) ou não de material orgânico no solo (43 g dm^{-3} de MO) não interferiu no efeito residual do oxadiazon independentemente dos momentos de aplicação de lâmina d'água. Dessa forma, os dados de lâmina d'água foram agrupados, com e sem incorporação de material orgânico, e submetidos ao modelo log-logístico não-linear em função da redução de MS do bioindicador (*A. sativa*) para obtenção do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) (Tabela 3).

Na ausência de lâmina d'água (0 mm), o efeito residual do oxadiazon na camada superficial (0,00-0,05 m) foi mais evidente, $t_{1/2}$ de 52 dias, reduzindo em 46,85% a MS do bioindicador até aos 30 DAA (Figura 5). Para a camada de 0,05-0,10 m de profundidade, o $t_{1/2}$ foi de 46 dias. Por outro lado, menores $t_{1/2}$ (7 e 8 dias) foram observadas para as camadas mais profundas (0,10-0,15 e 0,15-0,20 m, respectivamente),

com redução máxima de 15% da MS do bioindicador ao 0 DAA (Figura 5). Tal fato pode ser justificado pela baixa quantidade de oxadiazon que atingiu as camadas mais profundas do solo, por meio da lixiviação.

Tabela 3. Coeficientes do modelo log-logístico não-linear da curva de meia-vida ($t_{1/2}$) do oxadiazon em diferentes profundidades do solo em função do momento de aplicação de lâmina d'água. Rio Paranaíba, MG, 2012

Lâmina d'água (mm)	Profundidade (m)	a[1/]	b	$t_{1/2}$ (dias)	c	R^2
0	0,00-0,05	$0,0229^{ns}$	$46,8530^{**}$	$51,9554^{**}$	$-6,2082^{**}$	$0,9978^{**}$
	0,05-0,10	$2,0767^{ns}$	$24,9832^{**}$	$46,2611^{**}$	$-14,2032^{ns}$	$0,8438^{*}$
	0,10-0,15	$0,4495^{ns}$	$11,1553^{**}$	$6,5619^{ns}$	$-0,6631^{ns}$	$0,9738^{**}$
	0,15-0,20	$-0,1895^{ns}$	$10,6807^{**}$	$8,2395^{**}$	$-1,1255^{*}$	$0,9969^{**}$
10 antes[2/]	0,00-0,05	$0,5943^{ns}$	$45,2795^{**}$	$51,4309^{**}$	$-6,0789^{**}$	$0,9953^{**}$
	0,05-0,10	$-0,7752^{ns}$	$44,4017^{**}$	$52,4297^{**}$	$-5,8557^{**}$	$0,9962^{**}$
	0,10-0,15	$1,4968^{ns}$	$18,6197^{**}$	$36,5763^{**}$	$-10,2937^{ns}$	$0,9319^{**}$
	0,15-0,20	$-1,5691^{ns}$	$12,4472^{**}$	$4,1635^{ns}$	$-0,2029^{ns}$	$0,9942^{**}$
10 depois	0,00-0,05	$0,3474^{ns}$	$46,4581^{**}$	$51,3578^{**}$	$-6,0245^{**}$	$0,9971^{**}$
	0,05-0,10	$-0,3885^{ns}$	$44,5751^{**}$	$52,1725^{**}$	$-6,0056^{**}$	$0,9990^{**}$
	0,10-0,15	$1,3151^{ns}$	$19,7462^{**}$	$30,6029^{ns}$	$-6,1314^{ns}$	$0,9513^{**}$
	0,15-0,20	$1,2892^{*}$	$15,4469^{**}$	$6,5630^{ns}$	$-2,0991^{ns}$	$0,9931^{**}$
10/10	0,00-0,05	$-3,9796^{ns}$	$63,4449^{**}$	$54,0774^{**}$	$-4,0562^{**}$	$0,9943^{**}$
	0,05-0,10	$-4,8322^{ns}$	$57,8364^{**}$	$52,6930^{**}$	$-4,0049^{*}$	$0,9827^{**}$
	0,10-0,15	$-5,2232^{ns}$	$50,4106^{**}$	$40,7056^{**}$	$-2,3348^{ns}$	$0,9674^{**}$
	0,15-0,20	$0,8134^{ns}$	$30,2047^{**}$	$27,2869^{ns}$	$-29,4990^{ns}$	$0,9729^{**}$

* e ** ($p<0,05$) e ($p<0,01$) pelo teste de F, respectivamente. [ns] não significativo; [1/]a = MS mínima do bioindicador; b = MS máxima do bioindicador e c = declive da curva; [2/]10 antes = antes da aplicação do oxadiazon; 10 depois = depois da aplicação do oxadiazon; 10/10 = antes e depois da aplicação do oxadiazon.

O oxadiazon possui pressão de vapor de 5,02 x 10^{-6} mmHg (Footprint, 2013), sendo a volatilização um o processo pelo qual o herbicida presente na solução do solo passa para a forma de vapor, podendo-se perder para a atmosfera por evaporação. Segundo Ambrosi et al. (1977) apenas 0,5-1,1% do oxadiazon aplicado no solo foi volatilizado.

A partir dos 75 DAA, a dissipação do oxadiazon foi elevada para todas as profundidades avaliadas em 0 mm de lâmina d'água, com redução máxima de 5% na MS do bioindicador (Figura 5). Contudo, o oxadiazon aplicado inicialmente não causaria fitointoxicação em culturas sucessoras implantadas a partir desse período.

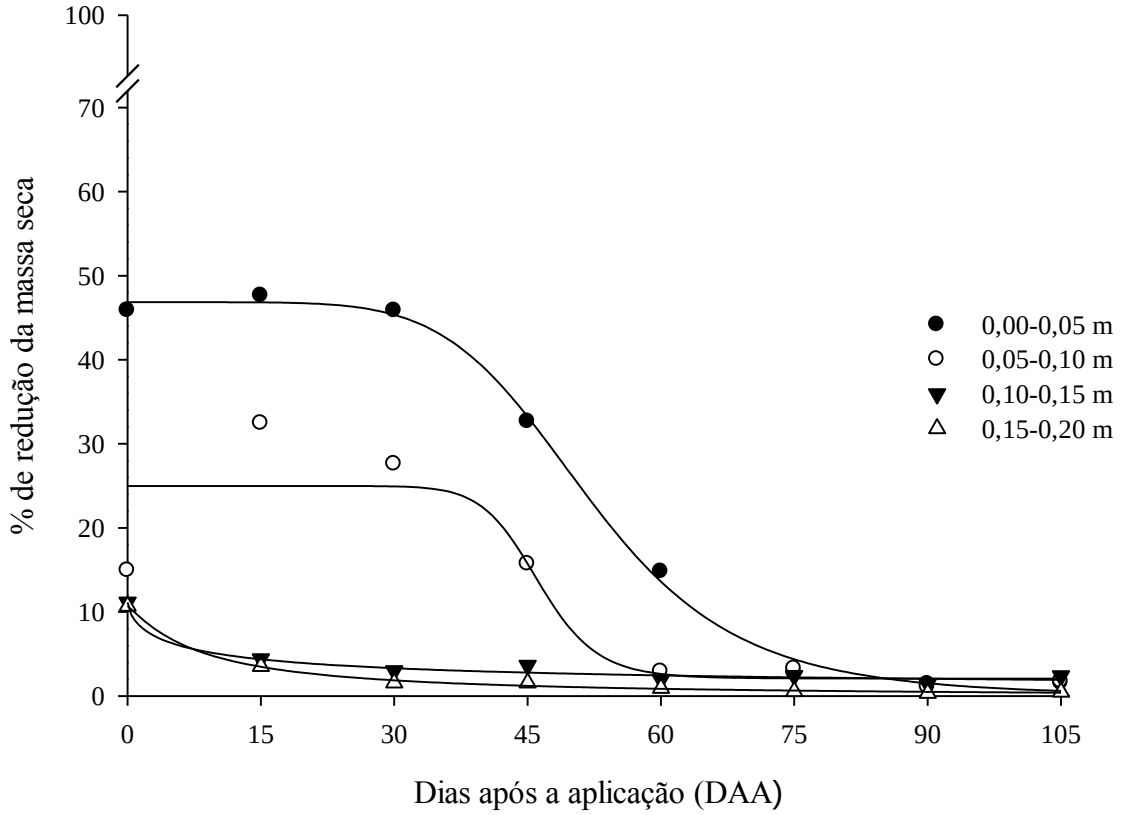


Figura 5. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de 0 mm de lâmina d'água. Rio Paranaíba, MG, 2012.

Os $t_{1/2}$ para oxadiazon na literatura variam amplamente de 15 a 180 dias (Wauchope et al., 1992). No Japão, o oxadiazon em solo apresentou $t_{1/2}$ entre 48 e 108 dias no período experimental de cinco anos (Sudo et al., 2002). Destacando que a dissipação é fortemente influenciada pelas condições climáticas e características químicas dos solos.

O efeito residual do oxadiazon foi menor no Brasil, que possui clima tropical, comparado ao de clima temperado. Tal fato pode ser explicado pela maior degradação do oxadiazon pela microbiota do solo tropical com elevado índice pluviométrico e temperatura atmosférica. A média de precipitação pluviométrica da área experimental

foi de 10,71 mm e a média de temperatura mínima e máxima e foi de 15,37 e 25,77 ºC, respectivamente (Figura 6).

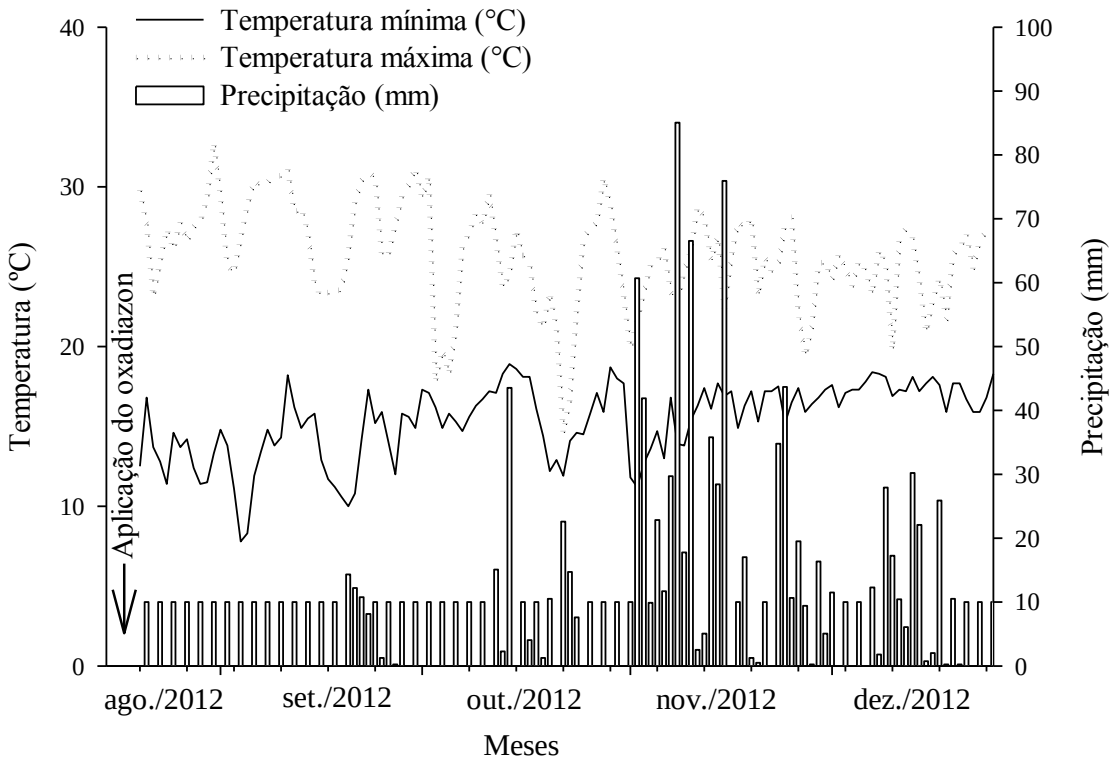


Figura 6. Precipitação pluviométrica (mm), temperatura mínima e máxima (ºC) diária do ar durante o período de 20 de agosto de 2012 a 25 de dezembro de 2012. Rio Paranaíba, MG.

Com a aplicação da lâmina d'água de 10 mm antes da aplicação de oxadiazon (Figura 7), o efeito residual apresentou comportamento semelhante ao tratamento com ausência de lâmina d'água (Figura 5), com exceção da camada de 0,10-0,15 m de profundidade, com $t_{1/2}$ de 37 dias. Em maiores profundidades, 0,10-0,20 m, a redução de MS do bioindicador foi < 19% em relação à testemunha (0 mm e 0 kg ha^{-1} de oxadiazon), aos 0 DAA, diminuindo gradativamente, com redução inferior a 4% a partir de 15 DAA, confirmando a baixa persistência do oxadiazon no solo (Figura 7). Corroborando com dados, segundo Comoretto et al. (2008), o oxadiazon não foi detectado após 47 DAA em área cultivada com arroz em Camargue, na França. Em solos de videiras no Vale Barossa, no sul da Austrália, o $t_{1/2}$ do oxadiazon (80 g ha^{-1}) foi relativamente curto apenas 14 dias (Ying e Williams, 2000a).

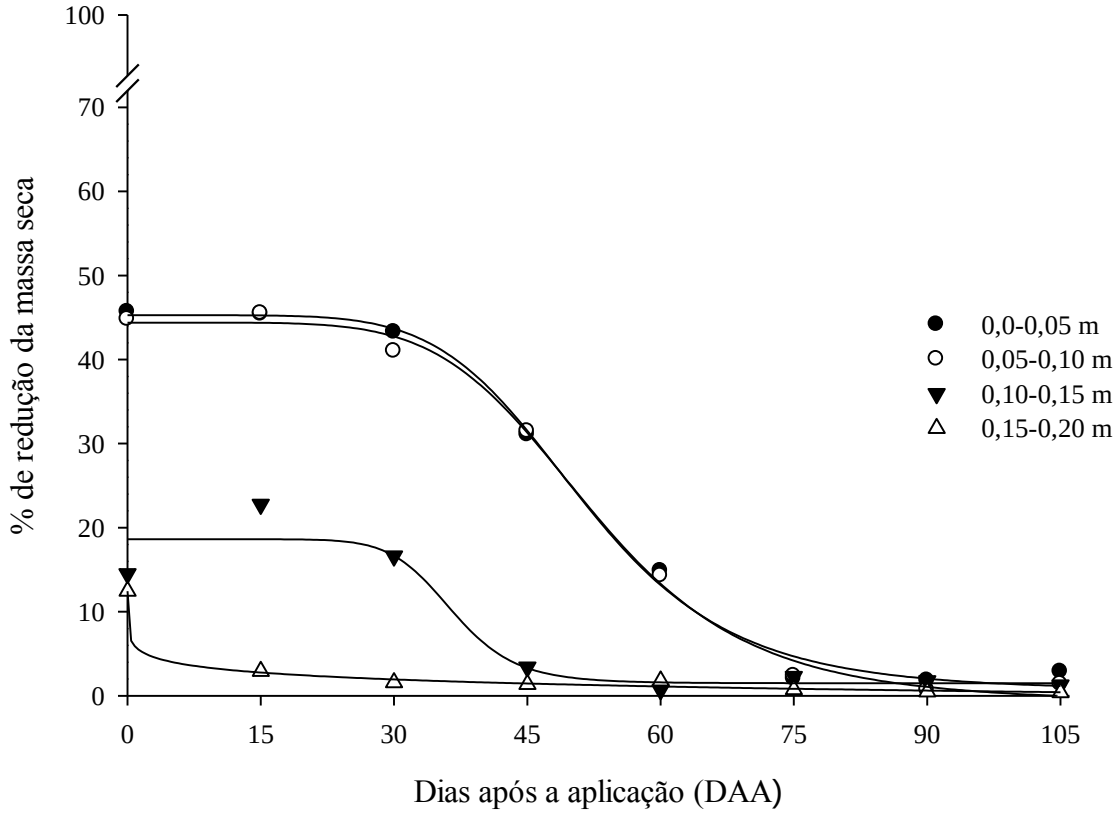


Figura 7. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de 10 mm de lâmina d'água antes da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012.

Os efeitos residuais do oxadiazon foram semelhantes com aplicação de lâmina d'água de 10 mm antes ou depois da aplicação do produto (Figuras 7 e 8). Aos 50 DAA na aplicação de 10 mm de lâmina d'água depois da aplicação de oxadiazon, a redução da MS do bioindicador foi inferior a 30% para as camadas de 0,00-0,05 m e 0,05-0,10 m, com $t_{1/2}$ de 51 e 52 dias, respectivamente (Figura 8).

Com aplicação de 400 g ha^{-1} de oxadiazon em arroz (*Oryza sativa* L. variedade IR-36), sob condições de campo com 5,84 g kg^{-1} de MO; pH 7,1 e 46,5% de argila no solo, a dissipação de 64% de oxadiazon foi rápida, em apenas 20 DAA, analisados por cromatografia à gás. Neste mesmo experimento, o oxadiazon persistiu por mais de 60 DAA, com 0,5% de resíduos de oxadiazon detectados nos solos da rizosfera de arroz, apresentando $t_{1/2}$ de 12 dias (Das et al., 2003).

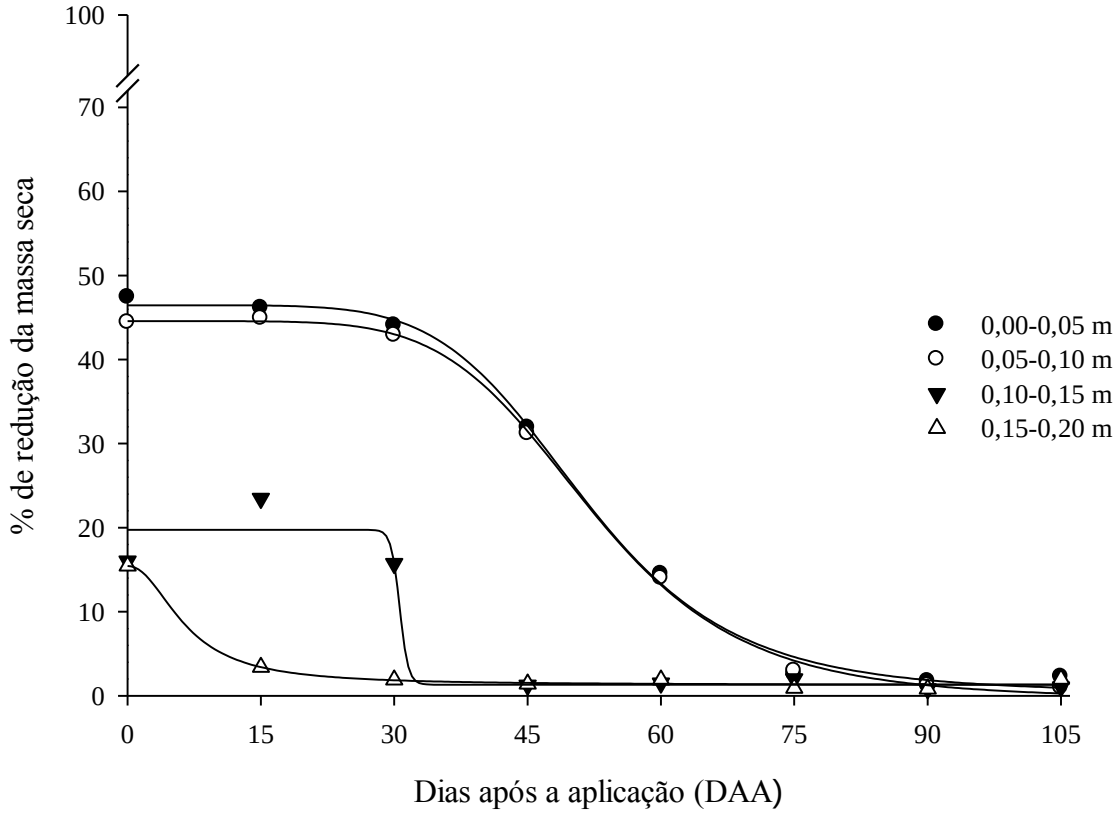


Figura 8. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de 10 mm de lâmina d'água depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012.

