

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade



Tese

**Dissipação de imidazolinonas em solo de cultivo de
arroz irrigado**

Angela Da Cas Bundt

Pelotas, 2013

ANGELA DA CAS BUNDT

**DISSIPACÃO DE IMIDAZOLINONAS EM SOLO DE CULTIVO DE ARROZ
IRRIGADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Fitossanidade (área de conhecimento: Herbologia).

Orientador: Ph.D. Luis Antonio de Avila

Coorientadora: Dra. Deborah Pinheiro Dick

Coorientador: Dr. Dirceu Agostinetto

Coorientador: Dr. Jesus Juares Oliveira Pinto

Pelotas, 2013

Dados Internacionais de Publicação (CIP)

B942d Bundt, Angela Da Cas
Dissipação de imidazolinonas em solo de cultivo de
arroz irrigado. / Angela Da Cas Bundt; Luis Antonio de
Avila, orientador; Deborah Pinheiro Dick, Dirceu
Agostinetto e Jesus Juarez de Oliveira Pinto,
co-orientador. - Pelotas, 2013.
132 f.: il.

Tese (Doutorado em Fitossanidade), Faculdade de
Agronomia Eliseu Maciel - Departamento de Fitossanidade
- Centro de Herbologia, Universidade Federal de
Pelotas. Pelotas, 2013.

1.Escoamento superficial. 2.Lixiviação.
3.Dissipação. 4.Oryza sativa. 5.Herbicida. I. Avila,
Luis Antonio de , orient. II. Pinto, Deborah Pinheiro
Dick, Dirceu Agostinetto e Jesus Juarez de Oliveira ,
co-orient. III. Título.

CDD: 633.18

Catálogo na Fonte: Gabriela Machado Lopes CRB:10/1842
Universidade Federal de Pelotas

Banca Examinadora

Edinalvo Rabaioli Camargo, Ph. D.

Jesus Juarez de Oliveira Pinto, Dr.

Rosane Martinazzo, Dra.

Sérgio Luiz de Oliveira Machado, Dr.

Luis Antonio de Avila, Ph. D.
(Orientador)

À minha família e amigos
OFEREÇO E DEDICO

"... Dele mil vezes ouvi
o que tem que ser, será,
por mais longe que o homem vá
jamais fugirá de si.
E com ele eu aprendi
as cousas da natureza,
a fidalguia, a franqueza
E aquela velha sentença:
- atrás da cinza mais densa
existe uma brasa acesa!
..."

(Payada do Negro Lúcio)

Jayme Caetano Braun

Agradecimentos

A DEUS pela força e pela vida.

À minha família pelo apoio, carinho, incentivo e compreensão.

Ao meu marido Emílio Altenburg pelo apoio, carinho, compreensão, paciência, incentivo e pelas horas de convivência que lhe foi privada.

Aos professores Luis Antonio de Avila e Jesus Juarez de Oliveira Pinto, pela amizade, dedicação, ensinamento e orientação não só para o curso de Pós-graduação como para a vida.

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de realização do mestrado e doutorado e a Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade de realização da graduação em Agronomia.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos professores componentes da banca, pelas correções e sugestões.

Aos colegas e acima de tudo amigos Alfran Teleschea Martini, Carlos Eduardo Schaedler, João Paulo Refatti, Leonard Pivetta, Luiz Fernando Dias Martini e Marcos André Nohatto, pela amizade, conselhos, risadas e companheirismo.

Aos colegas de pós-graduação Ananda Scherner, Carla Rejane Zemolin, Diogo Balbé Oliveira, Diogo da Silva Moura, Fábio Schreiber, Guilherme Vestena Cassol, Karen Piraini Martins, Mariah Marques e Marcos Garcia Marchezan pelo coleguismo, amizade e auxílio na execução dos trabalhos.

Aos estagiários e bolsistas: Andrey Pivetta, Andrew Bortoli, Cleiton Brandão, Egeo Dutra, Ester Schiavon, Fernanda Rockenbach, Igor Pacheco, Luciano Cassol, Marlon Bastiani, Mariani Pertile, Rodrigo Langes da Silva, Rodrigo Pestana e Vinícios Geherke pela amizade e auxílio na execução dos experimentos.

Às amigas: Ana Cláudia Langaro, Camila Pelligrinotti Tarouco, Clarice Gindri Manzoni e Franciele Mariani, pela amizade, convívio e carinho.

Às amigas: Ana Laura Cardoso e Caroline Corrêa que, mesmo distantes, me apoiaram e incentivaram durante toda essa jornada.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram pelo êxito do trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

BUNDT, Angela Da Cas. **Dissipação de imidazolinonas em solo de cultivo de arroz irrigado**. 2013. 132f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Os herbicidas utilizados no Sistema Clearfield® de produção de arroz irrigado caracterizam-se por sua elevada mobilidade e persistência no ambiente. A associação de fatores ambientais com as características físico-químicas das moléculas são os principais fatores que conferem tal comportamento a esses produtos. Além do mais, o tipo de irrigação utilizado pelos orizicultores influencia diretamente no comportamento desses herbicidas no solo. O conhecimento da dinâmica dessas moléculas não ocorre de forma pontual, e sim através da análise do comportamento das condições supracitadas. Em vista do exposto, foram conduzidos quatro estudos junto a Universidade Federal de Pelotas nos anos agrícolas de 2010/11 e 2011/12, visando entender os efeitos do ambiente na degradação e transporte de imidazolinonas. O primeiro estudo teve por objetivo avaliar o efeito de diferentes manejos de água de irrigação na lixiviação dos herbicidas imazethapyr, imazapic e imazapyr e suas misturas formuladas (Artigo 1). O segundo estudo objetivou avaliar o escoamento superficial dos herbicidas bispyribac-sodiun, clomazone, imazethapyr, imazapyr, imazapic, penoxsulam e propanil registrados para o arroz irrigado frente a diferentes níveis pluviométricos e seus períodos de ocorrência após a aplicação dos herbicidas (Artigo 2). O terceiro estudo teve como objetivo verificar e entender o efeito da temperatura (15, 25 e 35°C) e da umidade do solo (solo alagado e na capacidade de campo) na degradação dos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas (Artigo 3). Finalmente, o quarto estudo objetivou avaliar a taxa de emissão de CO₂ de solos coletados em áreas com e sem histórico de utilização do Sistema

Clearfield® e tratados com diferentes herbicidas do grupo químico das imidazolinonas (Artigo 4). Os resultados mostraram que a mistura de imazapyr + imazapic apresentou maior lixiviação; enquanto que para os herbicidas testados isoladamente, imazapic foi o que mais lixiviou, seguido do imazethapyr e imazapyr; e, quanto aos manejos de irrigação, o contínuo e intermitente não diferiram entre si e promoveram maior potencial de lixiviação dos herbicidas em detrimento ao solo na capacidade de campo. Quanto a simulação do escoamento superficial (Artigo 2), os herbicidas clomazone e penoxsulam foram os que tiveram maior massa transportada. Tais herbicidas sofreram escoamento superficial foram os submetidos a elevados volumes de precipitação, logo após a aplicação. Com relação à temperatura e umidade do solo na degradação de imidazolinonas (Artigo 3), verificou-se que temperaturas elevadas associadas à anaerobiose do solo promovem maior degradação de imidazolinonas. Finalmente, no que se refere ao histórico de aplicação (Artigo 4), o herbicida imazametabenz apresenta ligeira degradação acelerada em solos com histórico de aplicação de Imazethapyr + imazapic; solos com histórico de aplicação de imazapyr + imazapic inibem a população microbiana apta a degradar imidazolinonas; os demais herbicidas testados não apresentam degradação acelerada em solos com histórico de aplicação de imidazolinonas.

Palavras-chave: Escoamento superficial. Dissipação. Herbicida. Lixiviação. *Oryza sativa*.