Na aplicação sequencial de lâmina d'água com 10/10 mm, o aumento do efeito residual do oxadiazon foi evidente, apresentando $t_{1/2}$ de 27 dias, profundidade de 0,15-0,20 m (Figura 9). Mas, no final da avaliação, aos 150 DAA, a redução da MS do bioindicador foi quase nula, não detectando resíduos de oxadiazon no solo. O $t_{1/2}$ maior foi de 54 dias, na camada de 0,00-0,05 m, com redução $\geq$ 60% na MS do bioindicador, e ainda aos 75 DAA foi possível observar uma pequena redução da MS, em torno de 10% em solo com teor de MO variando de 49,00 a 43,00 g dm^{-3} (Figura 9).

O regime de água do solo foi identificado como um fator essencial que regula a degradação e a absorção de herbicida pela planta, onde este fator é fortemente dependente do tipo de solo (Grundmann et al., 2011).

Estudos desenvolvidos por Ambrosi et al. (1977), mostraram que os 175 DAA do oxadiazon (10 ppm) em solo argiloso (pH 5,3; 1,5% de MO e 12,2% de argila) e solo arenoso (pH 4,7; 0,57% de MO, e 8,0% de argila) foi detectado 13,37 e 1,90%,

respectivamente, ligado nos resíduos do solo cultivado com arroz inundado e 75% de capacidade de campo, destacando a MO como o principal colóide da sorção do oxadiazon. Uma razão para a persistência do oxadiazon em solos é a sua baixa solubilidade em água (0,7 ppm), além do elevado coeficiente de sorção em função da matéria orgânica, K_{oc} (2.343-2.718 mL g^{-1}) (Ying e Williams, 2000b).

Com aproximadamente 150 DAA, cerca de 30% de oxadiazon permaneceu no solo, em dois viveiros localizados em Sydney, na Austrália (Goodwin e Beach, 2001).

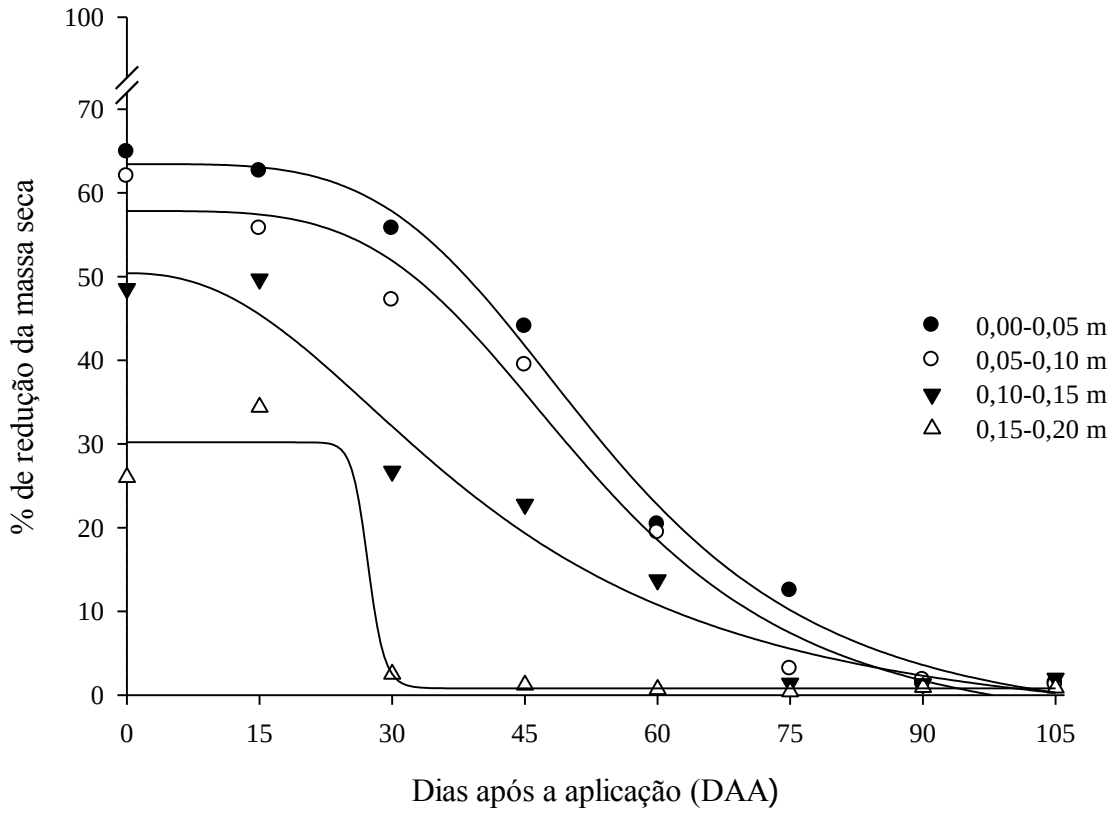


Figura 9. Porcentagem de redução da massa seca da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), em relação à testemunha, aos 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 dias após aplicação (DAA) do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em diferentes profundidades (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) do Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de 10 mm de lâmina d'água antes e depois da aplicação do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012.

É importante salientar, caso o oxadiazon contamine as águas subterrâneas e superficiais, existe técnica de remediação através da aplicação de reagente de Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2) em pH não ajustado. A máxima taxa de degradação, 98,4% do oxadiazon aplicado, foi obtida sob a exposição à irradiação UV ($t_{1/2}$ de 1,2 h), seguida 5 h de tratamento fotocatalítico com o reagente de Fenton (Rahman e Kim, 2010).

Conclui-se que o momento de aplicação de lâminas d'água interfere na lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo, podendo aumentar a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, ao atingir as camadas mais profundas do solo. A aplicação de 10/10 mm proporcionou a lixiviação do oxadiazon até 0,20 m de profundidade do solo. O efeito residual do oxadiazon é em média de 90 dias. A incorporação de 8 t ha^{-1} de material orgânico no solo, não afetou a lixiviação e efeito residual do oxadiazon.

3.6. LITERATURA CITADA

ALLETTO, L.; BENOIT, P.; BERGHEAUD, V.; COQUET, Y. Temperature and water pressure head effects on the degradation of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole in a loamy soil under two tillage systems. **Environmental Pollution,** v. 156, n. 3, p. 678-688, 2008.

ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C.; OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.

AMBROSI, D.; HELLING, C. S. Leaching of oxadiazon and phosalone in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 215-217, 1977.

AMBROSI, D.; KEARNEY, P. C.; MACCHIA, J. A. Persistence and metabolism of oxadiazon in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 25, n. 4, p. 868-872, 1977.

AMRUTKAR, S. D.; PATIL, B. M.; KARUNAKAR, A. P.; JIOTODE, D. J. Effect of various herbicides on yield and uptake of nutrients in onion (*Allium cepa* L.). **Research on Crops,** v. 3, p. 659-661, 2002.

COMORETTO, L.; ARFIB, B.; TALVA, R.; CHAUVELON, P.; PICHAUD, M.; CHIRON, S.; HÖHENER, P. Runoff of pesticides from rice fields in the Ile de Camargue (Rhône river delta, France): Field study and modeling. **Environmental Pollution,** v. 151, n. 3, p. 486-493, 2008.

CORRADI, H. R.; CORRIGALL, A. V.; BOIX, E.; MOHAN, C. G.; STURROCK, E. D.; MEISSNER, P. N.; ACHARYA, K. R. Crystal structure of protoporphyrinogen oxidase from *Myxococcus xanthus* and its complex with the inhibitor acifluorfen. **The Journal of Biological Chemistry,** v. 281, n. 50, p. 38625-38633, 2006.

DAS, A. C.; DEBNATH, A.; MUKHERJEE, D. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. **Chemosphere,** v. 53, n. 5, p. 217-221, 2003.

DIAO, J.; XU, P.; WANG, P.; LU, Y.; LU, D.; ZHOU, Z. Environmental behavior of the chiral aryloxyphenoxypropionate herbicide diclofop-methyl and diclofop:

enantiomerization and enantioselective degradation in soil. **Environmental Science and Technology,** v. 44, n. 6, p. 2042-2047, 2010.

EL-NAHHAL, Y. Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments. **Environmental Pollution,** v. 124, n. 1, p. 33-38, 2003.

EL-NAHHAL, Y.; UNDABEYTIA, T.; POLUBESOVA, T.; MISHAEL, Y. G.; NIR, S.; RUBIN, B. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5, p. 309-326, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos.** 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 2006. 306 p.

FOOTPRINT. **Creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. University of Hertfordshire. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>. Acesso em: 21 jan. 2013.

FOURIE, J. C. Herbigation in a vineyard: persistence of four pre-emergence herbicides in a sandy loam soil. **South African Journal of Enology and Viticulture,** v. 13, n. 2, p. 64-70, 1992.

GERSTL, Z.; ALBASEL, N. Field distribution of pesticides applied via a drip irrigation system. **Irrigation Science,** v. 5, n. 3, p. 181-193, 1984.

GHOSHEH, H. Z. Single herbicide treatments for control of broadleaved weeds in onion (*Allium cepa*). **Crop Protection,** v. 23, n. 6, p. 539-542, 2004.

GIANELLI, V.; BEDMAR, F.; Y MONTERUBBIANESI, M. G. Persistence of imazapyr herbicide in the soil and its phytotoxic effect on winter and summer crops. **Revista de Investigaciones Agropecuarias,** v. 37, n. 1, p. 18-25, 2011.

GOODWIN, P. B.; BEACH, S. Oxadiazon, oryzalin, and oxyfluorfen residues in container plant nurseries. **HortScience,** v. 36, n. 5, p. 900-904, 2001.

GRUNDMANN, S.; DOERFLER, U.; MUNCH, J. C.; RUTH, B. SCHROLL, R. Impact of soil water regime on degradation and plant uptake behaviour of the herbicide isoproturon in different soil types. **Chemosphere,** v. 82, n. 10, p. 1461-1467, 2011.

GUANG-GUO, Y.; WILLIAMS, B. D. Mobility and persistence of four herbicides in soil of a south Australian vineyard. **Pest Management Science**, v. 56, n. 3, p. 277-283, 2000.

ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Long-term effect of thj.age and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater. **Chemosphere,** v. 30, n. 4, p. 671-685, 1995.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry,** v. 43, n. 4, p. 804-813, 2011.

KEEL, K. R.; GILLIAM, C. H.; WEHTJE, R. G.; GREY, T. L.; KEEVER, G. J.; EAKES, D. J. Herbicide adsorption and release properties of five oxadiazon-coated fertilizers. **Journal of Environmental Horticulture**, v. 16, n. 4, p. 230-234, 1998.

KOCH, M.; BREITHAUPT, C.; KIEFERSAUER, R.; FREIGANG, J.; HUBER, R.; MESSERSCHMIDT, A. Crystal structure of protoporphyrinogen IX oxidase: a key enzyme in haem and chlorophyll biosynthesis. **The EMBO Journal,** v. 23, n. 8, p. 1720-1728, 2004.

KONSTANTINOU, I. K.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution,** v. 141, n. 3, p .555-570, 2006.

LI, X. Q.; NG, A.; KING, R.; DURNFORD, D. G. A rapid and simple bioassay method for herbicide detection. **Biomarker Insights,** v. 3, p. 287-291, 2008.

LOGANATHAN, V. A.; FENG, Y.; SHENG, G. D.; CLEMENT, T. P. Crop-residue-derived char influences sorption, desorption and bioavailability of atrazine in soils. **Soil Science Society of America Journal,** v. 73, n. 3, p. 967-974, 2009.

MARTIN, S. M.; KOOKANA, R. S.; ZWIETEN, L. V.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials,** v. 231-232, p. 70-78, 2012.

MARTINI, G.; DURIGAN, J. C. Influência do teor de água na superfície do solo sobre a eficácia e seletividade do flazasulfuron, na cultura de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 22, n. 2, p. 259-267, 2004 .

MELO, C. A. D.; MEDEIROS, W. N.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, G. L.; PAES, F. A. S. V.; REIS, M. R. Efeito residual de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen em três solos. **Planta Daninha,** v. 28, n. 4, p. 835-842, 2010.

MERVOSH, T. L. Sorption of the herbicides isoxaben and oryzalin to soils and container media. **Journal of Environmental Horticulture,** v. 21, n. 1, p. 11-15, 2003.

MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; REINOSO, R.; UNDABEYTIA, T. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. **Environmental Science and Technology,** v. 36, n. 20, p. 4319-4325, 2002.

MURATA, S.; KIMURA, Y.; MABUCHI, T.; MIURA, Y. Accumulation of protoporphyrinogen IX prior to protoporphyrin IX in intact plants treated with protoporphyrinogen IX oxidase-inhibiting herbicides. **Journal of Pesticide Science,** v. 29, n. 3, p. 195-199, 2004.

PIWOWARCZYK, A. A.; HOLDEN, N. M. Phenoxyalkanoic acid herbicide sorption and the effect of co-application in a Haplic Cambisol with contrasting management. **Chemosphere,** v. 90, n. 2, p. 535-541, 2013.

PORTER, W. C.; PARISH, R. L. Nontarget losses of granular herbicides applied to container-grown landscape plants. **Journal of Environmental Horticulture**, v. 11, p. 143-146, 1993.

PRATA, F.; CARDINALI, V. C. B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

RAHMAN, M. M.; KIM, J. E. Remediation of water contaminated with herbicide oxadiazon using fenton reagent. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry,** v. 53, n. 4, p. 458-463, 2010.

SEEFELDT, S. S.; JENSEN, S. E.; FUERST, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationships. **Weed Technology,** v. 9, n. 2, p. 218-227, 1995.

SUDO, M.; KUNIMATSU, T.; OKUBO, T. Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan). **Water Research,** v. 36, n. 1, p. 315-329, 2002.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution,** v. 163, n. 7, p. 167-173, 2012.

WALKER, A.; RODRIGUEZ-CRUZ, M. S.; MITCHELL, M. J. Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. **Environmental Pollution,** v. 133, n. 1, p. 43-51, 2005.

WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,** v. 123, p. 1-155, 1992.

WEHTJE, G. R.; GILLIAM, C. H.; HAJEK, B. F. Adsorption, desorption, and leaching of oxadiazon in container media and soil. **HortScience**, v. 28, n. 2, p. 126-128, 1993.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Dissipation of herbicides in soil and grapes in a South Australian vineyard. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** v. 78, n. 3, p. 283-289, 2000a.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. **Environmental Pollution,** v. 107, n. 3, p. 399-405, 2000b.

4. DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE RESÍDUOS DE OXADIAZON NO SOLO

4.1. RESUMO

O herbicida oxadiazon (5-terc-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2 (3H)-ona) pode ser influenciado pelo teor de matéria orgânica, no que se refere ao comportamento no solo. Assim, objetivou-se determinar resíduos de oxadiazon por cromatografia em função do material orgânico e profundidades do solo. Utilizou-se delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 2 x 4 x 8 + 1, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas de incorporação (8 t ha^{-1}) ou não de material orgânico no solo, além da testemunha (0 t ha^{-1} e 0 g ha^{-1} de oxadiazon). As subparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) e as subsubparcelas de épocas de coleta de solo (0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após a aplicação - DAA). Para determinar os resíduos de oxadiazon (1.000 g ha^{-1}), as amostras foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT). Na camada superficial de 0,00-0,05 m, verificou-se $t_{1/2}$ de 56 e 51 dias do oxadiazon no solo com e sem incorporação de material orgânico, respectivamente. Conclui-se que o método proposto para a extração e quantificação analítica do oxadiazon no solo foi adequado para estudos de monitoramento de resíduos deste herbicida em Latossolo Vermelho distroférrico, e o oxadiazon foi encontrado na camada superior do solo até aos 64 DAA, o mesmo não ocorreu para as demais profundidades, demonstrando baixo potencial de mobilidade do produto no solo. Em solos com incorporação de material orgânico, observaram-se maiores concentrações do oxadiazon nas diferentes profundidades e períodos avaliados, relatando o maior efeito residual.

Palavras-chave: CLAE; efeito residual; matéria orgânica; meia-vida.

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF RESIDUES OF OXADIAZON IN SOIL

4.2. ABSTRACT

The herbicide oxadiazon (5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2 (3H)-one) can be influenced by organic matter content, in which refers to the behavior in soil. The objective was to determine oxadiazon residues by chromatography in function of organic material and soil depths. Was used a randomized block design, with treatments arranged in split split plots 2 x 4 x 8 + 1, with four replications. The plots consisted of incorporation (8 t ha^{-1}) or no organic material in the soil, and the control (0 t ha^{-1} and 0 g ha^{-1} of oxadiazon). The subplots of depths of soil (0.00-0.05, 0.05-0.10, 0.10-0.15 and 0.15-0.20 m) and the subsubplots times of collection of soil (0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 and 128 days after application - DAA). To determine the residues of oxadiazon (1.000 g ha^{-1}), the samples were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC), using technique of extraction solid-liquid with partition at low temperature (ESL-PLT). In the surface layer of 0.00-0.05 m, it was verified $t_{1/2}$ of 56 and 51 days of oxadiazon in soil with and without incorporation of organic material, respectively. Were conclude that the proposed method for the extraction and quantification analytical of oxadiazon in soil was suitable for monitoring studies of this herbicide residues in Oxisol, and the oxadiazon was found in the topsoil up to 64 DAA, the same was not true for the other depths, showing low potential of mobility of product in soil. In soils with incorporation of organic material, there were higher concentrations of oxadiazon at different depths and periods evaluated, reporting the largest residual effect.

Keywords: HPLC; residual effect; organic matter; half-life.

4.3. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são fundamentais para auxiliar na produtividade na agricultura moderna. No entanto, tem-se aumentado as preocupações com a segurança alimentar e os impactos ambientais de resíduos de herbicidas (Zhang et al., 2010; Kubo et al., 2012). Devido às aplicações agrícolas e não agrícolas de herbicidas, as águas superficiais e subterrâneas são muito contaminadas por estes produtos, em decorrência dos processos de escoamento superficial e lixiviação no solo (Rozemeijer e Broers, 2007). A maioria dos governos nacionais tem dispensado atenção considerável aos requisitos referentes ao destino ambiental e toxicologia animal no processo de registro de herbicidas. Mesmo os produtos registrados, não raramente, são submetidos à reavaliação de registro, a fim de atender às diretrizes atuais e os perfis de segurança. Mais recentemente, os programas de conservação globais foram desenvolvidos para proteger todos os países de contaminantes ambientais. Assim, os sistemas ecológicos de aplicação de herbicidas e eficácia do sistema agrícola são formas de abordar as questões de impacto ambiental e manter a segurança alimentar (Zhang et al., 2010).

No Brasil, os herbicidas representam o maior valor das vendas de pesticidas com 52,5% da participação em 2011 (SINDAG, 2013). Contudo, deve-se ressaltar que os herbicidas pré-emergentes aplicados são os mais problemáticos em relação aos pós-emergentes, pelo fato de serem depositados no solo, podendo aumentar o escoamento superficial, a lixiviação e, consequentemente, a contaminação ambiental (Sanches et al., 2003; Wahanthaswamy e Patil, 2004).

Lixiviação é uma importante via de dispersão de herbicidas e afeta, principalmente, a qualidade das águas subterrâneas rasas (Rosenbom et al., 2010; Laini et al., 2012). Esse processo é decorrente de uma série de variáveis ambientais, como temperatura, precipitação e propriedades do solo, além das práticas agrícolas, como irrigação e do tipo de adubação empregada na área (Fait et al., 2010).

O efeito residual dos herbicidas corresponde à permanência destes no solo, onde é normalmente medido pelo tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) (Jablonowski et al., 2010). A adição de resíduos orgânicos em solos agrícolas é uma prática amplamente utilizada para aumentar os teores de matéria orgânica e prolongar o efeito residual dos herbicidas, onde a sua rápida degradação pode resultar em menor controle de plantas daninhas (Gámiz et al., 2012). Por outro lado, os $t_{1/2}$ são muitas vezes determinados em estudos de laboratório utilizando solos deformados, onde os agregados do solo, microporos,

macroporos e a proporção de solução/sólido diferem das condições de solos a campo (Smith et al., 2003).

Os níveis de resíduos de oxadiazon nas águas superficiais detectados por cromatografia gasosa em Kitakyushu, Japão, foram entre 0,001 e 1,953 ppb (Yamato e Suzuki, 1980). No solo (7,0% de argila e 1,3% de matéria orgânica), a lixiviação com água não deslocou o oxadiazon (1,0 mg kg^{-1}) a dois centímetros abaixo da superfície do solo (Wehtje et al., 1993), assim, o oxadiazon é suficientemente sorvido para resistir a lixiviação baseada em deslocamento. Por outro lado, o efeito residual do oxadiazon foi de 30 dias após a aplicação em cultivos de uvas no Vale Barossa, sul da Austrália, com meia-vida de 14 dias (Ying e Williams, 2000a).

Um método prático para a determinação do oxadiazon em solos agrícolas é a microextração em fase sólida por *headspace* (HS-SPME) e análise cromatográfica em fase gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS). Em virtude da sua simplicidade e sensibilidade, os presentes métodos são recomendados para a quantificação de oxadiazon nas matrizes em estudos ambientais e toxicológicos (Navalón et al., 2002).

Existe ainda o método de espectrometria de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), que é barato, e é uma alternativa sustentável para o controle de qualidade de formulações comerciais de oxadiazon (Moros et al., 2008). Um método indireto eletroanalítico pode ser utilizado com sucesso para quantificar o oxadiazon em produto comercial, onde o método eletroquimicamente desenvolvido é simples e permite rápida determinação (Garrido et al., 2001).

Na literatura, verificou-se que os métodos baseados em técnicas de cromatografia são os principais propostos para a determinação de oxadiazon em água (Yamato e Suzuki, 1980; Tanabe et al., 1996), ar atmosférico (Raeppel et al., 2011), solo (Sánchez-Brunete et al., 1998; Navalón et al., 2002) e alimentos (Li et al., 2002; Wong et al., 2003; Albero et al., 2004; Chu et al., 2005). Por análise com GC-MS, os metabólitos do catabolismo do oxadiazon revelaram a sua degradação e desalogenação, formando produtos finais não tóxicos (Garbi et al., 2006; Pinilla et al., 2008).

Diante do exposto, objetivou-se determinar resíduos de oxadiazon por cromatografia, em função do material orgânico e profundidades do solo.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado a campo na área experimental da Universidade Federal de Viçosa, município de Rio Paranaíba, MG (latitude: 19º12'29,0"S e longitude: 46º07'57,0"O), em Latossolo Vermelho distroférrico, textura argilosa (EMBRAPA, 2006), com as características químicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características químicas do Latossolo Vermelho distroférrico presente na área experimental. Rio Paranaíba, MG, 2012

Solo	pH		P(res)	P(melh)	P(rem)	MO	CO	V	m
	(H_2O)	($CaCl_2$)	mg dm^{-3} (ppm)			(g dm^{-3})		(%)	
Sem[1/]	6,00	5,70	98,00	50,20	12,80	43,00	24,90	78,90	0,00
Com[2/]	7,20	6,30	250,00	96,50	14,90	49,00	28,40	84,60	0,00

Solo	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H + Al	SB	t	T
	(cmolc dm^{-3})							
Sem[1/]	0,32	5,00	1,40	0,00	1,80	6,72	6,72	8,52
Com[2/]	1,37	5,90	2,30	0,00	1,74	9,57	9,57	11,31

[1/]Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; [2/]Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Fonte: Fertilab – Laboratório de Análises de Solo e Foliar. São Gotardo, MG.

Os dados diários de precipitação pluviométrica, temperatura mínima e máxima do ar foram coletados em estação meteorológica localizada próxima à área durante todo o período de condução do experimento (Figura 1).

Para a aplicação do oxadiazon (1.000 g ha^{-1}) em pré-emergência, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO_2 a 200 kPa, munido de barra espaçadas 0,5 m entre si, com duas pontas de jato plano (tipo "leque") 110.02, com volume de calda equivalente a 200 L ha^{-1}. A aplicação do oxadiazon foi realizada com umidade do ar de 29%, umidade do solo de 46%, temperatura do ar atmosférico de 28 ºC e velocidade do vento de 3 km h^{-1}. Para evitar a deriva do herbicida foi utilizada uma proteção plástica retangular equivalente ao tamanho da unidade experimental, com 1,50 m de altura.

Utilizou-se delineamento em blocos casualizados, com tratamentos dispostos em esquema de parcelas subsubdivididas 2 x 4 x 8 + 1, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas de incorporação (8 t ha^{-1}) ou não de material orgânico no solo, além da testemunha (0 t ha^{-1} e 0 g ha^{-1} de oxadiazon). As subparcelas das profundidades do solo (0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15 e 0,15-0,20 m) e as subsubparcelas de épocas de

coleta de solo (0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após a aplicação - DAA). As dimensões de cada parcela experimental foram de 1,20 x 2,50 m, totalizando 16 unidades experimentais.

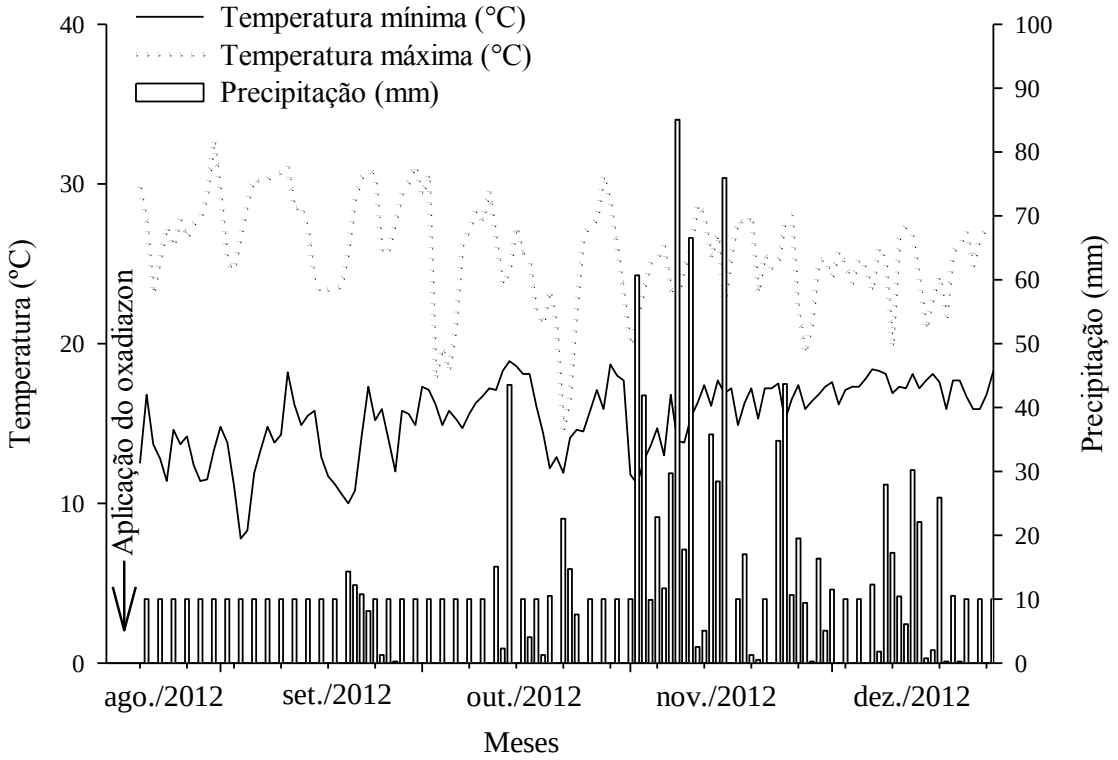


Figura 1. Precipitação pluviométrica (mm), temperatura mínima e máxima (ºC) diária do ar durante o período de 20 de agosto de 2012 a 25 de dezembro de 2012. Rio Paranaíba, MG.

O material orgânico no solo foi composto de 1,0% de N; pH de 6,0; 15% de CO e 40% de umidade. Para determinar os resíduos de oxadiazon, os solos da área experimental foram amostrados nas linhas laterais paralelas a área central (1,00 m^2) da parcela, nas diferentes profundidades por meio de trados do tipo sonda, com 0,10 m de diâmetro, o que totalizou 512 amostras de solo no final do experimento.

As amostras foram secas ao ar ambiente e peneiradas em malha de 2 mm. Posteriormente, foram acondicionadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório, onde permaneceram congeladas até serem analisadas.

A determinação cromatográfica do oxadiazon foi realizada no Laboratório de Herbicida no Solo - Departamento de Fitotecnia da UFV, Viçosa, MG. A extração do herbicida nas amostras do solo foi realizada utilizando-se a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT), de acordo com a metodologia proposta por Vieira et al. (2007) e Goulart et al. (2008), otimizada por De Paula (2007)

com algumas modificações (Passos, 2011). Foram pesadas 2,0 g de massa seca do solo, previamente homogeneizado e quarteado, em frascos de tampa rosqueável com 50,0 mL de capacidade. Em seguida, adicionou-se 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água e 8,0 mL de acetonitrila. Os frascos foram submetidos à agitação vertical sob 180 rotações por minuto (rpm) durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em freezer à temperatura de aproximadamente -20ºC por 12 h. Após este período, a fração não congelada, extrato orgânico contendo o herbicida, foi transferida para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade e as frações solo e água congelada foram descartadas. Procedeu-se a evaporação dos solventes em evaporador rotatório a 50 ± 1°C. Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final filtrado em membrana de 0,45 μm e armazenado em "vials" de 1,5 mL para posterior análise.

A determinação do oxadiazon foi realizada utilizando-se um sistema de quantificação dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C_{18} de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 99,9% de pureza, na concentração de 1.000 μg mL^{-1} em acetonitrila e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 20:80 (v v^{-1}); fluxo de 1,0 mL min^{-1}; volume de injeção de 20 μL; temperatura da coluna de 30 ^{o}C; comprimento de onda: 230 nm (Quintás et al., 2008; EFSA, 2010). As análises foram realizadas em triplicata.

A identificação foi realizada por comparação do tempo de retenção e a quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas dos extratos com os do padrão pelo método de calibração externa.

A partir das áreas dos picos (resposta do detector) e das concentrações das soluções de padrões de oxadiazon, para a validação do método ESL-PBT modificado e adaptado foram estabelecidos os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade; limite de detecção e limite de quantificação do método, segundo as recomendações do INMETRO (2003) e ANVISA (2003). Estes parâmetros estimam a confiabilidade do método analítico.

Para a linearidade, avaliou-se o método fortificando amostras dos dois solos em concentrações crescentes e equidistantes e estas submetidas ao método de extração.

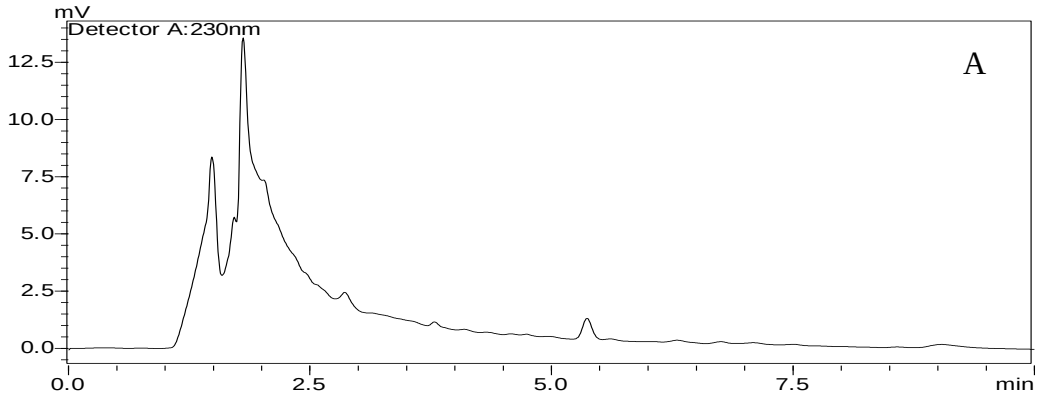
Injetou-se os extratos obtidos e com as áreas encontradas, construiu-se as curvas analíticas do método para cada solo e obteve-se as equações correspondentes.

Os dados das concentrações do oxadiazon no solo foram submetidos à análise de variância pelo teste de F ($p<0,05$) e de regressão pelo modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995): $\hat{y}$ = Cmín + (Cmáx-Cmín)/(1 + ($x/t_{1/2}$)^(-Hillslope)). Os parâmetros Cmáx e Cmín correspondem ao nível máximo e mínimo, respectivamente, da concentração de oxadiazon no solo (mg kg^{-1}); Hillslope, ao declive da curva em torno do $t_{1/2}$; e o $t_{1/2}$, ao tempo de meia-vida (dias) do oxadiazon no solo, ou seja, o tempo necessário para que 50% do herbicida aplicado inicialmente seja dissipado no solo.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Validação do método analítico de extração

Para a seletividade, observou-se que, nas amostras de solo isentas de oxadiazon – com e sem material orgânico (Figura 2A e 3A), não houve picos de co-extrativos referentes ao mesmo tempo de retenção de aproximadamente 7 min comparadas às amostras avaliadas com concentração de 5,0 mg kg^{-1} do herbicida (Figura 2B e 3B). Dessa forma, sendo caracterizado um método seletivo para a extração do oxadiazon em solos.



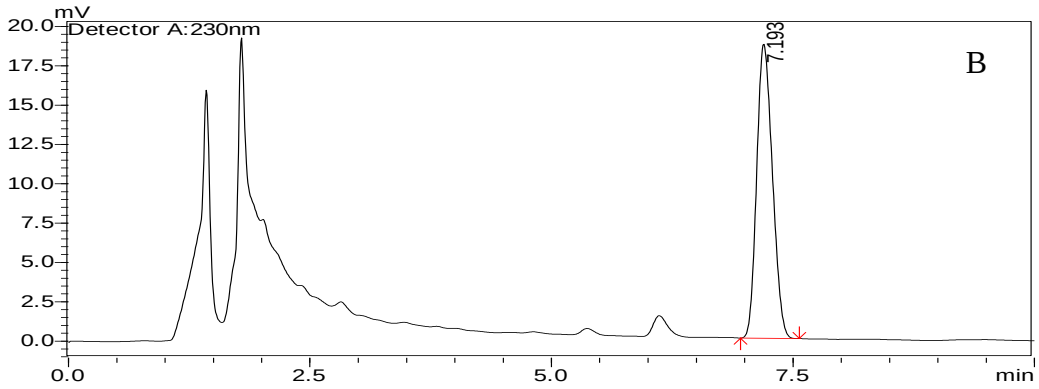


Figura 2. Cromatograma de oxadiazon obtido por CLAE na concentração de 0,0 mg kg^{-1} (A) e 5,0 mg kg^{-1} (B), em solo sem incorporação de material orgânico (43,00 g dm^{-3} de MO). Tempo de retenção = 7,193 min.

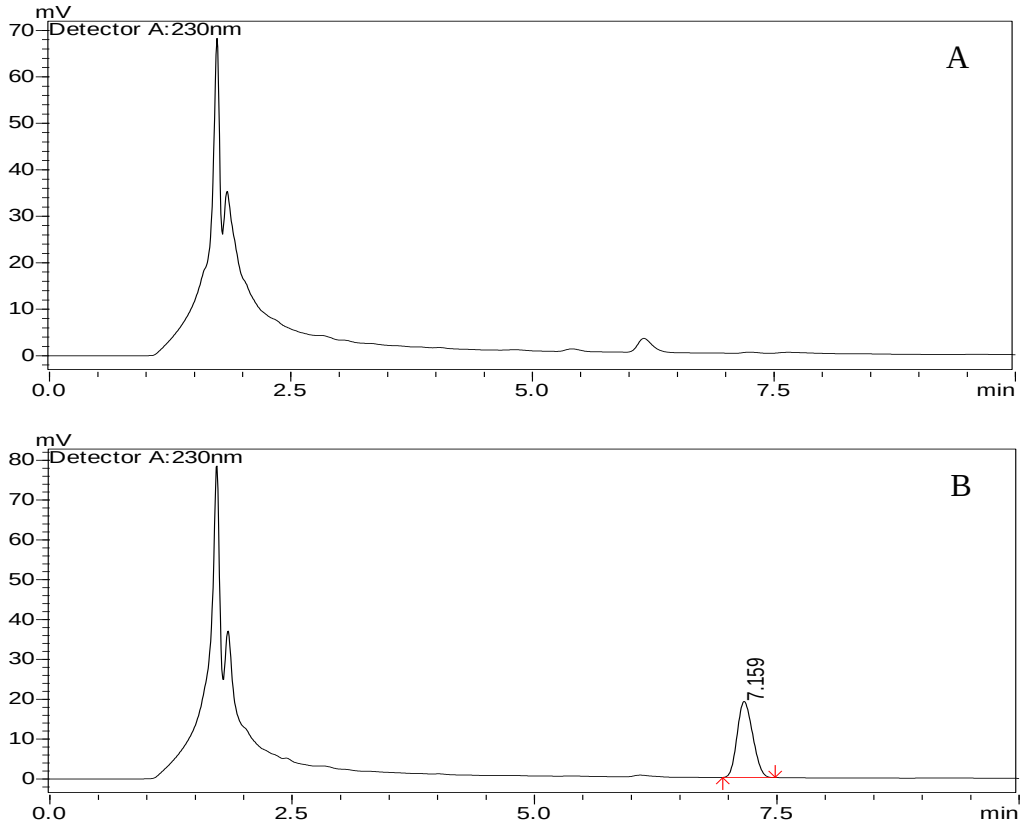


Figura 3. Cromatograma de oxadiazon obtido por CLAE na concentração de 0,0 mg kg^{-1} (A) e 5,0 mg kg^{-1} (B), em solo com incorporação de material orgânico (49,00 g dm^{-3} de MO). Tempo de retenção = 7,159 min.