Abstract

BUNDT, Angela Da Cas. **Degradation and transport of imidazolinones in lowland.** 2013. 132f. Doctor of Plant Protection – Programa de Pós-graduação em Fitossanidade. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Herbicides used in the Clearfield® rice production system are characterized by their high mobility and persistence in the environment. Association of environmental factors and physicochemical properties of molecules are the main factors for these herbicides behavior. Moreover, the irrigation management adopted directly affects by rice farmer's influence these herbicides' dynamics. Knowledge about the dynamics of these molecules in soil does not occur in a timely manner, but by analyzing the behavior of all the above conditions. Four studies were conducted at the Federal University of Pelotas in the years of 2010/11 and 2011/12, aiming to understand the effects of environmental degradation and transport of imidazolinones. The first study aimed to evaluate the effects of different managements of water irrigation in the leaching of herbicides belonging to the imidazolinone chemical group (Paper 1). The second study aimed to evaluate the runoff of herbicides used in irrigated rice with different rainfall and periods after application (Paper 2). The third study aimed to verify the effects of temperature and soil moisture on the degradation of imidazolinone herbicides (Paper 3). The fourth objective was to evaluate the rate of CO₂ emission from soil with and without a history of application of formulated mixtures imazethapyr+ imazapic and imazapyr+imazapic treated with different imidazolinone herbicides (Paper 4). With these results, we concluded that the formulated mixture Imazapyr + imazapic showed the largest leaching, for the herbicides alone; imazapic was the most leached, followed by imazethapyr and imazapyr; continuous and intermittent irrigation managements did not differ and led to greater leaching potential of herbicides compared to the soil at field capacity

(Paper 1). Clomazone and penoxsulam herbicides show the highest average mass values carried by runoff, high volumes of rainfall after application of herbicides promote greater runoff (Article 2). High temperatures associated with anaerobic soil promote further degradation of imidazolinone in lowland (Article 3). Imazametabenz herbicide has faster accelerated degradation in soils with history of application of Imazethapyr + imazapic; soils with history of Imazapyr + imazapic inhibit microbial populations able to degrade imidazolinone (Article 4).

Keywords: Herbicide. Leaching. Runoff. Dissipation. *Oryza sativa*.

Lista de Figuras

- Figura 1: Estrutura química do anel imidazol e dos herbicidas do grupo químico das imidazolinonas. 21
- Figura 2. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic medida através de bioensaio aos 7(A), 14 (B), 21 (C) e 28 (D) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados.. 47
- Figura 3. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic medida através de bioensaio, avaliando a redução de massa da matéria seca (A) e estatura (B) aos 28 dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. 48
- Figura 4. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic e dos seus componentes isolados medida através de bioensaio aos 7(A) e 14 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados.. 49

Figura 5.	Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic e dos seus componentes isolados medida através de bioensaio aos 21(A) e 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados.	50
Figura 6.	Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic e seus componentes isolados medida através de bioensaio, avaliando a redução de massa da matéria seca em relação a testemunha aos 14 (A) e 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados..	51
Figura 7.	Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic e seus componentes isolados medida através de bioensaio, avaliando a redução da massa da matéria seca em relação a testemunha aos 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados.....	52
Figura 8:	Ilustração esquemática das unidades experimentais utilizadas no experimento de escoamento superficial de herbicidas em função da época e intensidade de precipitações.	70
Figura 9:	Porcentagem da massa transportada dos herbicidas bispyribac-sodium, propanil, penoxsulam e clomazone em relação ao aplicado em resposta a diferentes volumes de precipitação e suas épocas de ocorrência.....	71

Figura 10: Percentagem da massa transportada dos herbicidas imazethapyr, imazapic e imazapyr em relação ao aplicado em resposta a diferentes volumes de precipitação e suas épocas de ocorrência.	72
Figura 11: Estimativa da massa acumulada de herbicidas transportada em um hectare em resposta a diferentes volumes de precipitação simulada em potes com solo de área de cultivo de arroz irrigado sob lâmina de água.	73
Figure 12: Ilustração da câmara de captura de C-CO ₂ , utilizada no experimento de efeito de temperatura e umidade do solo na degradação de imidazolinonas.	89
Figure 13: Produção acumulada de C-CO ₂ por solos tratados com diferentes imidazolinonas em resposta a umidade do solo.	92
Figure 14. Ilustração da câmara de captura de C-CO ₂ , utilizada no experimento de degradação de imidazolinonas em resposta ao histórico de aplicação..	110
Figure 15. Produção acumulada de C-CO ₂ por solos com histórico de aplicação de imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic mais tratamento controle, incubados com diferentes imidazolinonas.	111
Figure 16. Produção de C-CO ₂ por solos com histórico de aplicação de Only, Kifix, mais tratamento testemunha, incubados com diferentes imidazolinonas	112

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Características físico-químicas dos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas.....	22
Tabela 2.	Doses dos herbicidas utilizados no experimento de lixiviação de imidazolinonas em resposta a diferentes manejos de irrigação da lavoura arrozeira.....	46
Tabela 3:	Doses dos herbicidas utilizados no experimento de escoamento superficial de herbicidas em resposta a níveis e períodos de precipitação.	69
Table 4.	Toxicidade dos herbicidas imazethapyr, imazapic e imazapyr às plantas de arroz em resposta a diferentes níveis de temperatura e umidade do solo.....	90
Table 5:	Porcentagem de redução da massa da matéria seca e da estatura de plantas de arroz em resposta a diferentes temperaturas e umidades do solo.....	91

Lista de Apêndices

Apêndice I: Discussão geral	121
Apêndice II. Estimativa da lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas através de bioensaio utilizando arroz não tolerante (IRGA 417) como planta teste, submetida ao manejo de irrigação contínuo.	127
Apêndice III: Características físico-químicas dos herbicidas utilizados no experimento de efeito de níveis pluviométricos e épocas de ocorrência no escoamento superficial de herbicidas	128
Apêndice IV: Equações das curvas referentes ao experimento de efeito da temperatura e umidade do solo na persistência de imidazolinonas em solos de várzea.....	129
Apêndice V: Equações das curvas referentes ao experimento de efeito de solos com diferentes históricos de aplicação na degradação de imidazolinonas	130
Apêndice VI: Produção acumulada de CO ₂ pelo tratamento testemunha em solos com diferentes históricos de aplicação	131

Sumário

Resumo.....	8
Abstract.....	10
Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	15
Lista de Apêndices	16
1. Introdução geral	18
2. Artigo I - Lixiviação de imidazolinonas em resposta a diferentes manejos de irrigação em solo de cultivo de arroz irrigado ¹	27
3. Artigo II - Escoamento superficial de herbicidas em função da época e intensidade de precipitações. ¹	53
4. Artigo III – Degradation of imidazolinones in paddy soils in response to temperature and soil moisture. ¹	74
5. Artigo IV - Imidazolinone degradation in response to application history ¹	93
6. Conclusões	113
7. Referências	114
8. Apêndices	120
VITA.....	132

1. Introdução geral

A demanda mundial por alimentos deve aumentar em 100% até 2050, impulsionada pelo aumento da população, a qual estima-se alcançar mais de nove bilhões de pessoas (ONU, 2009) e pelo crescimento econômico, principalmente da China, Índia, Europa Oriental e América Latina. Além de alimentos, o aumento populacional também demanda novas fontes de energia, a fim de suprir a demanda crescente e, nesse contexto, a produção agrícola de matéria prima para biocombustíveis torna-se uma importante ferramenta.

Historicamente, temos sido capazes de realizar grandes avanços na tecnologia agrícola, permitindo a produção crescente de alimentos. No entanto, vários fatores tendem limitar a produção agrícola. Dentre esses, o crescimento das cidades merece destaque especial, pois em decorrência do aumento e conscientização da população; a legislação ambiental torna-se cada vez mais rígida, impedindo o desmatamento de áreas com mata nativa e, estimulando o reflorestamento em áreas antes utilizadas para a agricultura.