A linearidade da resposta do método utilizado para ambos os solos foi na faixa de 0,4 a 4,0 mg L^{-1} (Figura 4A e 4B). Os coeficientes de correlação encontrados são iguais ou maiores que 0,99 e estão de acordo com INMETRO (2003), que determina um coeficiente de correlação maior que 0,90 para um ajuste ideal dos dados de linearidade.

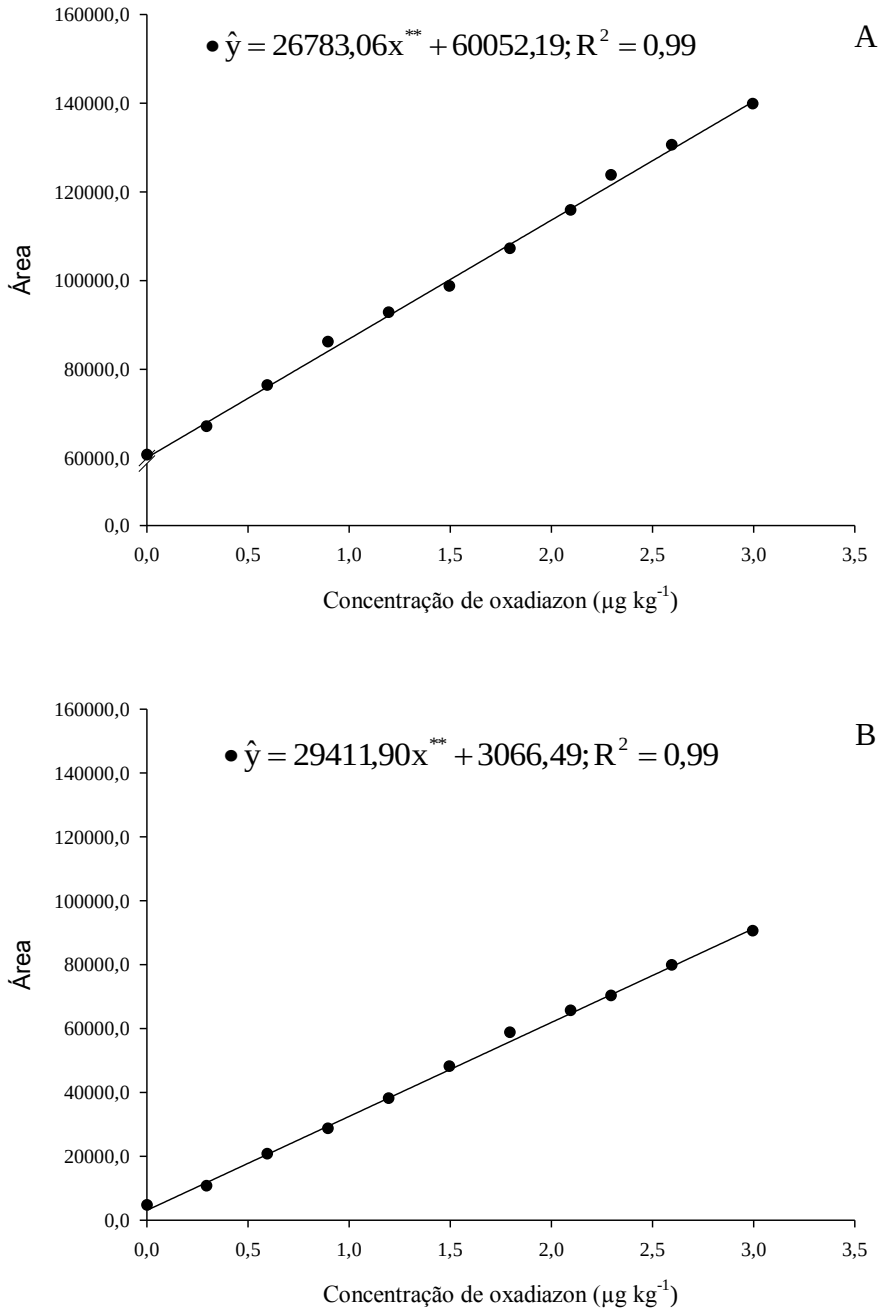


Figura 4. Linearidade do método proposto para concentração de oxadiazon obtido por CLAE na em solo sem (A) e com (B) incorporação de material orgânico. ** p<0,01 pelo teste de F.

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica para o solo sem e com incorporação de material orgânico e água (Tabela 2). Esses parâmetros foram expressos por 3,3x (s/S) e 10x (s/S), respectivamente, nos quais é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de

regressão ou do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

O intervalo de LD foi de 0,063 e 0,082 mg kg^{-1} para os solos fortificados com oxadiazon e de 0,109 e 0,084 mg L^{-1} para água (Tabela 2), corroboram com Goodwin e Beach (2001) que encontraram LD de 0,100 mg kg^{-1} para solo com oxadiazon e 0,100 mg L^{-1} para água, em cromatografia gasosa.

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação do método proposto para os solos estudados (mg L^{-1} e mg kg^{-1})

Parâmetros avaliados	Solo Sem[1/]	Solo Com[2/]
Limite de Detecção (LD) mg kg^{-1}	0,0820	0,0629
Limite de Detecção (LD) mg L^{-1}	0,1090	0,0839
Limite de Quantificação (LQ) mg kg^{-1}	0,2487	0,1907
Limite de Quantificação (LQ) mg L^{-1}	0,3316	0,2543

[1/]Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; [2/]Com = Com incorporação de material orgânico no solo.

4.5.2. Quantificação de resíduo de oxadiazon nos solos

Houve diferença significativa na quantificação de resíduo de oxadiazon para o solo com (49,00 g dm^{-3} de MO) e sem incorporação de material orgânico no solo (43,00 g dm^{-3} de MO) pelo fato da precisão do método de análise por cromatografia, porém o comportamento de ambas as curvas foram semelhantes para todas as profundidades de solo amostradas (Figuras 5, 6, 7 e 8).

Ao 0 dia após a aplicação do oxadiazon (DAA), na camada superficial de 0,00-0,05 m, verificou-se elevadas concentrações de oxadiazon (faixa de 1,4 mg kg^{-1} de solo) e $t_{1/2}$ de 56 e 51 dias do produto no solo com e sem incorporação de material orgânico, respectivamente (Figura 5). Determinadas por cromatografia a gás, as $t_{1/2}$ do oxadiazon em solos sem adição e com adição de adubo orgânico foram 23 e 139 dias, respectivamente, em solo com 33,2% de argila, 1,0% de MO e pH (H_2O) de 7,3, na Coréia; relatando a importância da MO na dissipação do oxadiazon (Rahman et al., 2005).

A MO associada com o solo e os sedimentos, foi conhecida por desempenhar um papel importante na sorção dos herbicidas (Kumar e Philip, 2006; Tang et al., 2009; Liu

et al., 2010; Sun et al., 2012), com formação de ligações de hidrogênio (Xu et al., 2005) ou com ligações não-iônicas, como "Van der Waals" (Thevenot et al., 2009). Dessa forma, a adição de MO no solo reduz a mobilidade dos herbicidas aplicados ao solo (Jiang et al., 2008; Song et al., 2008; Jones et al., 2011; Ding et al., 2012). De acordo com Hoque et al. (2007), a sorção do oxadiazon foi relacionada com o teor de carbono orgânico presente em solos tropicais cultivados com arroz.

A pronunciada reatividade da MO está relacionada principalmente com sua elevada área superficial específica e presença de vários grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e aminas, e estruturas alifáticas e aromáticas (D'Agostinho e Flues, 2006; Mouvenchery et al., 2012), além de compostos hidrofóbicos e hidrofílicos (Klimenko et al., 2012).

Entretanto, a perda contínua de MO do solo representa um importante problema ambiental e política em muitas regiões do mundo (Bellamy et al., 2005). Esta perda é normalmente associado a um declínio na qualidade do solo, a diminuição do potencial agronômico e perda na prestação de serviços do ecossistema.

Aos 16 DAA ainda apresentou concentrações relativamente altas do oxadiazon, com nível acima de 0,8 mg kg^{-1}, independente do solo. Entretanto, aos 128 DAA não foi detectado resíduo de oxadiazon em ambos os solos (Figura 5). Portanto, a dissipação total do oxadiazon é relativamente rápida, mesmo em solo com incremento de teores de MO, porém com variação mínima entre os solos.

De forma contrária, Goodwin e Beach (2001) verificaram por cromatografia gasosa que aproximadamente 30% de oxadiazon (dose inicial de 0,4 g m^{-2}), permaneceu no solo até 150 DAA em viveiros da Austrália. O oxadiazon é persistente no solo e este pode ser captado pelas raízes das plantas daninhas (Jursík et al., 2010). Tais fatores justificam a ampla utilização do oxadiazon, especialmente para aplicações pré-emergentes em grande variedade de culturas.

Mentag et al. (1995) demonstraram que a lixiviação do oxadiazon foi mais evidente nos substratos com uma menor porcentagem de material orgânico. Além disso, o oxadiazon não lixiviou em profundidades superiores a 0,04 m de substrato convencional (01:01:01 – musgo: adubo e areia). A persistência do oxadiazon foi afetada pela composição do solo, sendo que houve maior persistência do herbicida em substratos com maiores porcentagem de MO.

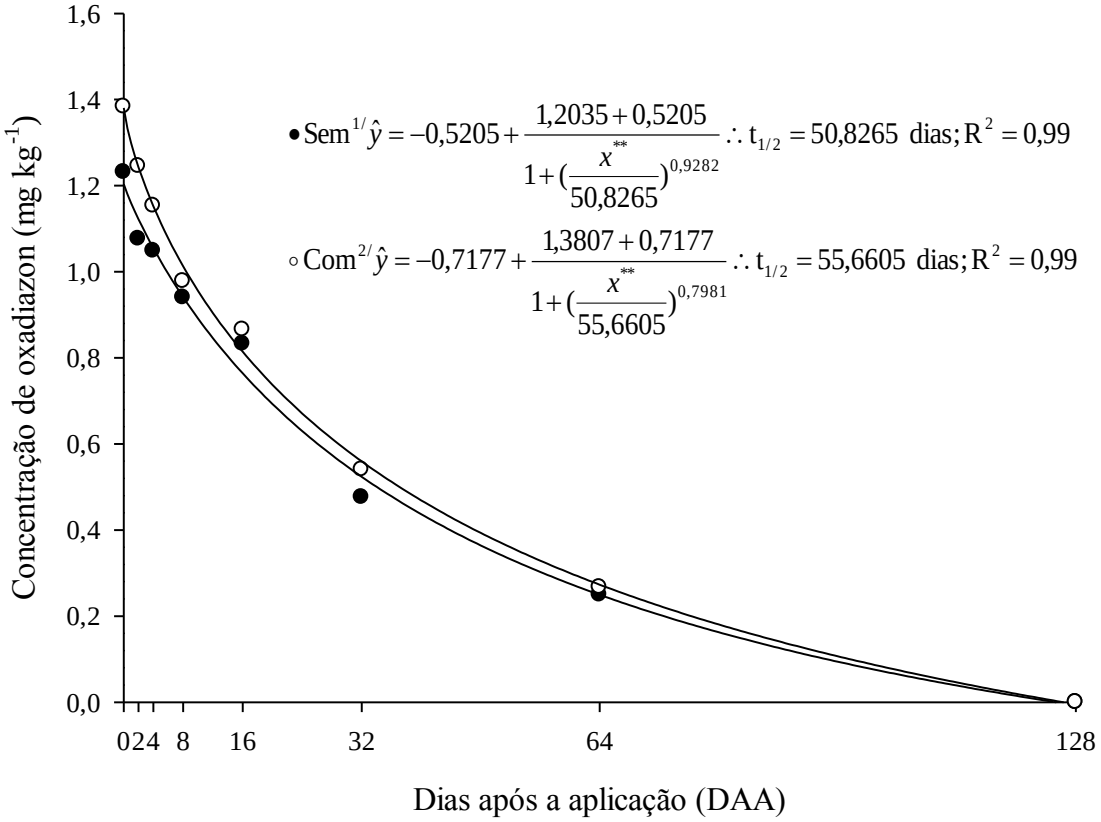


Figura 5. Concentração de oxadiazon no solo (mg kg^{-1}), aos 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após aplicação (DAA) do herbicida, em Latossolo Vermelho distroférrico, na profundidade de 0,00-0,05 m. 1/Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; 2/Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Rio Paranaíba, MG, 2012. ** p<0,01 pelo teste de F.

Os resultados obtidos no presente estudo demonstram que mesmo após a ocorrência de 43,53 mm de chuva (Figura 1), aos 56 DAA não foram suficientes para a liberação do total do oxadiazon aplicado no solo, o que evidenciou a baixa mobilidade do oxadiazon nos solos avaliados.

Na camada de 0,05-0,10 m, o efeito residual do oxadiazon apresentou $t_{1/2}$ de 33 e 38 dias para o solo sem e com incorporação de material orgânico, respectivamente (Figura 6). A partir de 64 DAA, não foi detectada concentração de oxadiazon, em ambos os solos.

Com aplicação de 400 g ha^{-1} de oxadiazon em arroz (*Oryza sativa* L., variedade IR-36), Das et al. (2003) observaram que 64% de oxadiazon foi dissipado em apenas 20 DAA, sob condições de campo, com 5,84 g kg^{-1} de MO; pH 7,1 e 46,5% de argila no solo. Neste mesmo experimento, o oxadiazon persistiu por mais de 60 DAA, quando

0,5% de resíduos foram detectados por cromatografia de gás-líquida nos solos da rizosfera de arroz, apresentando $t_{1/2}$ de 12 dias.

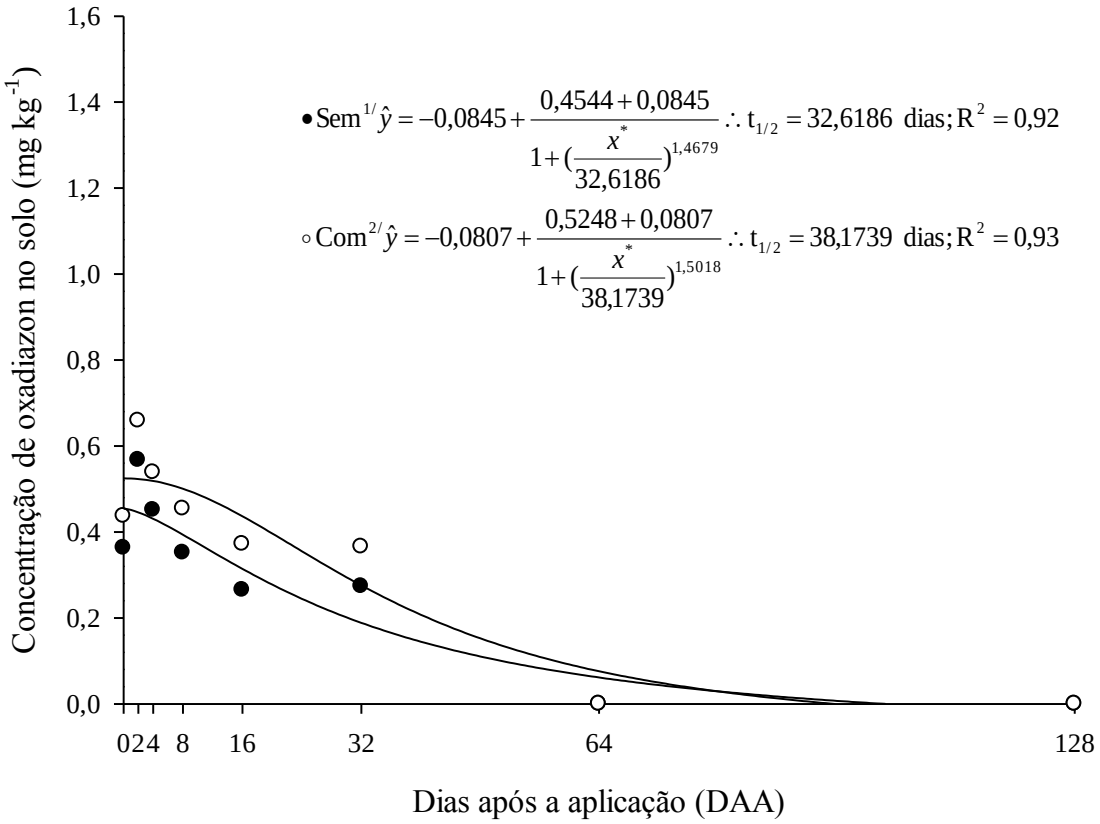


Figura 6. Concentração de oxadiazon no solo (mg kg^{-1}), aos 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após aplicação (DAA) do herbicida, em Latossolo Vermelho distroférrico, na profundidade de 0,05-0,10 m. 1/Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; 2/Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Rio Paranaíba, MG, 2012. * $p<0{,}05$ pelo teste de F.

A concentração de oxadiazon na camada de 0,10-0,15 m foi levemente superior para o solo com incorporação de material orgânico no solo em relação ao sem incorporação, com $t_{1/2}$ de 9 e 5 dias, respectivamente (Figura 7).

No campo, o $t_{1/2}$ do oxadiazon detectado por cromatografia gás-líquida e bioensaio (*Festuca arundinacea* S.), foi de 6 a 11 dias e de 15 a 17 dias, respectivamente, em arroz irrigado com solo constituído de 21% de argila, 1,7% de MO e pH 5,5. A dissipação do oxadiazon no solo, foi maior durante as primeiras 2 ou 3 semanas após a aplicação, em comparação com a dissipação no laboratório. Isto explica-se pela falta da irrigação não incorporou o herbicida no solo (Barrett e Lavy, 1984).

Aos 16 e 8 DAA não foram detectados resíduos de oxadiazon no solo com e sem incorporação de material orgânico, respectivamente (Figura 7). Tal fato demonstra a baixa lixiviação do oxadiazon nas camadas mais profundas do solo.

A baixa lixiviação do oxadiazon foi observada em solo franco arenoso (Fourie, 1992) e um solo arenoso (Fourie, 1993), sendo encontrado na camada de solo de 0,05-0,10 m e 0,15-0,30 m, respectivamente, aos15 DAA.

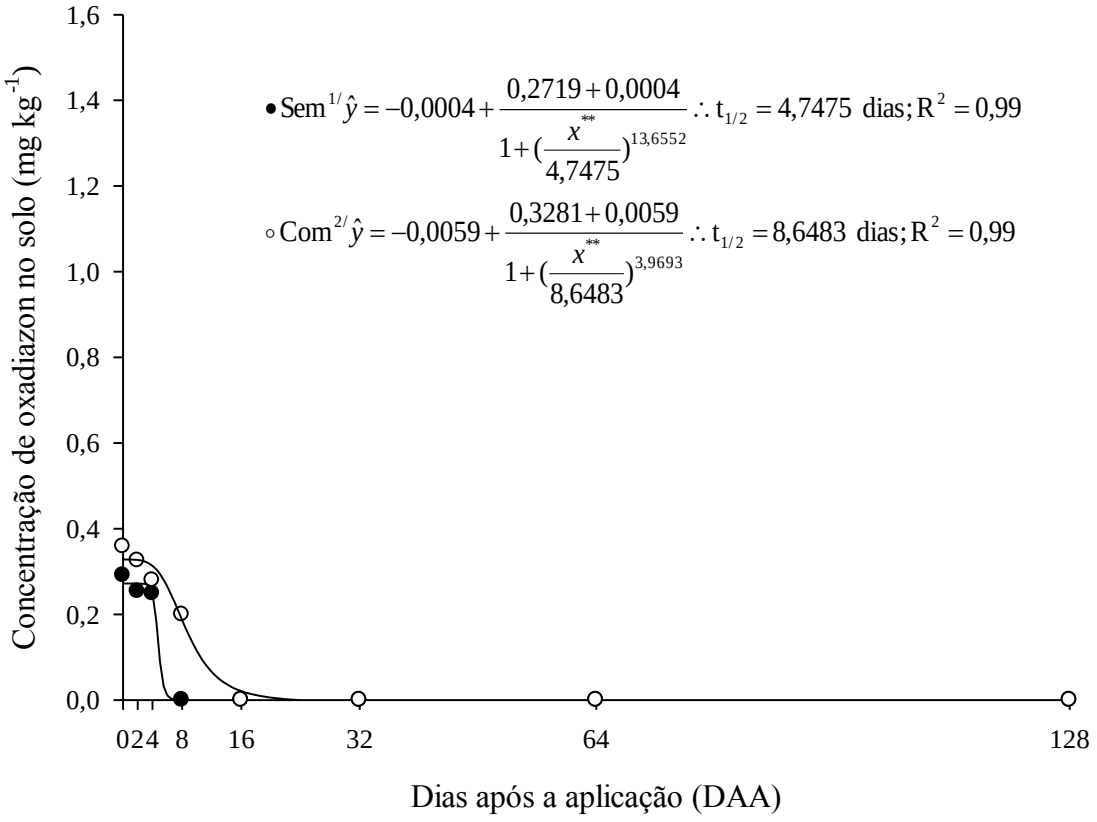


Figura 7. Concentração de oxadiazon no solo (mg kg^{-1}), aos 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após a plicação (DAA) do herbicida, em Latossolo Vermelho distroférrico, na profundidade de 0,10-0,15 m. 1/Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; 2/Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Rio Paranaíba, MG, 2012. ** p<0,01 pelo teste de F.

Na camada de 0,15-0,20 m, ao 0 DAA, a concentração de oxadiazon foi $\leq$ 0,35 mg kg^{-1} independentemente do solo avaliado (Figura 8). Para o solo sem e com incorporação de material orgânico os $t_{1/2}$ permaneceram baixos, sendo de 5 e 9 dias, respectivamente. Porém, o comportamento do oxadiazon no solo foi semelhante na camada de 0,10-0,15 m.

Niemczyk e Krause (1994) observaram que não foram detectados resíduos de oxadiazon na camada de 0,225-0,250 m sem a presença de palha na superfície do solo

em 1988, mas em duas éspocas, resíduos de 0,10 e 0,20 mg kg^{-1} em 1989 foram encontrados nesta camada.

Avaliando as mesmas profundidades de solo arenoso em parreirais no sul da Austrália, Ying e Williams (2000b) detectaram oxadiazon por cromatografia gasosa, abaixo de 0,05 m de profundidade, e este nas camadas superiores foi degradado rapidamente, já nas camadas mais profundas, de 0,15-0,20 m com o solo seco, estava presente apenas 24,8 µg kg^{-1} de oxadiazon.

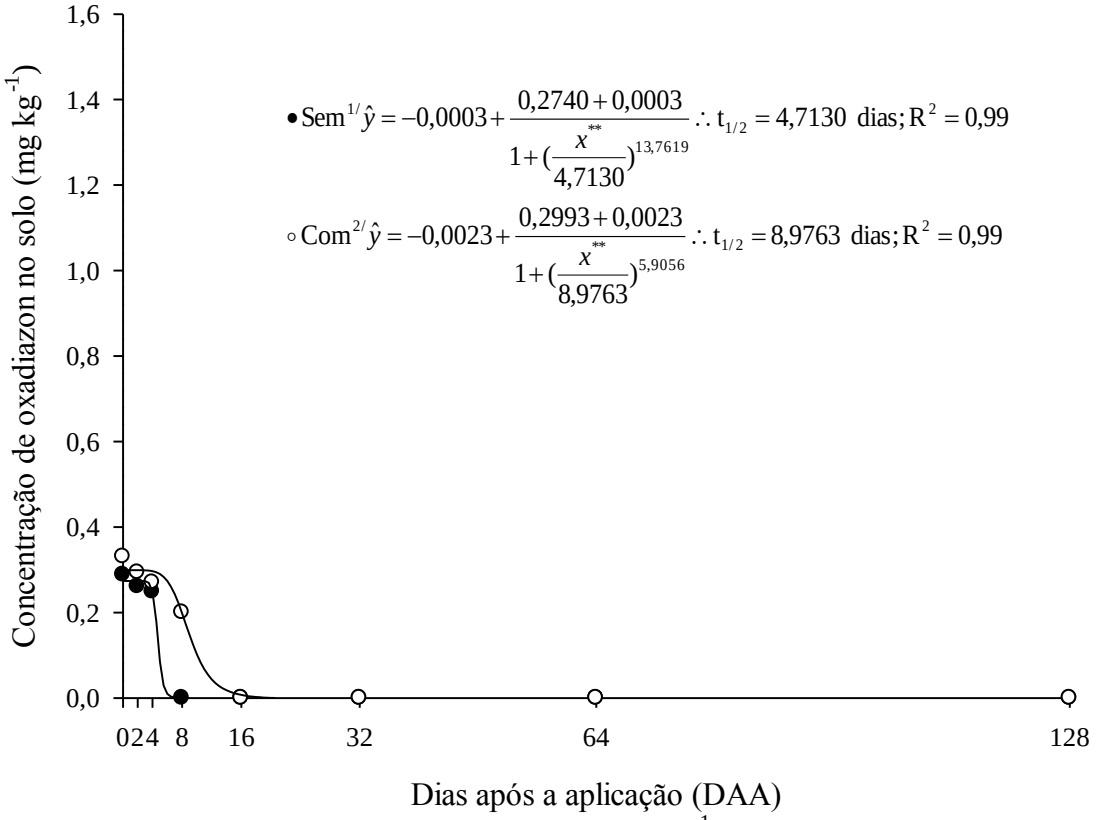


Figura 8. Concentração de oxadiazon no solo (mg kg^{-1}), aos 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e 128 dias após aplicação (DAA) do herbicida, em Latossolo Vermelho distroférrico, na profundidade de 0,15-0,20 m. 1/Sem = Sem incorporação de material orgânico no solo; 2/Com = Com incorporação de material orgânico no solo. Rio Paranaíba, MG, 2012. ** p<0,01 pelo teste de F.

Diante do exposto, a degradação acelerada devido à adaptação microbiana causa encurtamento do $t_{1/2}$ e perda da eficácia do herbicida (Saha et al., 2012). Portanto, Cheyns et al. (2012) afirmaram que a maior degradação de herbicidas pode ser devido à acumulação de MO causada pela estimulação da atividade microbiana, sendo esta fonte de carbono para os microrganismos no solo.

Conclui-se que o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura e quantificação analítica do oxadiazon no solo foi adequado para estudos de

monitoramento de resíduos deste herbicida nos solos avaliados, e o oxadiazon foi encontrado na camada superior do solo até aos 64 dias após a aplicação, o mesmo não ocorreu para as demais profundidades, demonstrando um baixo potencial de mobilidade do produto no solo. Em solos com maior teor de matéria orgânica, observaram-se maiores concentrações do oxadiazon nas diferentes profundidades e períodos avaliados, relatando o maior efeito residual.

4.6. LITERATURA CITADA

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução – RE nº 899,** de 29 de maio de 2003.

ALBERO, B.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Analysis of pesticides in honey by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 52, n. 19, p. 5828-5835, 2004.

BARRETT, M. R.; LAVY, T. L. Effects of soil water content on oxadiazon dissipation. **Weed Science,** v. 32, n. 5, p. 697-701, 1984.

BELLAMY, P. H.; LOVELAND, P. J.; BRADLEY, R. I.; LARK, R. M.; KIRK, G. J. D. Carbon losses from all soils across England and Wales 1978-2003. **Nature,** v. 437, n. 7056, p. 245-248, 2005.

CHEYNS, K.; CALCOEN, J.; MARTIN-LAURENT, F.; BRU, D.; SMOLDERS, E.; SPRINGAEL, D. Effects of dissolved organic matter (DOM) at environmentally relevant carbon concentrations on atrazine degradation by Chelatobacter heintzii SalB. **Applied Microbiology and Biotechnology,** v. 95, n. 5, p. 1333-1341, 2012.

CHU, X. G.; HU, X. Z.; YAO, H. Y. Determination of 266 pesticide residues in apple juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass selective detection. **Journal of Chromatography A,** v. 1063, n. 1-2, p. 201-210, 2005.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (K_d) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova,** v. 29, n. 4, p. 657-661, 2006.

DAS, A. C.; DEBNATH, A.; MUKHERJEE, D. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. **Chemosphere,** v. 53, n. 3, p. 217-221, 2003.

DE PAULA, R. T. **Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

DING, Q.; WU, H. L.; XU, Y.; GUO, L. J.; LIU, K.; GAO, H. M.; YANG, H. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and

mobility of isoproturon in two soils. **Journal of Hazardous Materials,** v. 190, n. 1, p. 823-832, 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMPRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos.** 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 2006. 306 p.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance oxadiazone on request of EFSA. **EFSA Journal,** v. 8, n. 2, p. 1-92, 2010.

FAIT, G.; BALDERACCHI, M.; FERRARI, F.; UNGARO, F.; CAPRI, E.; TREVISAN, M. A field study of the impact of different irrigation practices on herbicide leaching. **European Journal of Agronomy,** v. 32, n. 4, p. 280-287, 2010.

FOURIE, J. C. Herbigation in a vineyard: efficacy and persistence of five pre-emergence herbicides in a sandy soil. **South African Journal for Enology and Viticulture,** v. 14, n. 1, p. 3-10, 1993.

FOURIE, J. C. Herbigation in a vineyard: persistence of four pre-emergence herbicides in a sandy loam soil. **South African Journal for Enology and Viticulture,** v. 62, n. 2, p. 64-68, 1992.

GÁMIZ, B.; CELIS, R.; COX, L.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. **Science of the Total Environment,** v. 429, p. 292-299, 2012.

GARBI, C.; CASASÚS, L.; ÁLVAREZ, R. M.; ROBLA, J. I.; MARTÍN, M. Biodegradation of oxadiazon by a soil isolated *Pseudomonas fluorescens* strain CG5: Implementation in an herbicide removal reactor and modeling. **Water Research,** v. 40, n. 6, p. 1217-1223, 2006.

GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. F. C.; DELERUE-MATOS, C.; BORGES, M. F. M.; BRETT, A. M. O. Electroanalytical determination of oxadiazon and characterization of its base-catalyzed ring-opening products. **Electroanalysis,** v. 13, n. 3, p. 199-203, 2001.

GOODWIN, P. B.; BEACH, S. Oxadiazon, oryzalin, and oxyfluorfen residues in container plant nurseries. **HortScience,** v. 36, n. 5, p. 900-904, 2001.

GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, n. 5, p. 1320-1323, 2008.

HOQUE, M. E.; WILKINS, R. M.; KENNEDY, A.; GARRATT, J. A. Sorption behaviour of oxadiazon in tropical rice soils. **Water Science and Technology,** v. 56, n. 1, p. 115-121, 2007.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** DOQ-CGCRE-008, 2003.

JABLONOWSKI, N. D.; HAMACHER, G.; MARTINAZZO, R.; LANGEN, U.; KOEPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; BURAUEL, P. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 58, n. 24, p. 12869-12877, 2010.

JIANG, L.; HUANG, J.; LIANG, L.; ZHENG, P. Y.; YANG, H. Mobility of prometryne in soil as affected by dissolved organic matter. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 56, n. 24, p. 11933-11940, 2008.

JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry,** v. 43, n. 4, p. 804-813, 2011.

JURSÍK, M.; SOUKUP, J.; VENCLOVÁ, V.; HOLEC, J. Mechanizmy účinku herbicidů a projevy jejich působení na rostliny: Inhibitory biosyntézy rostlinných pigment - PPO inhibitory. **Listy Cukrovarnické a Řepařské,** v. 126, n. 3, p. 100-102, 2010.

KLIMENKO, N. A.; SAMSONI-TODOROVA, E. A.; SAVCHINA, L. A.; LAVRENCHUK, I. N.; ZASYAD'KO, T. N. Seasonal variations of characteristics of organic matter in the Dnieper River water. **Journal of Water Chemistry and Technology,** v. 34, n. 3, p. 154-161, 2012.

KUBO, T.; OHNO, M.; NAGASAWA, S.; KOSE, T.; KAWATA, K. Behavior of herbicide pyrazolynate and its hydrolysate in paddy fields after application. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** v. 89, n. 5, p. 985-989, 2012.

KUMAR, K.; PHILIP, L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. **Chemosphere,** v. 62, n. 7, p. 1064-1077, 2006.

LAINI, A.; BARTOLI, M.; LAMASTRA, L.; CAPRI, E.; BALDERACCHI, M.; TREVISAN, M. Herbicide contamination and dispersion pattern in lowland springs. **Science of the Total Environment,** v. 438, p. 312-318, 2012.

LI, Y. J.; HUANG, Z. Q.; YI, W. L. Determination of oxadiazon residues in cereals by gas chromatography-mass spectrometry. **Se Pu,** v. 20, n. 2, p. 190-192, 2002.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials,** v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

MENTAG, R.; DUCHESNE, I.; RINOUX, J. A. Leaching and persistence of oxidiazon in several organic-based substrates. **HortScience,** v. 30, n. 4, p. 818-858, 1995.

MOROS, J.; QUINTÁS, G.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. First-derivative fourier-transform infrared determination of oxadiazon in commercial herbicide formulations. **Spectroscopy Letters,** v. 41, n. 1, p. 1-8, 2008.

MOUVENCHERY, Y. K.; KUCERÍK, J.; DIEHL, D.; SCHAUMANN, G. E. Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio-Technology,** v. 11, n. 1, p. 41-54, 2012.

NAVALÓN, A.; PRIETO, A.; ARAUJO, L.; VÍLCHEZ, J. L. Determination of oxadiazon residues by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A,** v. 946, n. 1-2, p. 239-245, 2002.

NIEMCZYK, H. D.; KRAUSE, A. A. Behaviour and mobility of preemergent herbicides in turfgrass: A field study. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes,** v. 29, n. 3, p. 507-539, 1994.

PASSOS, A. B. R. J. **Sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone em solos brasileiros.** 2011. 50 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

PINILLA, P.; RUIZ, J.; LOBO, M. C.; MARTÍNEZ-IÑIGO, M. J. Degradation of oxadiazon in a bioreactor integrated in the water closed circuit of a plant nursery. **Bioresource Technology,** v. 99, n. 7, p. 2177-2181, 2008.

QUINTÁS, G.; ARMENTA, S.; MOROS, J.; GARRIGUES, S.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. HPLC determination of oxadiazon in commercial pesticide formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 19, n. 7, p. 1394-1398, 2008.

RAEPPEL, C.; NIEF, M.; FABRITIUS, M.; RACAULT, L.; APPENZELLER, B. M.; MILLET, M. Simultaneous analysis of pesticides from different chemical classes by using a derivatisation step and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A,** v. 1218, n. 44, p. 8123-8129, 2011.

RAHMAN, M. M.; SONG, K. S.; RHEE, I. K.; KIM, J. E. Impact of herbicide oxadiazon on microbial activity and nitrogen dynamics in soil environment. **Agricultural Chemistry and Biotechnology,** v. 48, n. 4, p. 187-192, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova,** v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROSENBOM, A. E.; KJAER, J.; OLSEN, P. Long-term leaching of rimsulfuron degradation products through sandy agricultural soils. **Chemosphere,** v. 79, n. 8, p. 830-838, 2010.

ROZEMEIJER, J. C.; BROERS, H. P. The groundwater contribution to surface water contamination in a region with intensive agricultural land use (Noord-Brabant, The Netherlands). **Environmental Pollution,** v. 148, n. 3, p. 695-706, 2007.

SAHA, S.; DUTTA, D.; KARMAKAR, R.; RAY, D. P. Structure–toxicity relationship of chloroacetanilide herbicides: Relative impact on soil microorganisms. **Environmental Toxicology and Pharmacology,** v. 34, n. 2, p. 307-314, 2012.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIERA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente,** v. 13, p. 53-58, 2003.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; PÉREZ, R. A.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. Multiresidue herbicide analysis in soil samples by means of extraction in small columns and gas chromatography with nitrogen–phosphorus and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A,** v. 823, n. 1, p. 17-24, 1998.

SEEFELDT, S. S.; JENSEN, S. E.; FUERST, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationships. **Weed Technology,** v. 9, n. 2, p. 218-227, 1995.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA - SINDAG. **Dados de mercado**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php>. Acesso em: 11 mar. 2013.

SMITH, M. C.; SHAW, D. R.; MASSEY, J. H.; BOYETTE, M.; KINGERY, W. Using nonequilibrium thin-disc and batch equilibrium techniques to evaluate herbicide sorption. **Journal of Environmental Quality,** v. 32, n. 4, p. 1393-1404, 2003.

SONG, N. H.; CHEN, L.; YANG, H. Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat. **Geodema,** v. 146, n. 1-2, p. 344-352, 2008.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution,** v. 163, p. 167-173, 2012.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; SAKAI, M. Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A,** v. 754, n. 1, p. 159-168, 1996.

TANG, Z. W.; ZHANG, W.; CHEN, Y. M. Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils. **Journal of Hazardous Materials,** v. 166, n. 2-3, p. 1351-1356, 2009.

THEVENOT, M.; DOUSSET, S.; HERTKORN, N.; SCHMITT-KOPPLIN, P.; ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. **Science of the Total Environment,** v. 407, n. 14, p. 4297-4302, 2009.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.

WAHANTHASWAMY, M. V.; PATIL, B. V. Toxicity of pesticides to earthworm, *Eudrillus eugeniae* (Kinberg). **Karnataka Journal of Agricultural Science**, v. 17, n. 1, p. 112-114, 2004.