A partir desse cenário, a alternativa é aumentar a produtividade por unidade de área. Para tal, é necessária a adaptação e o desenvolvimento de novas tecnologias visando garantir o aumento da produção de alimentos. Entretanto, as tecnologias utilizadas para esse fim são cada vez mais dependentes do uso de produtos químicos, tais como herbicidas, inseticidas, fungicidas e os fertilizantes, que na maioria das vezes são aplicados sem o conhecimento de possíveis danos no ambiente.

O arroz é uma das culturas mais importantes no mundo sendo a principal fonte nutricional para a população de países em desenvolvimento. No Brasil, a cultura do arroz representa cerca de 8 a 10% do total de grãos produzidos (CONAB, 2012), e é originada principalmente de lavouras de arroz irrigado do Rio Grande do

Sul (RS) e Santa Catarina (SC), Estados que contribuem com cerca de 60% da produção nacional. Apesar do Rio Grande do Sul ser o maior produtor nacional e apresentar produtividade média superior a sete toneladas por hectare (IRGA, 2012), o mesmo tem enfrentado sérios problemas devido à incidência de arroz vermelho (*Oryza sativa* L.), planta daninha presente quase na totalidade das áreas arrozeiras do Estado e a ocorrência de eventos climáticos extremos.

O arroz vermelho é a principal planta daninha de lavouras de arroz irrigado. Pela similaridade morfofisiológica com o arroz cultivado (AGOSTINETTO et al., 2001), o controle químico foi até certo momento inviável, necessitando da integração de práticas de manejo da cultura, como emprego de sementes isentas de arroz vermelho, alternância de sistemas de cultivo, uso da rotação de culturas, manejo adequado da água de irrigação e adoção de práticas culturais alternativas (FISCHER; RAMIREZ, 1993).

Entretanto, como alternativa para controle químico do arroz vermelho, pesquisadores da Universidade da Louisiana selecionaram plantas de arroz resistentes aos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas, através de mutação do gene ALS induzida quimicamente (CROUGHAN et al., 1998). A partir daí, foi lançada a tecnologia Clearfield® de produção de arroz irrigado, que associa o uso de herbicidas do grupo químico das imidazolinonas com cultivares de arroz tolerantes a esse princípio ativo.

O sistema Clearfield® revolucionou a produção de arroz em vários países onde está sendo usado, pela melhoria na qualidade do produto colhido e a possibilidade de reutilizar áreas anteriormente abandonadas pela alta infestação por arroz vermelho. O herbicida Only® composto pela mistura de imazethapyr (75 g e.a. L⁻¹) e imazapic (25 g e.a. L⁻¹), foi o primeiro herbicida utilizado nesse sistema no Brasil. O herbicida Kifix® composto pela mistura formulada de imazapyr (525 g e.a. kg⁻¹) e imazapic (175 g e.a. kg⁻¹) foi o segundo a obter registro para uso no País. Ambos os herbicidas são caracterizados pela eficácia em baixas doses, pelo largo espectro no controle de plantas daninhas e pela persistência no solo (LOUX; REESE, 1993).

Porém, apesar da eficiência de controle, alguns entraves podem limitar a longevidade da tecnologia Clearfield®. Dentre as restrições, destacam-se a toxicidade do herbicida ao arroz resistente, que, dependendo da intensidade, pode afetar a produtividade de grãos (BALL et al., 2003; VILLA et al., 2006), a persistência

no solo, podendo causar danos a cultivos sucessivos ao arroz resistente ou não resistente (BALL et al., 2003; VILLA et al., 2006; KRAEMER, 2009, PINTO et al., 2011), azevém (PINTO, et al. 2009a) e sorgo (PINTO, et al., 2009b); ou causar problemas ambientais, devido à possibilidade da transferência por escoamento superficial ou lixiviação para fora do perímetro da lavoura (MEZZOMO, 2007; MARTINI, 2010) podendo atingir o lençol freático e afetar a qualidade da água (KRAEMER et al., 2009b). Isso se torna particularmente importante considerando-se que a maioria das áreas de produção de arroz irrigado localizam-se em solos com relevo relativamente plano, onde o lençol freático se encontra próximo à superfície, ou posicionadas às margens de córregos, riachos ou rios, fazendo com que a lavoura de arroz irrigado seja apontada como poluidora potencial de recursos hídricos. Outra questão importante relacionada à longevidade da tecnologia Clearfield® é o uso contínuo por mais de dois anos devido à facilidade do controle de plantas daninha por somente um herbicida. Esse uso contínuo pode selecionar tanto plantas de arroz vermelho como outras plantas daninhas resistentes ao princípio ativo do herbicida. No Rio Grande do Sul, existem diversos relatos de populações de arroz vermelho resistentes a ALS. Analisando 228 populações de arroz vermelho, Menezes e colaboradores (2009) encontraram que 56% dessas eram resistentes a herbicidas do grupo químico das imidazolinonas.

Além dos herbicidas que compõem as misturas formuladas utilizadas no sistema Clearfield®, existem outros que também pertencem ao grupo químico das imidazolinonas, como imazametabenz, imazaquim e imazamox (Figura 1). Dentre esses, somente o imazametabenz não tem registro pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no Brasil. Para os demais herbicidas há registro para feijão, soja, arroz, cana, amendoim, milho, pinus, seringueira e eucalipto (AGROFIT, 2012).

Quanto à sua estrutura química, os herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas são caracterizados pela presença de um anel imidazol (Figura 1) na sua estrutura e diferem entre si devido aos radicais presentes nos anéis piridínicos e imidazóis (SENSEMAN et al., 2007). Com relação ao seu mecanismo de ação, as imidazolinonas inibem a enzima acetolactato sintase (ALS), precursora da síntese de aminoácidos de cadeia ramificada leucina, isoleucina e valina (TREZZI; VIDAL, 2001; SENSEMAN, 2007). Em geral, esses herbicidas possuem amplo espectro de controle de plantas daninhas, controlando tanto

gramíneas como dicotiledôneas. Quanto à sua dinâmica nas plantas, as imidazolinonas em geral apresentam absorção pelas raízes e folhas, e se caracterizam pela translocação aposimplástica, acumulando-se nos pontos de crescimento. As características físico-químicas dos produtos estão apresentadas na Tabela 1.