WEHTJE, G. R.; GILLIAM, C. H.; HAJEK, B. F. Adsorption, desorption and leaching of oxadiazon in container media and soil. **HortScience,** v. 28, n. 2, p. 126-128, 1993.

WONG, J. W.; WEBSTER, M. G.; HALVERSON, C. A.; HENGEL, M. J.; NGIM, K. K.; EBELER, S. E. Multiresidue pesticide analysis in wines by solid-phase extraction and capillary gas chromatography-mass spectrometric detection with selective ion monitoring. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 51, n. 5, p. 1148-1161, 2003.

XU, D.; XU, Z.; ZHU, S.; CAO, Y.; WANG, Y.; DU, X.; GU, Q.; LI, F. Adsorption behavior of herbicide butachlor on typical soils in China and humic acids from the soil samples. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 285, n. 1, p. 27-32, 2005.

YAMATO, Y.; SUZUKI, M. Occurrence of herbicide oxadiazon in surface waters and tap water. **Water Research,** v. 14, n. 10, p. 1435-1438, 1980.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. D. Mobility and persistence of four herbicides in soil of a South Australian vineyard. **Pest Management Science,** v. 56, n. 3, p. 277-283, 2000a.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Dissipation of herbicides in soil and grapes in a South Australian vineyard. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** v. 78, n. 3, p. 283-289, 2000b.

ZHANG, C. Z.; ZHANG, Z. Y.; LIU, X. J.; JIANG, W.; WU, Y. D. Dissipation and environmental fate of herbicide H-9201 in carrot plantings under field conditions. **Food Chemistry,** v. 119, n. 3, p. 874-879, 2010.

5. SORÇÃO DO OXADIAZON EM SOLOS CULTIVADOS COM ALLIACEAE

5.1. RESUMO

O processo de sorção dos herbicidas reduz a sua disponibilidade no solo, minimizando o transporte na solução e o controle efetivo das plantas daninhas. Diante deste contexto, objetivou-se avaliar a sorção do oxadiazon em diferentes solos do Cerrado Mineiro, destacando as correlações da dose letal do herbicida capaz de inibir 50% do acúmulo da massa seca do bioindicador (DL50) entre as características químicas do solo e seus efeitos diretos e indiretos. O experimento foi realizado em casa de vegetação, com delineamento em blocos casualizados e quatro repetições. Cada unidade experimental foi constituída de um vaso com doses crescentes do oxadiazon e utilizou-se a aveia (*Avena sativa* L.), como espécie bioindicadora. Na avaliação da sorção utilizou-se areia lavada e vinte e dois solos provenientes de áreas cultivadas com Alliaceae no Cerrado Mineiro. Foram determinados a DL50 e a relação de sorção (RS) = [(DL50solo - DL50areia)/DL50areia], para substrato. Posteriormente, análise de correlação de Pearson foi realizada entre as características químicas dos substratos e a DL50 do oxadiazon. Foi quantificada ainda a análise de trilha para desdobrar somente as correlações significativas estimadas em efeitos diretos e indiretos de caracteres sobre a DL50, que é uma variável básica. A DL50 foi mais expressiva (528,09 g ha^{-1}) para substrato de solo, resultando em maior (>53,00) RS. Já no substrato de areia lavada, a DL50 foi de apenas 9,74 g ha^{-1} do oxadiazon (disponível no solo). Conclui-se que a sorção do oxadiazon é influenciada pelas características químicas dos solos cultivados com Alliaceae, ressaltando a correlação com o pH ($CaCl_2$), teor de magnésio, alumínio, matéria orgânica, carbono orgânico e a saturação por alumínio.

Palavras-chave: análise de trilha, bioensaio, herbicida neutro, matéria orgânica.

SORPTION OF OXADIAZON IN SOILS CULTIVATED WITH ALLIACEAE

5.2. ABSTRACT

The process of sorption of herbicides reduces their availability in the soil, minimizing the transport in solution and the effective control of weeds. Given this context, the objective was to evaluate the sorption of oxadiazon in different soils of the Cerrado Mineiro, highlighting the correlations of lethal dose of herbicide able to inhibit 50% of the dry matter accumulation of bioindicator (LD50) between the chemical characteristics of the soil and its direct and indirect effects. The experiment was realized in a greenhouse, with a randomized block design and four replications. Each experimental unit consisted of a vase with increasing doses of oxadiazon and used oats (*Avena sativa* L.), as bioindicator species. In the evaluation of sorption was used washed sand and twenty-two soils from cultivated areas with Alliaceae in the Cerrado Mineiro. Were determined the LD50 and the ratio of sorption (RS) = [(LD50soil - LD50sand)/LD50sand], to the substrate. Later, analysis of correlation of Pearson was performed between the chemical characteristics of the substrates and the LD50 of oxadiazon. Yet been quantified path analysis to deploy only the significant correlations estimated direct and indirect effects of characters on the LD50, which is a basic variable. The LD50 was more pronounced (528.09 g ha^{-1}) to substrate of soil, resulting in higher (>53.00) RS. Already in washed sand substrate, the LD50 was only 9.74 g ha^{-1} of oxadiazon (available in soil). It is concluded that the sorption of oxadiazon is influenced by the chemical characteristics of the soils cultivated with Alliaceae, highlighting the correlation with the pH ($CaCl_2$), magnesium content, aluminum, organic matter, organic carbon and aluminum saturation.

Keywords: path analysis, bioassay, herbicide neutral organic matter.

5.3. INTRODUÇÃO

O processo de sorção controla o transporte, persistência, biodisponibilidade e o destino de herbicidas no solo (Tao e Tang, 2004). Tal processo compreende a passagem do soluto (herbicida) da fase aquosa para a superfície de uma substância sólida (solo), por meio de interações físicas ou químicas (Estévez et al., 2008). Do ponto de vista cinético, a sorção de herbicidas apresenta uma etapa inicial rápida, responsável pela grande parte da sorção total, seguida por uma etapa mais lenta tendendo ao equilíbrio final entre a fase sorvida e a remanescente em solução (Oliveira et al., 2005; Estévez et al., 2008).

A sorção varia de acordo com as propriedades do solo, tais como o teor de argila, matéria orgânica, teor de Ca^{2+}, capacidade de troca catiônica e área superficial (Burns et al., 2006). O maior teor de matéria orgânica do solo favorece o aumento da sorção de herbicida, logo a atividade do herbicida diminui com o aumento do teor de carbono orgânico do solo (Ben-Hur et al., 2003). Há um reconhecimento crescente do potencial de aplicação de resíduos agroindustriais ricos em matéria orgânica, nos solos agrícolas, em função do elevado custo ou inviabilidade de alternativas, tais como adubos verdes ou esterco animal (Delgado-Moreno e Peña, 2008). Forte correlação positiva tem sido relatada entre teor de carbono orgânico do solo e a sorção de herbicidas (Morillo et al., 2002; Albarrán et al., 2003; Ahangar et al., 2008), onde a lixiviação destas moléculas poderia ser reduzida pela aplicação de compostos orgânicos.

Apesar de o aumento da quantidade de matéria orgânica no solo em geral, elevar a sorção de herbicidas e reduzir a lixiviação, pode também concomitantemente aumentar a persistência do herbicida e, portanto, elevar o risco associado de contaminação da água (Cabrera et al., 2008). Ademais, a eficácia da interação da matéria orgânica do solo com herbicidas é influenciada pela sua configuração molecular, polaridade e tamanho, bem como pelas suas características químicas e da natureza do solo (Celis et al., 1998).

A sorção de compostos neutros ou não iônicos, como o oxadiazon tem sido bastante estudada e parece ser dependente da natureza molecular da matéria orgânica contida no solo (Estévez et al., 2008).

O oxadiazon é inibidor da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que atua no acúmulo de protoporfirinogênio no cloroplasto, difundindo-se para o citosol, ocorrendo oxidação à protoporfirina IX (precursores da clorofila), sendo um pigmento

fotodinâmico. O oxadiazon aplicado em cotilédones de *Cucumis sativus*, promoveu o rompimento das membranas celulares após 1 h de exposição à luz (Duke et al., 1989), desidratando e desintegrando rapidamente as células das organelas.

A avaliação da sorção de herbicidas no solo tem sido avaliada por diferentes métodos, como o bioensaio (Freitas et al., 1998; Firmino et al., 2008), que é simples, rápido e de baixo custo. Alternativamente, utilizam-se de plantas testes (bioindicadores) que apresentam alta sensibilidade ao herbicida de interesse (Sevillano et al., 2001; Eliason et al., 2004; Szmigielski et al., 2009). Esta técnica é mais acessível que os métodos químicos, que, geralmente, são caros e demorados, podendo não ser sensíveis para a detecção de baixos níveis residuais de herbicidas (Szmigielska et al., 1998).

Face ao exposto, estudos envolvendo a interação entre herbicidas e com componentes dos solos (Celano et al., 2008; Moure et al., 2009; Sun et al., 2012) foram conduzidos, visando principalmente conhecer o possível comportamento dos herbicidas no solo.

Informações sobre a sorção do oxadiazon no solo contribuem para o melhor entendimento do seu comportamento e destino no ambiente, uma vez que a sorção afeta a mobilidade e a degradação e, consequentemente, o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Há carência de estudos referentes aos efeitos das propriedades químicas do solo na sorção do oxadiazon nos solos tropicais. Considerando o exposto, objetivou-se com este trabalho, avaliar a capacidade de sorção do oxadiazon e os efeitos de 17 características químicas de 23 solos cultivados com Alliaceae.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do experimento, foram coletadas 22 amostras de solo na camada arável (0,00-0,20 m), demarcadas com Sistema de Posicionamento Global (GPS) em diferentes áreas cultivadas com Alliaceae − alho e cebola (Tabela 1). Foi utilizado ainda o substrato de areia lavada, considerado como material inerte.

As amostras de solo e a areia foram peneiradas em malha de 2,0 mm. O processo de lavagem da areia previamente incubada com solução de HCl diluído em água a 6,0%, durante 24 h, seguida de nova incubação com solução de NaOH na mesma proporção por 24 h, e na sequência foi lavada com água corrente até atingir pH próximo de 7,0.

Tabela 1. Localização dos pontos de amostragem de solos utilizados no bioensaio de sorção do oxadiazon. Rio Paranaíba, MG, 2012

Amostra[1]	Coordenadas		Localidades
	latitude	longitude	
1	_____	_____	UFV - Areia Lavada
2	19º24’16,8”S	46º11’48,0”O	Fukuda – Cerrado
3	19º17’00,6”S	46º10’52,1”O	Fukuda – Rio Paranaíba
4	19º15’56,0”S	46º09’36,4”O	Fukuda – Rio Paranaíba
5	19º15’56,0”S	46º09’38,0”O	Fukuda – Rio Paranaíba
6	19º23’38,1”S	46º11’43,5”O	Fukuda – Ibiá
7	19º23’38,1”S	46º11’45,0”O	Fukuda – Ibiá
8	19º20’07,4”S	46º10’23,3”O	Comercial Agrícola
9	19º20’10,6”S	46º10’34,7”O	Comercial Agrícola
10	19º20’13,5”S	46º10’59,6”O	Comercial Agrícola
11	19º20’26,9”S	46º11’03,7”O	Comercial Agrícola
12	19º20’41,6”S	46º10’26,4”O	Comercial Agrícola
13	19º20’41,6”S	46º10’25,3”O	Comercial Agrícola
14	19º20’31,8”S	46º09’18,9”O	Sekita
15	19º18’53,4”S	46º09’56,0”O	Sekita
16	19º19’03,9”S	46º09’46,5”O	Sekita
17	19º19’12,8”S	46º09’28,6”O	Sekita
18	19º19’42,6”S	46º08’49,8”O	Sekita
19	19º12’24,6”S	46º09’54,7”O	COOPADAP
20	19º24'24,2"S	46°26'37,0"O	Fazenda São José
21	19º24'23,0"S	46°26'35,0"O	Fazenda São José
22	19º12’29,0”S	46º07’57,0”O	UFV – Área experimental
23	19º12’28,5”S	46º07’56,8”O	UFV - Área experimental

[1] Substrato de areia lavada e amostras de solos de áreas cultivadas com Alliaceae.

Posteriormente, as amostras de solos e areia foram secas ao ar ambiente e acondicionadas 100 g de substrato em vasos plásticos com capacidade para 0,1 L. Realizaram-se as análises químicas de cada solo amostrado (Tabela 2).

Tabela 2. Características químicas das amostras de solos utilizados no experimento. Rio Paranaíba, MG, 2012

Amostra[1]	pH		P(res)	P(melh)	P(rem)	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H + Al	MO	CO	SB	t	T	V	m
	(H_2O)	($CaCl_2$)	mg dm^{-3} (ppm)			(cmolc dm^{-3})					(g dm^{-3})		(cmolc dm^{-3})			(%)	
1	7,00	7,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,30	4,20	12,00	7,00	10,50	0,33	1,50	1,20	0,15	4,08	52,00	30,20	3,03	3,18	7,11	42,60	4,70
3	6,00	5,30	266,00	93,70	13,70	0,37	4,00	0,80	0,00	4,13	34,00	19,70	5,17	5,17	9,30	55,60	0,00
4	6,20	5,30	320,00	96,10	14,70	0,30	4,30	1,00	0,00	2,13	33,00	19,10	5,60	5,60	7,73	72,40	0,00
5	5,60	5,10	116,00	63,50	8,20	0,21	2,70	0,60	0,00	4,63	35,00	20,30	3,51	3,51	8,14	43,10	0,00
6	6,20	5,50	294,00	96,50	17,60	0,37	4,80	1,10	0,00	2,20	38,00	22,00	6,27	6,27	8,47	74,00	0,00
7	6,30	5,40	217,00	91,40	18,30	0,54	3,80	1,20	0,00	3,53	39,00	22,60	5,54	5,54	9,07	61,10	0,00
8	6,00	5,30	219,00	89,60	18,50	0,26	3,20	1,20	0,00	4,13	34,00	19,70	4,66	4,66	8,79	53,00	0,00
9	5,80	4,70	121,00	62,80	13,10	0,58	2,20	1,10	0,00	3,92	36,00	20,90	3,88	3,88	7,80	49,70	0,00
10	6,50	5,80	160,00	68,20	10,90	0,41	4,40	1,00	0,00	2,68	35,00	20,30	5,81	5,81	8,49	68,40	0,00
11	5,80	5,10	112,00	50,90	12,20	0,50	3,70	1,40	0,00	2,92	39,00	22,60	5,60	5,60	8,52	65,70	0,00
12	6,90	6,10	290,00	90,30	9,50	0,14	4,90	1,70	0,00	2,13	37,00	21,50	6,74	6,74	8,87	76,00	0,00
13	6,20	5,10	122,00	53,20	11,00	0,63	3,30	1,40	0,00	2,83	39,00	22,60	5,33	5,33	8,16	65,30	0,00
14	6,40	5,70	167,00	49,10	8,40	0,41	3,70	1,10	0,00	3,04	35,00	20,30	5,21	5,21	8,25	63,20	0,00
15	6,20	5,30	187,00	81,90	14,20	0,45	3,40	1,00	0,00	2,47	35,00	20,30	4,85	4,85	7,32	66,30	0,00
16	6,30	5,60	233,00	96,50	15,70	0,34	3,80	1,10	0,00	3,45	37,00	21,50	5,24	5,24	8,69	60,30	0,00
17	5,80	5,20	182,00	85,30	18,30	0,64	3,20	0,70	0,00	2,92	35,00	20,30	4,54	4,54	7,46	60,90	0,00
18	6,50	5,80	296,00	95,70	17,90	0,46	4,40	1,30	0,00	2,86	35,00	20,30	6,16	6,16	9,02	68,30	0,00
19	6,70	5,90	200,00	70,60	4,90	0,44	5,80	1,70	0,00	1,73	37,00	21,50	7,94	7,94	9,67	82,10	0,00
20	6,10	5,40	150,00	60,00	13,10	0,78	3,80	1,10	0,00	3,04	31,00	18,00	5,68	5,68	8,72	65,10	0,00
21	6,20	5,40	127,00	56,00	12,40	0,67	3,50	1,10	0,00	2,27	29,00	16,80	5,27	5,27	7,54	69,90	0,00
22	6,00	5,70	98,00	50,20	12,80	0,32	5,00	1,40	0,00	1,80	43,00	24,90	6,72	6,72	8,52	78,90	0,00
23	7,20	6,30	250,00	96,50	14,90	1,37	5,90	2,30	0,00	1,74	49,00	28,40	9,57	9,57	11,31	84,60	0,00
Média	6,23	5,49	179,96	69,78	12,64	0,46	3,71	1,15	0,01	2,81	35,52	20,60	5,32	5,32	8,13	62,02	0,20
Desvio padrão	0,45	0,55	86,28	27,28	4,53	0,27	1,31	0,44	0,03	1,04	9,28	5,38	1,80	1,79	1,98	17,45	0,98

Fonte: Fertilab – Laboratório de Análises de Solo e Foliar. São Gotardo, MG. [1] MO = matéria orgânica (Método calorimétrico); CO = carbono orgânico; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio.

O experimento foi realizado em delineamento com blocos casualizados com quatro repetições, onde os tratamentos foram constituídos pelos substratos e doses crescentes do oxadiazon. A unidade experimental foi constituída de um vaso, contendo duas plantas da espécie bioindicadora (*Avena sativa* L.), sensível ao oxadiazon (Fourie, 1992).

Realizou-se uma única aplicação (0,01 L) de solução nutritiva equilibrada aos 10 dias após emergência (DAE), contendo 4% de N, 14% de P_2O_5 e 8% de K_2O, com macronutrientes primários e micronutrientes (Verde Raiz 1,25 g L^{-1}), diluído 0,005 L da solução em 1 L de água. Aos 21 DAE foi coletada a parte aérea e levada para a estufa de ventilação forçada a 72 ºC, por 48 h.

Foram aplicadas 10 doses crescentes de oxadiazon em pré-emergência (0,00; 0,49; 0,98; 1,95; 3,91; 7,81; 15,63; 31,25; 62,50 e 125,00 g ha^{-1}) sob todos os vasos contendo os substratos de solos e 20 doses (0,00; 0,06; 0,09; 0,12; 0,18; 0,24; 0,37; 0,49; 0,73; 0,98; 1,46; 1,95; 2,93; 3,91; 5,86; 7,81; 11,72; 15,63; 31,25 e 62,50 g ha^{-1}) na areia lavada, para elaboração da curva-padrão de sorção (Firmino et al., 2008).

Para as aplicações do oxadiazon utilizou-se de um pulverizador costal pressurizado com CO_2 operado à pressão de 200 kPa, munido com barra de duas pontas de jato plano (tipo "leque") 110.02, espaçadas de 0,5 m entre si, com volume de calda equivalente a 200 L ha^{-1}. A aplicação do oxadiazon foi realizada com umidade do ambiente de 30,00%, umidade do solo de 42,00%, temperatura do ar atmosférico de 29,00 ºC e velocidade do vento de 3,50 km h^{-1}.