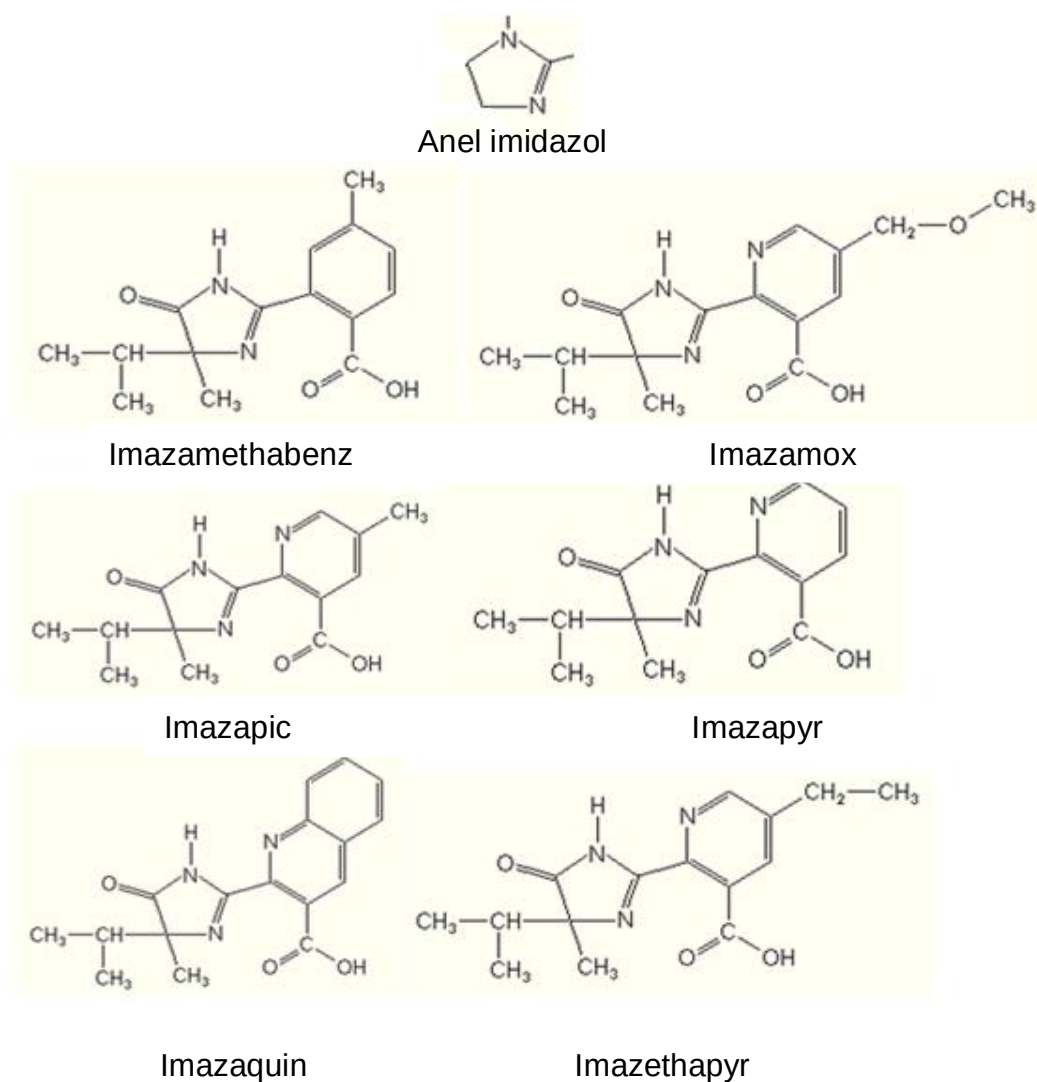


Figura 1: Estrutura química do anel imidazol e dos herbicidas do grupo químico das imidazolinonas (SENSEMAN, 2007).

Tabela 1. Características físico-químicas dos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas (SENSEMAN, 2007; GUSTAFSON, 1989).

Herbicida	K _{oc} (mL g ⁻¹)	K _{ow}	S _w (mg L ⁻¹) (25 °C)	PV (Pa)	pKa	t _{1/2} (dias)	GUS
Imazethapyr	52	11 (pH=5); 31 (pH=7) 16 (pH=9)	1.400	na	2,1 3,9	60 - 90	4,46
Imazapic	206	0,16 (pH=5) 0,01 (pH=7) 0,002 (pH=9)	2.200	<1,3x10 ⁻⁵ (60 °C)	2,0 3,9 11,1	120	3,87
Imazapyr	na	1,3	11.272	1,3x10 ⁻⁵ (45 °C)	1,9 3,6 11,0	25 - 142	1,98
Imazamox	na	5,36	missível	1,3x10 ⁻⁵ (60 °C)	2,3 3,3 10,8	20 - 30	3,04
Imazemethabenz	na	Na	1.370	1,5x10 ⁻⁶ (25 °C)	2,9	25 - 36	na
Imazaquin	20	2,2	60	1,3x10 ⁻⁵	3,8	60	4,88

na = não avaliado; K_{oc} = coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo; K_{ow} = coeficiente octanol-água; S_w = solubilidade em água; PV = pressão de vapor; pKa = constante de acidez; t_{1/2} = meia vida; GUS = Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas.

Em geral, os herbicidas são aplicados tanto nas plantas como solo. Estudos demonstram que, mesmo aqueles aplicados diretamente nas plantas, têm como destino final o solo, sendo lavados das folhas pela ação da chuva ou pela água de irrigação (GAVRILESKU, 2005). Uma vez no solo, os herbicidas podem ser transfridos por escoamento superficial, volatilização e/ou lixiviação, bem como podem sofrer degradação biótica e/ou abiótica. Assim, a dinâmica de um agrotóxico no solo, especialmente dos herbicidas, depende de uma série de fatores ligados à esse, ao ambiente e às características do próprio produto químico aplicado.

O comportamento das imidazolinonas no ambiente é afetado por propriedades do solo como pH (LOUX; REESE, 1993), matéria orgânica (STOUGAARD et al., 1990), textura (LOUX; REESE, 1993) e umidade do solo (BAUGHMAN; SHAW, 1996). Solos com pH ácido e com maior teor de matéria orgânica e argila têm maior capacidade de adsorver esses herbicidas aos sorbentes do solo (STOUGAARD et al., 1990).

A adsorção aos colóides do solo para a maioria dos herbicidas envolve diferentes mecanismos, tais como: força de Van der Waals, ligação de hidrogênio, ligação iônica, complexação através de íons metálicos, ligação hidrofóbica, complexo de transferência de carga, interações eletrostáticas e ligações covalentes (HARPER, 1994). Portanto, a interação entre a molécula herbicida e o solo depende diretamente da composição da parte mineral do solo, das diferentes frações da matéria orgânica e das características da própria molécula.

Deve-se esperar uma correlação inversa entre a capacidade de adsorção de um herbicida e seu movimento para zonas fora do perímetro da lavoura (lixiviação e/ou escoamento superficial). Nesse sentido, solos argilosos e com maior teor de matéria orgânica tendem a adsorver mais as moléculas de herbicidas, enquanto que solos arenosos e com menos matéria orgânica, as perdas podem ser favorecidas (PASQUALETTO, 1999). Estudos mostram que as imidazolinonas, por serem ácidos fracos e aumentarem sua solubilidade em condição de maior umidade do solo (AVILA et al., 2005) apresentam alto potencial de movimento, de acordo com a dinâmica da água, já que os referidos herbicidas obedecem ao fluxo de massa da água no solo (INOUE et al., 2007).

Em geral os herbicidas pertencentes ao grupo químicos das imidazolinonas apresentam alto potencial de lixiviação (LOUX; REESE, 1993; TU et al., 2004; MONQUERO et al., 2008; KRAEMER et al., 2009b; MARTINI et al., 2010). Portanto, a lixiviação dessas moléculas pode estar estreitamente relacionada com o seu efeito residual no solo. Durante a estação de crescimento do arroz, ocorre lixiviação desses herbicidas para maiores profundidades ao longo do perfil do solo, sujeitando-o a um ambiente de baixa atividade microbiana, limitando, dessa forma, sua degradação. Entretanto, o mesmo potencial de transporte desses herbicidas acaba por promover movimento ascendente durante a entressafra, fazendo com que se acumule na superfície do solo (VAN WYK; REINHARDT, 2001; FIRMINO et al., 2008; BUNDT, 2010). A partir do momento em que é semeada uma cultura ou até mesmo o próprio arroz não tolerante em rotação, observa-se o efeito residual desses herbicidas, afetando a produtividade. É válido ressaltar que o processo de lixiviação não é o único problema relacionado com o efeito residual desses herbicidas. A baixa degradação em condições de solos saturados por água também contribui para tal comportamento.

Contudo, poucos são os estudos que mostram perdas por escoamento superficial. Mesmo assim, existem diversos relatos da presença de imidazolinonas em mananciais hídricos superficiais próximos de áreas produtoras de arroz irrigado (SILVA et al., 2009). Por serem muito móveis no solo em condições de alta umidade, esses herbicidas podem estar sendo transferidos para fora da lavoura em condições de drenagem de água, pelo excesso de irrigação ou chuvas. O conhecimento da influência desses fatores é importante para o entendimento da dinâmica dessas moléculas, assim como para a elaboração de alternativas de manejo que minimizem a contaminação ambiental.

O potencial contaminante de um herbicida e a duração da sua eficácia do controle de plantas daninhas são determinados, principalmente, pela persistência de resíduos biologicamente ativos e, conseqüentemente, pela disponibilidade desses ao alvo (SILVA; MELO, 2004). A rápida degradação dos herbicidas diminui os danos potenciais ao ambiente, porém, pode também reduzir a eficácia no controle de plantas daninhas e resultar em perdas econômicas para o agricultor devido a necessidade de aplicações adicionais de herbicidas.

O principal mecanismo de degradação das imidazolinonas no solo é através da degradação microbiana aeróbica (FLINT; WITT, 1997; LOUX et al., 1989). Entretanto, para que essa ocorra, as condições ambientais devem ser favoráveis tanto para o desenvolvimento da população microbiana responsável quanto para a liberação (dessorção) da molécula na solução do solo, tornando-a disponível para posteriores transformações (KRAEMER et al., 2009a).

Muitos agricultores relatam o efeito residual dos herbicidas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic no solo em diversas culturas ou até mesmo o arroz irrigado semeado em sucessão e/ou rotação ao arroz Clearfield®. Através desses relatos, diversos autores realizaram trabalhos que permitiram concluir o alto potencial de acúmulo dessas moléculas no solo (BALL et al., 2003; VILLA et al., 2006; KRAEMER, 2009; PINTO, et al. 2009a; PINTO, et al., 2009b). Esse efeito residual é decorrente de uma série de fatores, tais como longo tempo de meia vida desses herbicidas, assim como, o potencial de transporte no meio, o que, conforme abordado anteriormente, culmina no aumento do efeito residual.

A respeito da degradação desses herbicidas no ambiente, a população microbiana se destaca, visto que a biodegradação é o principal mecanismo de dissipação das imidazolinonas. Sabe-se que diversos são os fatores que afetam a

população dos microrganismos degradadores de imidazolinonas. Nesse contexto, destacam-se a temperatura (BASHAM; LAVY, 1987; BAUGHMAN; SHAW, 1996; FLINT; WITT, 1997; JOURDAN et al., 1998) e a umidade do solo.

Quanto à umidade do solo, a biodegradação é variável dentro do grupo químico das imidazolinonas, ocorrendo de forma aeróbica para imazethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr e imazethapyr; com exceção do imazapyr, em que esse tipo de dissipação ocorre tanto na forma aeróbica quanto anaeróbica (SENSEMAN et al., 2007). Assim, o sucesso na degradação de um herbicida só irá ocorrer quando houver perfeita associação entre os fatores ambientais favoráveis.

Em geral, a rápida degradação de um agrotóxico é decorrente da adaptação da população microbiana do solo ao composto, o qual pode ser utilizado como fonte de carbono, energia e/ou nutrientes (POPOV et al., 2005). Se a população microbiana do solo não for apta a degradar o herbicida, essa até poderá ocorrer, porém em velocidade muito lenta, culminando em problemas para culturas subsequentes.

A aplicação repetida de um mesmo herbicida ou de uma molécula estruturalmente similar é o principal fator responsável pela adaptação microbiana à degradação de um dado composto. Usualmente, microrganismos isolados de solos que receberam aplicações sequenciais de determinados agrotóxicos apresentam maior taxa de degradação se comparados a microrganismos de solos não tratados (VANDERHEYDEN et al., 1997; ABDELHAFID et al., 2000). Dessa forma, caracteriza-se a seleção de microrganismos em solos que receberam aplicações prévias de imidazolinonas, promovendo aumento na degradação de outras imidazolinonas a serem aplicadas. Outra questão importante quanto à seleção de microrganismos degradadores é a transferência do potencial de degradação, ou seja, o enriquecimento de solos contaminados com imidazolinonas com população microbiana apta a tal degradação. Essa pode ser uma das alternativas para ambientes contaminados, não só por esse grupo de herbicidas, mas sim por qualquer outro xenobiótico de difícil degradação.

Nesse contexto, os problemas decorrentes da persistência de herbicidas no solo, e a contaminação do lençol freático estão diretamente relacionados com a dinâmica dessas moléculas no perfil do solo. O melhor entendimento dos fenômenos que regem a dinâmica dessas moléculas proporcionará algumas inferências sobre a capacidade que esses herbicidas têm de interagir com os diferentes compartimentos

do ambiente, direta ou indiretamente na movimentação ao longo do perfil. Portanto, a compreensão dos efeitos do solo na dinâmica dessas moléculas ao longo do perfil é importante para estratégias de manejo que reduzam os problemas decorrentes do uso desses herbicidas.

Em vista do exposto, os objetivos desse estudo foram: a) avaliar o efeito de diferentes manejos de irrigação da lavoura arrozeira na lixiviação das imidazolinonas utilizadas no sistema Clearfield®; b) avaliar o efeito de diferentes volumes pluviais e períodos de ocorrência no escoamento superficial de diferentes herbicidas usados na lavoura arrozeira; c) avaliar o efeito da temperatura e umidade do solo na degradação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas em solo de terras baixas; e d) avaliar a degradação de imidazolinonas em áreas cultivadas com e sem histórico de aplicação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic.

2. Artigo I - Lixiviação de imidazolinonas em resposta a diferentes manejos de irrigação em solo de cultivo de arroz irrigado¹.

Angela Da Cas Bundt², Luis Antonio de Avila³, Jesus Juarez de Oliveira Pinto⁴, Fernanda Rockemback⁵ e João Paulo Refatti⁶

Imidazolinone leaching in response to different irrigation management in lowland soil

Resumo

Os herbicidas utilizados no Sistema Clearfield[®] de produção de arroz irrigado caracterizam-se por serem móveis no solo. Tal mobilidade contribui para a contaminação ambiental e intensificação do residual no solo, devido ao transporte ascendente. A irrigação por inundação utilizada na lavoura arrozeira é uma das principais causas de lixiviação de imidazolinonas. Contudo, manejos alternativos de irrigação podem contribuir para a menor lixiviação dos herbicidas. Assim, o objetivo do trabalho foi estimar, através de bioensaio, a lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas frente a diferentes manejos de água de irrigação. Para isso, foram conduzidos dois experimentos em casa de vegetação em colunas de solo. Nos dois experimentos foram testados três manejos de irrigação, sendo eles: contínuo, intermitente e capacidade de campo. Já os herbicidas foram diferentes entre anos, no primeiro foram testadas duas misturas formuladas (imazethapyr + imazapic) e

¹ Manuscrito formatado segundo normas da revista Planta Daninha;

² Eng. Agr. Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Bolsista CAPES;

³ Eng. Agr. Ph.D., Prof. Adjunto, Departamento de Fitossanidade (DFS) da UFPel. Bolsista Produtividade em Pesquisa, CNPq – Autor para correspondência – laavilabr@gmail.com

⁴ Eng. Agr. Dr. Prof. Associado, DFS, UFPel.

⁵ Acadêmico do curso de Agronomia da UFPel.

⁶ Eng. Agr. Mestrando do programa de Pós-graduação em Fitossanidade da UFPel. Bolsista CAPES.