Para a interpretação dos resultados, os valores foram comparados ao tratamento sem herbicida (dose zero). A DL50 - dose letal capaz de inibir 50% do acúmulo da massa seca do bioindicador e o intervalo de confiança a 95% foram determinados pela análise de Probit (Goss et al., 2009). A partir dos dados obtidos de DL50 em substratos de solo e areia, utilizou-se a equação RS = [(DL50solo - DL50areia)/DL50areia] (Souza et al., 1996), para expressar a relação de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia por meio de bioensaio, como método indireto de quantificação dos resíduos (Szmigielska et al., 1998). Considera-se que os maiores valores de RS indicam maior capacidade de sorção do herbicida estudado no solo e, consequentemente, menor potencial de lixiviação do herbicida no perfil do solo.

Análise de correlação de Pearson foi realizada entre as características químicas dos solos avaliados e a DL50 do oxadiazon, pelo teste de t ($p<0,01$ e 0,05). Também foi realizada análise de regressão linear simples entre valores da DL50 do oxadiazon e o

teor de matéria orgânica no solo (exceto areia lavada), pelo teste de F ($p<0,01$). A análise de trilha, que desdobra as correlações estimadas em efeitos diretos e indiretos de caracteres sobre uma variável básica (DL50), foi quantificada somente para as correlações significativas. Todas as análises foram realizadas no programa Genes (Cruz, 2006).

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No substrato de areia lavada (amostra 1), a dose de 9,74 g ha^{-1} do oxadiazon (disponível no solo) foi suficiente para reduzir 50% da massa seca da parte aérea do bioindicador aveia (*Avena sativa*) (Tabela 3). Tal resultado confirma a alta sensibilidade da aveia ao oxadiazon, evidenciando a utilização como bioindicador para este herbicida.

A DL50 - dose letal do oxadiazon (528,09 g ha^{-1}) capaz de inibir 50% do acúmulo de massa seca da parte aérea do bioindicador foi mais expressiva para substrato de solo de cerrado (amostra 2), com intervalo mínimo e máximo de confiança a 95% de 492,3435 e 578,1634 g ha^{-1}, respectivamente, resultando na maior relação de sorção (RS), 53,2; dentre os demais solos (Tabela 3). Tal fato explicado por este ser o solo, dentre os estudados, ter apresentado maior teor de matéria orgânica (52,00 g dm^{-3}) (Tabela 2). Segundo Freitas et al. (1998) a RS do diuron (100 a 900 g ha^{-1}) também é dependente do teor de matéria orgânica no solo, onde a adição de 0, 20, 40 e 60 m^3 ha^{-1} de dejetos líquidos de suínos, proporcionaram RS de 23,38; 25,32; 28,70 e 30,55, respectivamente, e na adição de 0, 30, 60 e 90 t ha^{-1} de composto orgânico produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, as RS foram de 28,76; 32,75; 34,59 e 39,94, respectivamente.

Na China, a sorção de ethametsulfuron-methyl aumentou para 92,4%, em solos com adição de MO - matéria orgânica (2,61% de CO - carbono orgânico), em relação à sorção que era de 68,4%, nos solos originais, com quantidade inferior de CO (1,02%), fato este foi atribuído à elevada capacidade de sorção da matéria orgânica insolúvel adicionada ao solo ao herbicida (Si et al., 2006).

O controle de plantas daninhas também é decrescente, principalmente, na presença de maiores teores de MO no solo, indicando menores quantidades do herbicida biodisponível na solução do solo. Todavia, a amostra 21 de substrato de solo, apresentou o menor teor de MO (29,00 g dm^{-3}) em relação os demais substratos, e não foi diretamente proporcionalmente com a RS, entretanto, a menor RS (1,01) está

representada na amostra 15 com 35,00 g dm^{-3} de MO (Tabela 3). Reduzindo a capacidade de sorção, o que reflete não somente a interferência da MO no potencial de sorção do oxadiazon, mas sim, devido às demais características químicas do solo. Interação entre os herbicidas e as características químicas do solo é um processo importante que influencia o comportamento dos herbicidas nos solos (Firmino et al., 2008).

Tabela 3. Dose letal capaz de inibir 50% do acúmulo de massa seca da parte aérea do bioindicador (DL50), intervalo de confiança a 95% e relação de sorção (RS) para substratos de areia lavada e solos cultivados com Alliaceae. Rio Paranaíba, MG, 2012

Amostra[1]	DL50	Intervalo de Confiança a 95%		RS
	(g ha^{-1})	Mínimo	Máximo	
1	9,74	8,48	11,24	_____
2	528,09	492,34	578,16	53,21
3	154,15	132,82	180,94	14,82
4	127,10	105,69	153,79	12,04
5	309,11	260,21	380,51	30,73
6	139,63	109,27	184,93	13,33
7	306,26	207,56	550,32	30,44
8	93,92	74,48	118,92	8,64
9	133,55	111,96	161,55	12,71
10	83,25	68,79	100,17	7,54
11	188,35	135,71	290,97	18,33
12	138,99	112,60	175,82	13,26
13	416,90	326,28	568,71	41,79
14	69,32	50,84	96,48	6,11
15	19,59	1,56	44,39	1,01
16	88,31	61,85	126,08	8,06
17	109,44	83,80	147,21	10,23
18	246,92	187,71	352,84	24,34
19	138,59	111,73	176,41	13,22
20	94,15	78,24	113,57	8,66
21	110,44	95,63	127,10	10,33
22	280,15	178,53	298,29	27,75
23	321,22	298,35	353,74	31,97

[1] Substrato de areia lavada e amostras de solos de áreas cultivadas com Alliaceae.

É linear a relação entre o teor de MO no solo e a DL50 do oxadiazon dos solos estudados, onde o acréscimo de 1,00% de MO, correspondente a 10,00 g dm^{-3}, proporciona uma DL50 de aproximadamente 179,52 g ha^{-1} (Figura 1). Como já relatado, a sorção de oxadiazon pelo solo é um processo rápido linearmente relacionada com a concentração, em função do teor de CO e ocorre dentro de duas horas (Hoque et al., 2007).

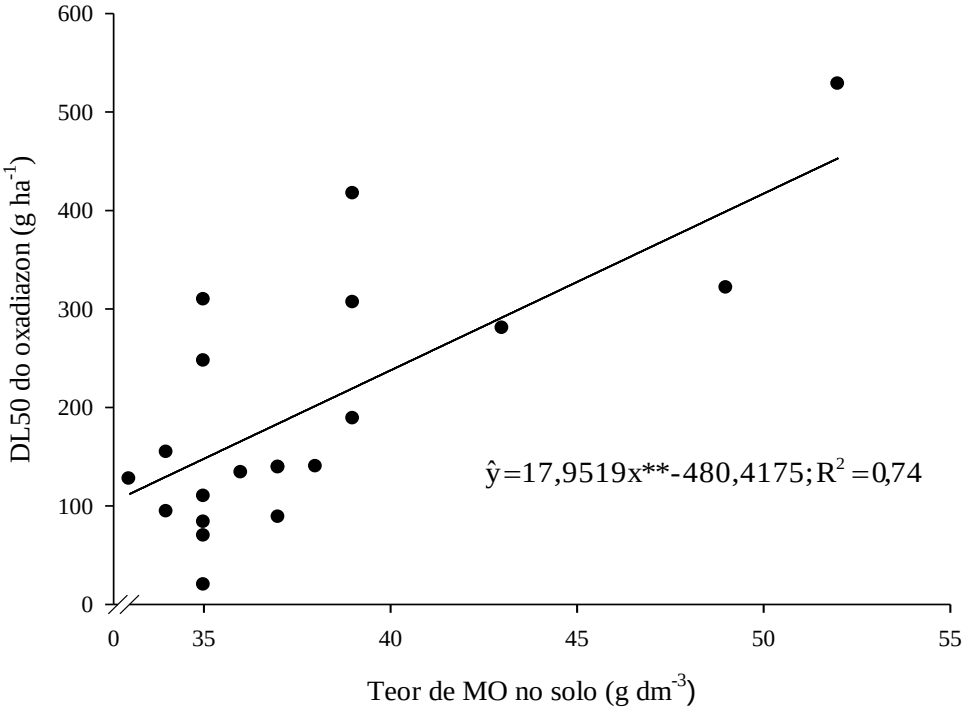


Figura 1. Relação do teor de MO no solo e a DL50 do oxadiazon para substratos de solos cultivados com Alliaceae (exceto areia lavada). Rio Paranaíba, MG, 2012. ** $p<0,01$ pelo teste de F.

As correlações do oxadiazon com as características químicas dos solos confirmam os processos sortivo do herbicida (Tabela 4). As correlações positivas, 0,63 ($p<0,01$), aos teores de MO e CO do solo com a DL50 do oxadiazon demonstram a maior capacidade de sorção do herbicida em solos com elevados teores de MO e CO. Tal comportamento é extremamente importante sob o ponto de vista prático, pois a eficiência do oxadiazon no controle de plantas daninhas pode ser reduzida em solos ricos em MO, devido à indisponibilização e/ou degradação do herbicida (Prata e Lavorenti, 2000).

A MO é o colóide universal do solo que retém a maioria dos herbicidas (Moure et al., 2009), com estruturas altamente heterogêneas (Chefetz e Xing, 2009; Cornelissen

et al., 2005). Em função de sua elevada área superficial específica e da diversidade de grupos funcionais, a MO pode interagir com as moléculas orgânicas de diferentes formas. Os possíveis mecanismos envolvidos na interação entre herbicidas de baixa solubilidade em água, como o oxadiazon (Garbi et al., 2006), com 0,57 mg L^{-1} (Footprint, 2013), e a MO são ligação de hidrogênio, forças de *Van der Waals*, interações hidrofóbicas e de transferência de carga, podendo os mesmos atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula (Sheng et al., 2001). A natureza molecular da MO do solo tem mostrado ser a chave para determinar a sorção de herbicidas não iônicos (Correia e Langenbach, 2006). A MO molecular e sua complexa estrutura influenciou no comportamento do fluridone e norflurazon, proporcionando maior sorção (Sun et al., 2012). Na China, a quantidade de sorção do butachlor em solos (1,50 a 4,78% de MO) foi positivamente correlacionada com o teor de MO do solo (Xu et al., 2005).

A sorção do oxadiazon está relacionada com o teor de CO nos solos (Comoretto et al., 2008). Além disso, a sorção do herbicida nos sedimentos suspensos pode reduzir as taxas de degradação do oxadiazon no solo (Lin et al., 2000; Ying e Williams, 2000), formando ácido carboxílico, fenólicos, derivados e produtos desalquilados polares, que foram identificados como os metabólitos na degradação do oxadiazon no solo (Ying e Williams, 1999).

A sorção no solo de s-triazinas - atrazine, terbuthylazine e simazine, foi relacionada principalmente com o teor de CO, a hidrofobicidade, e aromaticidade de ácido húmico, o que implica um papel predominante de ligação fracas e forças dispersivas (Celano et al., 2008). Estudos desenvolvidos por Martinazzo et al. (2011) também relataram que a sorção do atrazine foi favorecida pela funcionalização das estruturas alifáticas, como os sítios apolares, na composição da MO de Latossolos (9,5 a 38,3 g kg^{-1} de CO).

Usualmente o coeficiente de sorção é calculado nos estudos de retenção de herbicidas considerando as interações herbicida-solo não somente como fenômeno de superfície, mas como fenômeno que ocorre de maneira homogênea em todo o volume do solo (K_d) ou da matéria orgânica (K_{oc}) (Gomes et al., 2002). Diante do exposto, o oxadiazon é altamente sorvido no solo, com K_d elevado, variando de 23,43-28,07 mL g^{-1} e o K_{oc} de 2.343-2.718 mL g^{-1}, em solos com pH 7,2; 45,5% de argila; 1,00% de CO e pH 4,7; 3,0% de argila; 0,86% de CO; respectivamente, a partir destes resultados, a sorção do oxadiazon não foi relacionada com o teor de argila do solo, mas

possivelmente com o teor de CO (Ying e Williams, 2000). Os maiores valores desse coeficiente são indicativos de maior retenção do herbicida pelo solo, e, consequentemente, menor lixiviação (Oliveira et al., 2004).

Correlação positiva (0,59; $p<0,01$) também foi observada para a saturação por alumínio (m) com a DL50 do oxadiazon. O m refere-se à percentagem de cargas negativas do solo que está ocupada pelo Al^{3+} trocável, próximo ao pH 7,0 do solo. Devido a este fato, a correlação com teores de Al^{3+} corroboram com o resultado da Tabela 4, os quais estão relacionados à maior capacidade de retenção do oxadiazon, herbicida não iônico, em solos com elevada toxidez por alumínio. Os dados confrontam com Albuquerque et al. (2001), em que os óxidos de Fe e Al em Latossolo Roxo, não tiveram capacidade de sorver atrazine, derivado de base fraca.

Para teor de Mg^{2+} nos solos e a sorção do oxadiazon, a correlação foi relativamente baixa, porém positiva (0,38; $p<0,05$), evidenciando a maior capacidade de sorção do herbicida em solos ricos em Mg^{2+} (Tabela 4). O efeito de redução na disponibilidade de flumioxazin, segundo Lima et al. (1999), pode estar relacionado a fenômenos de interação entre os cátions do complexo sortivo do solo e os centros ricos em elétrons da molécula do herbicida, onde a sorção pode ter ocorrido entre as moléculas do herbicida e os cátions ligantes (cálcio e, ou magnésio) do complexo de troca e as argilas e, ou MO do solo. Por outro lado, a presença de Ca^{2+} e Mg^{+2} em solos da Índia teve efeito insignificante no processo de sorção do 2,4-D e atrazine, em concentrações inferiores a 50 mg L^{-1} (Alam et al., 2002).

Baixa correlação negativa (-0,43; $p<0,05$) foi encontrada entre a relação de sorção do oxadiazon e o pH ($CaCl_2$) dos solos estudados (Tabela 4). Contrariamente, Firmino et al. (2008) não encontraram correlação (-0,44ns) entre a relação de sorção do imazapyr e o pH de três solos. Esses resultados demonstram que para os solos estudados os valores de pH ($CaCl_2$) estão inversamente relacionados com a sorção do oxadiazon pelo substrato.

Os dados corroboram com Oliveira et al. (2005), que relataram menor sorção de flazasulfuron em solos com maiores valores de pH, indicando maior risco de lixiviação. E a sorção do imazaquin é maior nas amostras com menores valores de pH e maiores teores de MO do solo. Portanto o efeito da MO na retenção do imazaquin é dependente do pH (Oliveira et al., 2004). Condições de solos com valores de pH baixos, tendem a aumentar a interação entre as moléculas do herbicida e os colóides do solo, especialmente pelo CO (Berglof et al., 2003).

Tabela 4. Correlações de Pearson entre as 23 doses letais de oxadiazon capaz de inibir 50% do acúmulo de massa seca da parte aérea do bioindicador (DL50) e 17 características químicas de amostras de solo em áreas cultivadas com Alliaceae. Rio Paranaíba, MG, 2012

Característica[1]	DL50	pH (H_2O)	pH ($CaCl_2$)	P(res)	P(melh)	P(rem)	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H + Al	MO	CO	SB	t	T	V	m
DL50	1,00	-0,32	-0,43*	-0,22	-0,20	0,09	0,23	0,01	0,38*	0,59**	0,32	0,63**	0,63**	0,14	0,14	0,29	0,09	0,59**
pH (H_2O)		1,00	0,90**	0,33	0,20	-0,27	0,18	0,37*	0,30	-0,45*	-0,71**	-0,32	-0,32	0,36*	0,36*	-0,04	0,16	-0,45*
pH ($CaCl_2$)			1,00	0,16	0,04	-0,38*	-0,05	0,20	0,01	-0,50**	-0,77**	-0,55**	-0,55**	0,14	0,14	-0,27	-0,06	-0,50**
P(res)				1,00	0,93**	0,57**	0,14	0,70**	0,37*	-0,42*	0,05	0,23	0,23	0,61**	0,61**	0,58**	0,60**	-0,42*
P(melh)					1,00	0,71**	0,25	0,68**	0,36*	-0,50**	0,20	0,31	0,31	0,61**	0,61**	0,67**	0,61**	-0,50**
P(rem)						1,00	0,36*	0,35	0,25	-0,10	0,42*	0,48*	0,48*	0,37*	0,37*	0,55**	0,45*	-0,10
K							1,00	0,41*	0,58**	-0,10	-0,01	0,43*	0,43*	0,58**	0,58**	0,53**	0,49**	-0,10
Ca^{2+}								1,00	0,74**	-0,37*	-0,12	0,52**	0,52**	0,97**	0,97**	0,81**	0,93**	-0,37*
Mg^{2+}									1,00	0,02	-0,04	0,72**	0,72**	0,87**	0,87**	0,77**	0,78**	0,02
Al^{3+}										1,00	0,26	0,39*	0,39*	-0,26	-0,26	-0,11	-0,24	1,00
H + Al											1,00	0,46*	0,46*	-0,10	-0,10	0,43*	-0,03	0,27
MO												1,00	1,00	0,62**	0,62**	0,81**	0,66**	0,39*
CO													1,00	0,62**	0,62**	0,81**	0,66**	0,39*
SB														1,00	1,00	0,85**	0,94**	-0,28
t															1,00	0,85**	0,94**	-0,27
T																1,00	0,83**	-0,11
V																	1,00	-0,24
m																		1,00

* e ** p<0,01 e 0,05, pelo teste de t, respectivamente. [1] MO = matéria orgânica (método calorimétrico); CO = carbono orgânico; t = capacidade de troca catiônica efetiva; T = capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio.

O desdobramento das correlações significativas das características químicas dos solos em seus efeitos diretos e indiretos foi realizado para avaliar o grau de importância de cada variável explicativa com a DL50 de oxadiazon nos diferentes solos avaliados (Tabela 5). O coeficiente de determinação (r^2) da análise de trilha foi de 0,71 e o efeito da variável residual foi de 0,53 (Tabela 5), o que indica o bom ajuste do modelo na explicação dos efeitos sortivos relacionados à variável em análise.

Verificou-se que o efeito direto da DL50 sobre a MO foi elevado, sendo representativo em maior proporção pelo efeito indireto da capacidade de troca catiônica efetiva (t) presente nos solos, aferido pela quantidade de cátions que o solo pode absorver ao seu pH (Tabela 5), destacando-se que, segundo Ciotta et al. (2003) o aumento nos valores da t com o acúmulo de MO na superfície do solo. No entanto, o efeito direto sobre o CO foi de forma negativa não representativa, destacando a elevada magnitude do efeito indireto da MO, pelo fato do CO ser um dos principais componentes da MO do solo e o seu estoque ser influenciado pelo sistema de manejo adotado (Steiner et al., 2011), onde pressupõe que a MO do solo contém 58% de CO (Segnini et al., 2008).

Vale ressaltar, que o conteúdo de CO do solo é determinado pelo balanço das entradas, como o aporte de resíduos vegetais e a aplicação de compostos orgânicos, e as saídas, por meio da oxidação e decomposição da MO do solo (Leite et al., 2003).