(imazapyr + imazapic) e no segundo foram testadas as duas misturas formuladas usadas no primeiro ano e os seus componentes isolados: imazethapyr, imazapyr e imazapic. Os herbicidas foram aplicados na superfície do solo e após 48 horas iniciou-se a irrigação. Aos 45 e 90 dias de irrigação, para o primeiro e segundo experimentos, respectivamente, as colunas de solo foram cortadas longitudinalmente e realizou-se bioensaio utilizando solo de diferentes camadas. A cultivar IRGA 417 foi usada como planta teste. Os resultados permitem concluir que a mistura formulada imazapic + imazapyr foi a que apresentou maior lixiviação. Já, para os herbicidas testados isoladamente, o imazapic foi o que mais lixiviou, seguido do imazethapyr e imazapyr. Os manejos de irrigação contínuo e intermitente não diferiram entre si e acarretaram maior potencial de lixiviação dos herbicidas, quando comparado ao solo na capacidade de campo.

Palavras-chave: Herbicida, manejo de irrigação, *Oryza sativa*, transporte.

Abstract

Herbicides used in Clearfield[®] rice system are characterized to be mobile in soil, which contributes to environmental contamination and to soil residual in the soil, due to the upward movement during the off-season. The flooded irrigation used on rice crops is the main cause of imidazolinones leaching. However, alternative practices are used and can contribute to minimize leaching of herbicides. This work aimed to evaluate the effects of different irrigation on leaching of imidazolinone herbicides. To achieve this, two experiments were conducted. The first one tested three irrigation managements (continuous, intermittent and field capacity); on leaching of imazethapyr + imazapic and imazapyr + imazapic. In the second experiment, we tested the same irrigation management in leaching of imazethapyr + imazapic, imazapyr + imazapic, imazethapyr, imazapyr and imazapic. Soil columns were made and herbicides were applied on their surface. Irrigation treatments were started 48 hours after herbicide application. Soil columns were cut longitudinally after 45 and 90 days, for the first and second experiments, respectively, and a bioassay was performed using different soil layers. Rice cultivar IRGA 417 was used as test plant. Results showed that the formulated mixture of imazapyr + imazapic presented greater leaching potential. For herbicides tested alone, the imazapic was the most leached one, followed by imazethapyr and

imazapyr. Continuous and intermittent managements did not differ and entailed greater leaching potential of herbicides compared to the soil at field capacity.

Key words: Herbicide, irrigation management, *Oryza sativa*, transport.

INTRODUÇÃO

O Sistema Clearfield[®] de produção de arroz irrigado caracteriza-se pela utilização de cultivares tolerantes a herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas. Ambos os herbicidas utilizados nessa tecnologia são compostos por misturas formuladas, sendo o Only[®] (imazethapyr + imazapic, 75 + 25 g e.a. L⁻¹, respectivamente) e o Kifix[®] (imazapyr + imazapic, 525 + 175 g e.a. kg⁻¹, respectivamente) os que possuem registro pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Agrofit, 2012).

Os herbicidas usados nessa tecnologia são eficientes no controle de diversas plantas daninhas, com destaque para o arroz vermelho, principal planta daninha da lavoura arrozeira. (Villa et al., 2006; Santos et al., 2007). Entretanto, o uso inapropriado dessa tecnologia acarretou diversos problemas que interferem em sua longevidade. Dentre esses, merecem destaque a resistência do arroz vermelho aos herbicidas e a persistência dos princípios ativos no solo, de maneira a causar danos nas espécies semeadas em sucessão e/ou rotação ao arroz Clearfield[®] (Ball et al., 2003; Villa et al., 2006; Marchesan et al. 2007; Massoni et al., 2007; Pinto et al., 2009a, b); e a contaminação ambiental, tanto de mananciais hídricos superficiais como subterrâneos, gerada pela utilização dos referidos herbicidas (Kraemer et al., 2009; Battaglin et al., 2000; Silva et al., 2011). Outra importante questão relacionada com a elevada persistência desses herbicidas no solo é a indução de resistência das plantas daninhas. A elevada concentração desses herbicidas no solo acarreta na seleção de plantas daninhas resistentes ao princípio ativo, ocasionando sérios problemas de manejo.

Um aspecto importante na dinâmica das imidazolinonas no solo é a mobilidade através do perfil (lixiviação). As características físico-químicas desses herbicidas, como baixo coeficiente de adsorção e elevada solubilidade em água, fazem com que sejam relativamente móveis no solo. A mobilidade vertical desses herbicidas é bastante pronunciada, em relação ao horizontal (Tu et al., 2004). Estudos mostram que 80 a 90 % do herbicida aplicado pode se concentrar na camada de 10 a 20 cm de profundidade no

perfil do solo, podendo permanecer neste local por longos períodos (Loux e Reese, 1993).

A grande mobilidade desses herbicidas no solo afeta diretamente os problemas relacionados tanto com a persistência como a própria contaminação ambiental. Sabe-se que a principal forma de degradação de imidazolinonas no solo é através da atividade microbiana (Loux et al., 1989; Flint e Witt, 1997). Ao movimentar-se para maiores profundidades, tal degradação torna-se limitada, devido à baixa atividade de microrganismos degradadores e baixos níveis de oxigênio.

A mobilidade das imidazolinonas no solo não se limita apenas ao movimento vertical descendente. Tais herbicidas podem movimentar-se ascendentemente ao longo do perfil do solo, de acordo com as oscilações do lençol freático (Van Wyk e Reinhardt, 2001; Firmino et al., 2008; Bundt, 2010). Assim, o herbicida localizado em maior profundidade pode retornar à superfície do solo em períodos da entressafra do arroz irrigado. Tal comportamento foi confirmado por Bundt (2010), que avaliou a influência da profundidade do lençol freático no transporte ascendente da mistura formulada por imazethapyr + imazapic e verificou que, quanto mais próximo à superfície do solo estiver o lençol freático, maior é o movimento ascendente do herbicida. Essa pode ser uma das possíveis explicações para os problemas de efeito residual do herbicida em condições de solo de várzea, ou seja, o retorno do herbicida para a superfície do solo durante a entressafra, após o mesmo ter lixiviado no período de cultivo do arroz.

Os problemas relacionados com a contaminação ambiental também estão diretamente relacionados com a lixiviação de herbicidas, devido ao fato que as moléculas podem atravessar a camada impermeável do solo e atingir mananciais subterrâneos (Velini, 1992). Nesse ambiente, a degradação é praticamente nula, fazendo com que os herbicidas permaneçam inalterados. Tal questão é de suma importância, visto que mananciais hídricos, além de servirem como recarga de rios, são também fonte de água potável para o consumo humano. Esse comportamento foi observado por Silva e colaboradores (2011) que avaliaram a contaminação de águas subterrâneas em áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado e verificaram que todas as amostras coletadas apresentaram resíduo de pelo menos um agrotóxico usado na cultura.

A lixiviação de imidazolinonas é diretamente influenciada pela quantidade de água percolada ao longo do perfil do solo, sendo que maiores volumes percolados promovem maior lixiviação. Essa afirmação é embasada em estudos realizados por Monquero e colaboradores (2008b) que observaram maior lixiviação dos herbicidas imazapic e imazapyr por influência de maiores volumes de precipitações pluviais ou de irrigações artificiais.

O cultivo de arroz irrigado no Estado do Rio Grande do Sul é fundamentalmente conduzido sob irrigação por inundação, caracterizada pela permanência de uma lâmina de água sobre a superfície do solo durante praticamente todo o ciclo da cultura (IRGA, 2010). Esse tipo de irrigação, além de utilizar grandes volumes de água, pode influenciar o movimento de alguns herbicidas aplicados na cultura. Nesse caso, a irrigação contribuiria para a maior lixiviação desses herbicidas devido à pressão hidráulica exercida pela lâmina de água durante o cultivo do arroz. Contudo, a irrigação intermitente surge como alternativa, devido a utilização de lâmina de água mais baixa, propiciando maior armazenamento de água da chuva (BORREL et al., 1997) e menor lixiviação de herbicidas devido a forma como é conduzida, ou seja, pela evaporação da lâmina de água para a sua posterior reposição. Tal manejo de irrigação mantém índices de produtividade semelhantes à irrigação por inundação contínua (Belder et al., 2004; Mezzomo, 2009, Martini, 2010), porém com menor consumo de água.

A hipótese do presente estudo é que manejos de irrigação que promovam menor utilização de água diminuam a lixiviação de herbicidas por proporcionarem menor pressão hidráulica, reduzindo a percolação de água através do perfil do solo. Em vista do exposto, o objetivo do trabalho foi estimar, através de bioensaio, a lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas frente a diferentes manejos de água de irrigação.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram conduzidos dois experimentos em casa de vegetação pertencente à Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, junto a Universidade Federal de Pelotas, nos anos agrícolas de 2010/11 e 2011/12. O primeiro experimento teve por objetivo estimar, através de bioensaio, a lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das

imidazolinonas frente a diferentes manejos de água de irrigação. O referido experimento foi conduzido em esquema fatorial, em delineamento de blocos ao acaso com quatro repetições. O fator A consistiu de duas misturas formuladas, sendo elas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic; e o fator B correspondeu a diferentes manejos de irrigação (contínua, intermitente e solo na capacidade de campo).

Para construção das colunas de solo, foram utilizados tubos de PVC de 100 x 500 mm (diâmetro e comprimento, respectivamente) com a base vedada por uma tampa de PVC e impermeabilizada com silicone líquido para evitar possíveis perdas de água. Os tubos foram preenchidos com solo peneirado até a profundidade de 40 cm. O solo foi coletado na área experimental do Centro Agropecuário da Palma/UFPel (31°48'24" S; 52°28'57" O), sendo classificado como Planossolo Háplico Eutrófico Solódico (unidade de mapeamento Pelotas). A profundidade de coleta foi de 10 cm. As características do solo são: $\text{pH}_{\text{água}}(1:1) = 5,1$; $\text{CTC pH } 7 = 5,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Matéria Orgânica = 1,2 %; argila = 15 %; textura = 4; $\text{Ca} = 1,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{Mg} = 1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{Al trocável} = 0,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{P disponível} = 4,3 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{K trocável} = 30 \text{ mg dm}^{-3}$.

As doses utilizadas na condução dos ensaios estão apresentadas na tab. 2 e foram escolhidas de acordo com as recomendadas pela pesquisa. Uma amostra de 200 gramas de solo foi tratada com a quantidade correspondente a cada herbicida, diluída em 20 ml de água destilada. O solo tratado com o herbicida ficou em repouso por 24 horas, para que houvesse equilíbrio de sorção entre os herbicidas e o solo. Após esse período, o solo tratado foi depositado na superfície das colunas de solo.

Após 48 horas de repouso, iniciaram-se as irrigações, sendo que, na irrigação contínua, foi mantida lâmina de irrigação constante, de aproximadamente cinco centímetros; na irrigação intermitente permitiu-se que a lâmina de irrigação evaporasse totalmente para promover nova formação de lâmina de água; e solo na capacidade de campo, onde eram realizadas irrigações sem a finalidade de formação de lâmina de água. Essa etapa do experimento foi conduzida durante um período de 45 dias. Logo após, foi realizado bioensaio para a detecção do herbicida em diferentes profundidades.

Para isso, as colunas de solo foram cortadas longitudinalmente e o solo foi retirado nas diferentes profundidades, citadas no fator C do delineamento experimental. Essas amostras de solo foram novamente destorroadas, peneiradas e acondicionadas em vasos plásticos de 700 mL de capacidade. Foram depositadas cinco sementes por vaso

da cultivar de arroz IRGA 417 que é sensível aos herbicidas testados. A adubação de base foi realizada dois dias antes da semeadura e consistiu na aplicação do equivalente a 420 kg ha⁻¹ da formulação 5-22-22 (N-P-K). A adubação nitrogenada em cobertura foi aplicada na forma de ureia no estágio V4, segundo escala fenológica proposta por Counce et al. (2000), onde foi aplicado o equivalente a 70 kg N ha⁻¹.

As variáveis analisadas foram: avaliação visual da toxicidade dos herbicidas às plantas de arroz aos 7, 14, 21 e 28 DAE (dias após a emergência das plântulas) atribuindo-se valores em percentagem de zero a 100 para ausência de sintomas de fitotoxicidade e morte das plantas, respectivamente; massa da matéria seca (gramas) e estatura da parte aérea (centímetros) das plantas aos 28 DAE. Para determinação da massa da matéria seca, a parte aérea das plantas de arroz foi cortada ao nível do solo e submetida à secagem em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C, até se obter massa constante, quando foi pesada.

O segundo experimento também teve por objetivo estimar, através de bioensaio, a lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas frente a diferentes manejos de água de irrigação. O referido experimento foi conduzido em esquema fatorial, em delineamento blocos ao acaso com quatro repetições. O fator A consistiu dos herbicidas imazethapyr, imazapyr e imazapic, aplicados isoladamente, e pelas duas misturas formuladas, imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic; o fator B correspondeu a diferentes manejos de irrigação (contínua, intermitente e solo na capacidade de campo).

Todas as práticas experimentais, compreendidas desde a instalação do experimento até o bioensaio, foram idênticas às descritas para o primeiro experimento; exceto o tempo em que foi aplicado o tratamento referente às irrigações, que foi de 90 dias, e as profundidades de corte da coluna de solo, que estão citadas, no fator C do delineamento experimental.

Para análise estatística as profundidades de corte (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, para o primeiro e segundo experimentos, respectivamente) foram consideradas um fator de tratamento, sendo os experimentos analisados como trifatorial. Para ambos os ensaios, os dados foram analisados quanto às pressuposições do modelo matemático e submetidos aos procedimentos de análise da variância (ANOVA $p \leq 0,05$). A comparação de médias foi

realizada por intervalo de confiança (0,95) para os manejos de irrigação e profundidade da coluna de solo e pelo teste tukey ($p \leq 0,05$) para os herbicidas testados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve interação significativa (ANOVA, Teste F, $p \leq 0,05$) entre os tratamentos tipos de irrigação, herbicidas e profundidade de corte das colunas de solo para todas as avaliações realizadas nos dois experimentos. Não foi feita comparação entre anos, pois a profundidade de corte das colunas de solo foi diferente nos dois experimentos.

Os resultados obtidos no primeiro experimento mostram que houve lixiviação das misturas formuladas testadas, sendo os sintomas de toxicidade nas plantas observados até a profundidade de corte de 30-40 cm (Fig. 2 e 3). A mistura formulada pelos herbicidas imazapyr + imazapic lixiviou mais que imazethapyr + imazapic, principalmente quando submetida ao manejo de irrigação contínuo, apresentando diferença estatística significativa em quase todas as profundidades de corte testadas. Observa-se que não houve diferença estatística tanto entre as misturas formuladas entre os manejos de irrigação na camada 0-10 cm, implicando que, mesmo apresentando potencial de lixiviação, tais herbicidas também tendem a concentrar-se nas camadas mais superficiais do solo.

Tais resultados corroboram com os encontrados na literatura. Em trabalho realizado por Martini e colaboradores (2011), foi constatado que o herbicida composto pela mistura formulada de imazethapyr e imazapic concentra-se na camada de 5-20 cm de profundidade aos 134 dias após a aplicação do produto em solo de várzea, indicando ser passível de movimentação ao longo do perfil do solo, apresentando potencial de contaminação do lençol freático. Já Refatti e colaboradores (2012), avaliando a lixiviação das mesmas misturas formuladas, um ano após a aplicação, verificaram que a lixiviação de imazapyr + imazapic é mais pronunciada do que a de imazethapyr + imazapic, independente das doses aplicadas. As diferenças encontradas entre a lixiviação das duas misturas formuladas testadas no presente capítulo provavelmente são decorrentes de características inerentes aos herbicidas que as compõem. Essas diferenças entre os herbicidas serão apresentadas e discutidas ao longo do artigo.