A DL50 do oxadiazon aplicado em pré-emergência nos solos tem efeito direto em pequena magnitude negativo sobre a saturação por alumínio (m) e o teor de Al^{3+} trocável, sendo oposto ao somatório dos efeitos diretos e indiretos (Tabela 5). As características mais representativas nesta variável nos efeitos indiretos são os teores de MO e saturação por bases (V). Portanto, os efeitos indiretos observados foram os responsáveis pela média correlação entre a DL50 com a m e o teor de Al^{3+}.

O efeito direto sobre o teor de Mg^{2+} foi inexpressivo, com efeitos indiretos representativos via MO e m (Tabela 5). O efeito direto do DL50 sobre o pH ($CaCl_2$) foi baixo, sendo expressivo o seu efeito indireto via MO e teor de H + Al (acidez potencial), presentes nos colóides do solo (Tabela 5). Isso justifica, também, porque apenas o estudo de correlação de Pearson não seria eficiente na seleção de características químicas dos solos cultivados com Alliaceae, durante o processo de sorção do oxadiazon, reforçando o estudo mais detalhado das relações obtidas pela análise de trilha.

Tabela 5. Estimativas de efeitos diretos e indiretos das 23 doses de oxadiazon capaz de inibir 50% do acúmulo de massa seca da parte aérea do bioindicador (DL50) sobre 17 características químicas de solo em áreas cultivadas com Alliaceae, obtidos pelo método da análise de trilha. Rio Paranaíba, MG, 2012

Característica			Estimativa	Característica			Estimativa	Característica			Estimativa
DL50	ED[1] sobre	pH ($CaCl_2$)	-0,1376	DL50	ED sobre	Mg^{2+}	0,1805	DL50	ED sobre	Al^{3+}	-0,1138
pH ($CaCl_2$)	EI[2] via	pH (H_2O)	-0,1708	Mg^{2+}	EI via	pH (H_2O)	-0,0569	Al^{3+}	EI via	pH (H_2O)	0,0854
pH ($CaCl_2$)	EI via	P(res)	0,0763	Mg^{2+}	EI via	pH ($CaCl_2$)	-0,0013	Al^{3+}	EI via	pH ($CaCl_2$)	0,0688
pH ($CaCl_2$)	EI via	P(melh)	-0,0229	Mg^{2+}	EI via	P(res)	0,1765	Al^{3+}	EI via	P(res)	-0,2004
pH ($CaCl_2$)	EI via	P(rem)	0,0170	Mg^{2+}	EI via	P(melh)	-0,2066	Al^{3+}	EI via	P(melh)	0,2870
pH ($CaCl_2$)	EI via	K	-0,0078	Mg^{2+}	EI via	P(rem)	-0,0112	Al^{3+}	EI via	P(rem)	0,0044
pH ($CaCl_2$)	EI via	Ca^{2+}	0,0916	Mg^{2+}	EI via	K	0,0914	Al^{3+}	EI via	K	-0,0157
pH ($CaCl_2$)	EI via	Mg^{2+}	0,0018	Mg^{2+}	EI via	Ca^{2+}	0,3391	Al^{3+}	EI via	Ca^{2+}	-0,1695
pH ($CaCl_2$)	EI via	Al^{3+}	0,0569	Mg^{2+}	EI via	Al^{3+}	-0,0022	Al^{3+}	EI via	Mg^{2+}	0,0036
pH ($CaCl_2$)	EI via	H + Al	-0,4213	Mg^{2+}	EI via	H + Al	-0,0218	Al^{3+}	EI via	H + Al	0,1422
pH ($CaCl_2$)	EI via	MO	-1,1720	Mg^{2+}	EI via	MO	1,5343	Al^{3+}	EI via	MO	0,8311
pH ($CaCl_2$)	EI via	CO	0,3465	Mg^{2+}	EI via	CO	-0,4536	Al^{3+}	EI via	CO	-0,2457
pH ($CaCl_2$)	EI via	SB	-0,1432	Mg^{2+}	EI via	SB	-0,8901	Al^{3+}	EI via	SB	0,2660
pH ($CaCl_2$)	EI via	t	0,3625	Mg^{2+}	EI via	t	2,2528	Al^{3+}	EI via	t	-0,6732
pH ($CaCl_2$)	EI via	T	0,4903	Mg^{2+}	EI via	T	-1,3985	Al^{3+}	EI via	T	0,1997
pH ($CaCl_2$)	EI via	V	0,0882	Mg^{2+}	EI via	V	-1,1475	Al^{3+}	EI via	V	0,3530
pH ($CaCl_2$)	EI via	m	0,1171	Mg^{2+}	EI via	m	-0,0046	Al^{3+}	EI via	m	-0,2343
Total			-0,4273	Total			0,3799	Total			0,5887

Continuação...

Característica			Estimativa	Característica			Estimativa	Característica			Estimativa
DL50	ED sobre	MO	2,1310	DL50	ED sobre	CO	-0,6300	DL50	ED sobre	m	-0,2343
MO	EI via	pH (H_2O)	0,0607	CO	EI via	pH (H_2O)	0,0607	m	EI via	pH (H_2O)	0,0854
MO	EI via	pH ($CaCl_2$)	0,0757	CO	EI via	pH ($CaCl_2$)	0,0757	m	EI via	pH ($CaCl_2$)	0,0688
MO	EI via	P(res)	0,1097	CO	EI via	P(res)	0,1097	m	EI via	P(res)	-0,2004
MO	EI via	P(melh)	-0,1779	CO	EI via	P(melh)	-0,1779	m	EI via	P(melh)	0,2870
MO	EI via	P(rem)	-0,0215	CO	EI via	P(rem)	-0,0215	m	EI via	P(rem)	0,0044
MO	EI via	K	0,0678	CO	EI via	K	0,0678	m	EI via	K	-0,0157
MO	EI via	Ca^{2+}	0,2383	CO	EI via	Ca^{2+}	0,2383	m	EI via	Ca^{2+}	-0,1695
MO	EI via	Mg^{2+}	0,1299	CO	EI via	Mg^{2+}	0,1299	m	EI via	Mg^{2+}	0,0036
MO	EI via	Al^{3+}	-0,0444	CO	EI via	Al^{3+}	-0,0444	m	EI via	Al^{3+}	-0,1138
MO	EI via	H + Al	0,2517	CO	EI via	H + Al	0,2517	m	EI via	H + Al	0,1477
MO	EI via	CO	-0,6300	CO	EI via	MO	2,1310	m	EI via	MO	0,8311
MO	EI via	SB	-0,6343	CO	EI via	SB	-0,6343	m	EI via	CO	-0,2457
MO	EI via	t	1,6054	CO	EI via	t	1,6054	m	EI via	SB	0,2864
MO	EI via	T	-1,4711	CO	EI via	T	-1,4711	m	EI via	t	-0,6991
MO	EI via	V	-0,9710	CO	EI via	V	-0,9710	m	EI via	T	0,1997
MO	EI via	m	-0,0913	CO	EI via	m	-0,0913	m	EI via	V	0,3530
Total			0,6286	Total			0,6286	Total			0,5888
Coeficiente de Determinação (r^2)			0,7106								
Efeito da Variável Residual (EVR)			0,5378								

(1) Efeito Direto. (2) Efeito Indireto.

A aparente divergência ocorre em razão da abordagem analítica, contudo, enquanto a correlação simples identifica as associações mútuas entre as características, a análise de trilha permite a determinação da magnitude relativa de cada efeito (Cruz et al., 2011).

Dessa forma, maior atenção deve ser dada ao monitoramento de oxadiazon nos solos cultivados com Alliaceae no Cerrado Mineiro, no qual estes solos agrícolas possuem altos teores de matéria orgânica, que o predispõe à maior sorção e possibilidade de aumentar o efeito residual desse herbicida, causando fitotoxicidade em culturas sucessoras.

Conclui-se que a sorção do oxadiazon em solos cultivados com Alliaceae no Cerrado Mineiro é influenciada pelas características químicas dos solos, destacando a correlação com o potencial hidrogeniônico (pH em $CaCl_2$), teor de magnésio e alumínio, matéria orgânica, carbono orgânico e a saturação por alumínio.

5.6. LITERATURA CITADA

AHANGAR, A. G.; SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Separating the effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. **Chemosphere,** v. 72, n. 6, p. 886-890, 2008.

ALAM, J. B.; DIKSHIT, A. K.; BANDYOPHADYAY, M. Effect of different inorganic and organic compounds on sorption of 2,4-D and atrazine. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes,** v. 37, n. 6, p. 541-560, 2002.

ALBARRÁN, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CORNEJO, J. Effects of solid-olive mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. **Soil Use and Management,** v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.

ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção de atrazina em latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v. 25, n. 1, p. 179-188, 2001.

BEN-HUR, M.; LETEY, J.; FARMER, W. J.; WILLIAMS, C. F.; NELSON, S. D. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. **Soil Science Society of America Journal,** v. 67, n. 4, p. 1140-1146, 2003.

BERGLOF, T.; KOSKINEN, W. C.; DUFFY, M. J.; NORBERG, K. A.; KYLIN, H. Metsulfuron methyl sorption desorption in field–moist soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 51, n. 12, p. 3598-3603, 2003.

BURNS, I. G.; HAYES, M. H. B.; STACEY, M. Studies of the adsorption of paraquat on soluble humic fractions by gel filtration and ultrafiltration techniques. **Pesticide Science,** v. 4, n. 5, p. 629-641, 2006.

CABRERA, A.; COX, L.; WILLIAM, C.; KOSKINEN, W. C.; SADOWSKY, M. J. Availability of triazine herbicides in aged soils amended with olive oil mill waste. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 56, n. 11, p. 4112-4119, 2008.

CELANO, G.; ŠMEJKALOVÁ, D.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Interactions of three s-triazines with humic acids of different structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 56, n. 16, p. 7360-7366, 2008.

CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. **Journal of Environmental Quality,** v. 27, n. 6, p. 1348-1356, 1998.

CHEFETZ, B.; XING, B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review. **Environmental Science and Technology,** v. 43, n. 6, p. 1680-1688, 2009.

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; ERNANI, P. R.; ALBUQUERQUE, J. A. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. **Ciência Rural,** v. 33, n. 6, p. 1161-1164, 2003.

COMORETTO, L.; ARFIB, B.; TALVA, R.; CHAUVELON, P.; PICHAUD, M.; CHIRON, S.; HÖHENER, P. Runoff of pesticides from rice fields in the Ile de Camargue (Rhône river delta, France): Field study and modeling. **Environmental Pollution,** v. 151, n. 3, p. 486-493, 2008.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T. O.; KOELMANS, A. A.; NOORT, P. C. M. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental Science and Technology,** v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v. 30, n. 1, p. 183-192, 2006.

CRUZ, C. D. **Programa Genes**: biometria. Viçosa: UFV, 2006. 382p.

CRUZ, C. D.; FERREIRA, M. F.; PESSONI, L. A. **Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética.** Viçosa: UFV, 2011. 620p.

DELGADO-MORENO, L.; PEÑA, A. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. **Weed Research,** v. 48, n. 5, p. 461-469, 2008.

DUKE, S. O.; LYDON, J.; PAUL, R. N. Oxadiazon activity is similar to that of p-nitro-diphenyl ether herbicides. **Weed Science,** v. 37, n. 2, p. 152-160, 1989.

ELIASON, R.; SCHOENAU, J. J.; SZMIGIELSKI, A. M.; LAVERTY, W. M. Phytotoxicity and persistence of flucarbazone-sodium in soil. **Weed Science,** v. 52, n. 5, p. 857-862, 2004.

ESTÉVEZ, M. A.; PERIAGO, E. L.; CARBALLO, E. M.; GÁNDARA, J. S.; MEJUTO, J. C.; RÍO, L. G. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.

FIRMINO, L. E.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; TIBURCIO, R. A. S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha,** v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008.

FOOTPRINT. **Creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe**. University of Hertfordshire. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>. Acesso em: 21 jan. 2013.

FOURIE, J. C. Herbigation in a Vineyard: persistence of four pre-emergence herbicides in a sandy loam soil. **South African Journal of Enology and Viticulture,** v. 13, n. 2, p. 64-70, 1992.

FREITAS, S. P.; SEDIYAMA, T.; SILVA, A. A.; SEDIYAMA, M. A. N. Efeitos de resíduos da suinocultura sobre a atividade do diuron aplicado ao solo. **Revista Ceres,** v. 45, n. 262, p. 491-504, 1998.

GARBI, C.; CASASÚS, L.; MARTINEZ-ÁLVAREZ, R.; ROBLA, J. I.; MARTÍN, M. Biodegradation of oxadiazon by a soil isolated *Pseudomonas fluorescens* strain CG5: Implementation in an herbicide removal reactor and modeling. **Water Research,** v. 40, n. 6, p. 1217-1223, 2006.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 521-528, 2002.

GOSS, R. M.; GAUSSOIN, R. E.; MARTIN, A. R. Glyphosate rate-response of common turfgrass weeds. **International Turfgrass Society Research Journal,** v. 11, p. 1191-1197, 2009.

HOQUE, M. E.; WILKINS, R. M.; KENNEDY, A.; GARRET, J. A. Sorption behaviour of oxadiazon in tropical rice soils. **Water Science and Technology,** v. 56, n. 1, p. 115-121, 2007.

LEITE, L. F. C.; MENDONÇA, E. S.; NEVES, J. C. L.; MACHADO, P. L. O. A.; GALVÃO, J. C. C. Estoques totais de C orgânico e seus compartimentos em argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v. 27, n. 5, p. 821-832, 2003.

LIMA, R. O.; OLIVEIRA, M. F.; SILVA, A. A.; MAGALHÃES, J. V. Comportamento do herbicida flumioxazin em solo com diferentes doses de calcário. **Revista Ceres,** v. 46, n. 268, p. 607-614, 1999.

LIN, Y. J.; LIN, C.; YEH, K. J.; LEE, A. Photodegradation of the herbicides butachlor and ronstar using natural sunlight and diethylamine. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** v. 64, n. 6, p. 780-785, 2000.

MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B.; PERALBA, M. C. R. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova,** v. 34, n. 8, p. 1378-1384, 2011.

MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; REINOSO, R.; UNDABEYTIA, T. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. **Environmental Science and Technology,** v. 36, n. 20, p. 4319-4325, 2002.

MOURE, M. P.; NOVO, C. P.; ESTÉVEZ, M. A.; OTERO, R. R.; GÁNDARA, J. S. Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 333, n. 2, p. 431-438, 2009.

OLIVEIRA, M. F.; COLONNA, I.; PRATES, H. T.; MANTOVANI, E. C.; GOMIDE, R. L.; OLIVEIRA JR., R. S. Sorção do herbicida imazaquin em latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v. 39, n. 8, p. 787-793, 2004.

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

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências,** v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

SEGNINI, A.; SANTOS, L. M.; SILVA, W. T. L.; MARTIN NETO, L.; BORATO, C. E.; MELO, W. J.; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latossolos). **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 94-97, 2008.

SEVILLANO, E. H.; VILLARROYA, M.; ALONSOPRADOS, J. L.; BAUDÍN, J. M. G. Bioassay to detect MON-37500 and triasulfuron residues in soils. **Weed Technology,** v. 15, n. 3, p. 447-452, 2001.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 49, n. 6, p. 899-907, 2001.

SI, Y.; ZHANG, J.; WANG, S.; ZHANG, L.; ZHOU, D. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. **Geoderma,** v. 130, n. 1, p. 66-76, 2006.

SOUZA, A. P.; LOURES, E. G.; SILVA, J. F.; RUIZ, H. A. Efeito do oxyfluorfen, 2,4-D e glyphosate na atividade microbiana de solos com diferentes texturas e conteúdo de matéria orgânica. **Planta Daninha,** v. 14, n. 1, p. 55-64, 1996.

STEINER, F.; PIVETTA, L. A.; CASTOLDI, G.; COSTA, M. S. S. M.; COSTA, L. A. M. Carbono orgânico e carbono residual do solo em sistema de plantio direto, submetido a diferentes manejos. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias,** v. 6, n. 3, p. 401-408, 2011.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution,** v. 163, p. 167-173, 2012.

SZMIGIELSKA, A. M.; SCHOENAU, J. J.; GREER, K. Comparasion of chemical extraction and bioassay for measurement of metsulfuron in soil. **Weed Science**, v. 46, n. 4, p. 487-493, 1998.

SZMIGIELSKI, A. M.; SCHOENAU, J. J.; JOHNSON, E. N.; HOLM, F. A.; SAPSFORD, K. L.; LIU, J. Development of a laboratory bioassay and effect of soil properties on sulfentrazone phytotoxicity in soil. **Weed Technology,** v. 23, n. 3, p. 486-491, 2009.

TAO, Q. H.; TANG, H. X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere,** v. 56, n. 1, p. 31-38, 2004.

XU, D.; XU, Z.; ZHU, S.; CAO, Y.; WANG, Y.; DU, X.; GU, Q.; LI, F. Adsorption behavior of herbicide butachlor on typical soils in China and humic acids from the soil samples. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 285, n. 1, p. 27-32, 2005.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. **Environmental Pollution,** v. 107, n. 3, p. 399-405, 2000.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. The degradation of oxadiazon and oxyfluorfen by photolysis. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes,** v. 34, n. 4, p. 549-567, 1999.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para os bioensaios, a incorporação de 8 t ha^{-1} de material orgânico no solo não afeta a lixiviação e o efeito residual do oxadiazon. O momento de aplicação de lâminas d'água interfere na lixiviação do oxadiazon no solo. A aplicação de 10/10 mm proporcionou a lixiviação do oxadiazon até 0,20 m de profundidade do solo. O efeito residual do oxadiazon é em média de 90 dias e é influenciado pela aplicação de lâminas d'água. O $t_{1/2}$ do oxadiazon foi, em média, de 52 dias na camada de 0,00-0,10 m e 20 dias de 0,10-0,20 cm. O método sólido-líquido com partição em baixa temperatura proposto para a extração e quantificação por cromatografia líquida do oxadiazon no solo foi adequado para estudos de monitoramento de resíduos deste herbicida em Latossolo Vermelho distroférrico. O oxadiazon foi encontrado na camada superior do solo até aos 64 dias após a aplicação, o mesmo não ocorreu para as demais profundidades, demonstrando baixa mobilidade do produto no solo. Nas análises cromatográficas, em solos com maior teor de matéria orgânica, observaram-se maiores concentrações do oxadiazon nas diferentes profundidades e períodos, e, consequentemente, maior efeito residual. Independentemente do método de detecção e quantificação do oxadiazon, bioensaio e cromatografia, os valores de $t_{1/2}$ encontrados são próximos. Dessa forma, o método de bioensaio pode ser recomendado para monitorar resíduos de oxadiazon no solo, uma vez que o custo é insignificante em relação ao método cromatográfico. A sorção do oxadiazon é influenciada pelas características químicas dos solos cultivados com Alliaceae, ressaltando o potencial hidrogeniônico (pH em $CaCl_2$), teor de magnésio e alumínio, matéria orgânica, carbono orgânico e a saturação por alumínio. Dessa forma, antes da recomendação desse herbicida faz-se necessário conhecer as características químicas do solo, visando obter o controle eficiente das plantas daninhas e, também, minimizar os riscos de contaminação ambiental.