Os dados de redução de massa da matéria seca e estatura das plantas bioindicadoras estão apresentados nas Fig. 3a e 3b, respectivamente. Os referidos dados

mostraram-se semelhantes aos de fitotoxicidade, evidenciando que houve lixiviação do herbicida ao longo das colunas de solo e que os manejos de irrigação contínuo e intermitente foram os que promoveram maior movimento dos herbicidas.

Os resultados obtidos no segundo experimento também demonstram maior lixiviação da mistura imazapyr + imazapic (Fig. 4 a 7). É possível observar diferença estatística significativa nas profundidades compreendidas entre 15 e 30 cm, evidenciando a tendência do herbicida imazapyr + imazapic movimentar-se para essa profundidade, ou seja, lixiviar mais que o imazethapyr + imazapic. Semelhantes aos resultados encontrados no primeiro experimento, as maiores fitotoxicidades foram detectadas nas plantas cultivadas no solo das camadas mais superficiais. Tal resultado é de extrema importância no que se refere ao efeito residual desses herbicidas no solo, pois a seletividade por posicionamento do herbicida no solo pode ser uma das respostas para as divergências de resultados referentes ao efeito de residual de imidazolinonas. Um exemplo dessa seletividade foi observado por Zhang et al. (2000), que verificaram que o arroz semeado em maiores profundidades desenvolve coleótilos mais longos e sistema radicular mais profundo, estando exposto à maior absorção de imazethapyr. Resultados da literatura mostram que estando em profundidades superiores a 20 cm ao longo do perfil do solo, a mistura formulada por imazethapyr + imazapic não causa danos ao arroz não tolerante (Bundt et al., 2010). Assim, a lixiviação desse herbicida para locais distantes das radículas das plântulas, na fase inicial do desenvolvimento, pode ser uma eficiente forma de seletividade por posicionamento do herbicida no solo. Levando em consideração a heterogeneidade dos solos de várzea do Rio Grande do Sul e a tendência desses herbicidas apresentarem maior lixiviação em solos mais arenosos (Firmino et al., 2008), o menor efeito residual nesse tipo de solo pode ser explicado pela lixiviação do herbicida para zonas mais profundas ao longo do perfil.

Contudo, ao mesmo tempo em que a lixiviação contribui para a diminuição do efeito residual dos herbicidas, pode também estar promovendo a sua ocorrência. Tal comportamento ocorre devido ao potencial de transporte ascendente desses herbicidas ao longo do perfil do solo (Van Wyk e Reinhardt, 2001; Firmino et al., 2008; Bundt, 2010). Conforme abordado na introdução do presente artigo, estando o herbicida em maiores profundidades ao longo do perfil do solo, sua degradação é limitada pela baixa

atividade microbiana. A partir do momento que esse retorna para a superfície do solo, pode ser absorvido pelas plantas de arroz, causando toxidez.

Outro fator muito importante relacionado com a lixiviação de herbicidas é o potencial de contaminação de recursos hídricos subterrâneos. Convém ressaltar que o movimento descendente pelo perfil do solo é uma das principais causas de contaminação de mananciais hídricos subterrâneos (Velini, 1992), o que culmina na necessidade de estudos criteriosos do potencial de lixiviação de herbicidas.

A comparação entre a lixiviação tanto das misturas formuladas como dos herbicidas que as compõem está apresentada nas fig. 4 a 7. A partir desses resultados verifica-se que o herbicida imazapic foi o que mais lixiviou ao longo do perfil do solo, independente do manejo de irrigação utilizado. Tal resultado foi observado em todas as avaliações de fitotoxicidade, estatura e massa da matéria seca. Já o herbicida imazapyr foi o que apresentou menor lixiviação, podendo essa ser observada já na profundidade de corte de 0-5 cm, no manejo de irrigação intermitente. O herbicida imazethapyr apresentou comportamento semelhante ao imazapic nos manejos de irrigação contínua e intermitente até a profundidade de corte de 15-20 cm. Em profundidades superiores a essa, a lixiviação do referido herbicida foi menos pronunciada.

A lixiviação dos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas é variável, dependendo de uma série de fatores, tanto relacionados ao ambiente em que estão localizados como as próprias características da molécula (Senseman et al., 2007). As principais variáveis relacionadas ao solo são o pH (Loux e Reese, 1993), o teor de matéria orgânica (Stougaard et al., 1990), a textura (Loux e Reese, 1993), o manejo (Kraemer et al., 2009) e umidade do solo (Baughman e Shaw, 1996). Já aquelas relacionadas à molécula são sua solubilidade (Avila et al., 2005), capacidade de ionização (Inoue et al., 2007), coeficiente de adsorção ao solo e tipo de degradação.

Os aspectos do solo que influem na lixiviação desses herbicidas são já amplamente estudados. Jourdan e colaboradores (1998) mostraram que imazethapyr movimentou-se ao longo do perfil de um solo arenoso, atingindo 30 cm de profundidade. Já Kraemer e colaboradores (2009) verificaram que o mesmo herbicida lixivia até 20 cm em solo de várzea. Os mesmos autores também avaliaram o efeito do preparo de solo na distribuição do imazethapyr ao longo do perfil e concluíram que no sistema plantio convencional, o herbicida distribui-se de modo uniforme nos primeiros

15 cm de solo e, no sistema plantio direto, apresenta menor concentração na camada de 0-5 cm e acumula-se entre 5-15 cm de profundidade. Já o herbicida imazapic apresenta potencial de lixiviação, atingindo até 40 cm de profundidade em Latossolo de textura média (Monquero et al., 2010a). Os mesmos autores testaram diferentes pHs (4,7 e 6) e verificaram ligeiro aumento da lixiviação na condição de solo mais alcalino. O herbicida imazapyr apresenta resultados contraditórios quanto à lixiviação. Firmino e colaboradores (2008), estudando a lixiviação de imazapyr em solos com diferentes texturas, verificaram maior lixiviação, em ordem decrescente, nos solos com textura franco-arenoso > franco-argilo-arenoso > muito argiloso, e que a movimentação do referido herbicida foi tanto descendente como ascendente. Em contrapartida, resultados observados por Wehtje e colaboradores (1987) mostram maior mobilidade do imazapyr em solos argilosos e, também, que essa mobilidade diminuiu com a redução da umidade e do pH do solo. A divergência entre os resultados de lixiviação verificada pelos autores citados pode estar relacionada com fatores diretamente relacionados com sítios de adsorção do solo, tais como teor de matéria orgânica e características mineralógicas e/ou com a própria degradação do herbicida no solo.

Pelo fato do solo utilizado no experimento ser considerado arenoso e por ter sido desestruturado para a confecção das colunas de solo, os resultados de lixiviação podem ter sido superestimados. Contudo, os experimentos tiveram por objetivo apenas realizar o comparativo entre a lixiviação dos diferentes herbicidas testados frente às condições de irrigação, e não verificar o potencial de movimentação ao longo do perfil do solo.

Conforme abordado anteriormente, as características da molécula interferem diretamente no movimento ao longo do perfil do solo. Por serem muito solúveis (1.400, 11.272 e 2.200 mg L⁻¹, imazethapyr, imazapyr e imazapic, respectivamente) (Senseman et al., 2007), tais herbicidas tendem a permanecer na solução do solo e consequentemente serem carregados para zonas mais profundas do perfil. Era esperado que a lixiviação fosse diretamente relacionada com a solubilidade do herbicida, porém, os resultados obtidos mostram comportamento distinto. Mesmo não apresentando a maior solubilidade, o imazapic foi o herbicida que mais lixiviou ao longo do perfil do solo, sendo detectado em todas as profundidades de corte da coluna de solo na maioria das avaliações (tanto de fitotoxicidade como massa da matéria seca e estatura). Tal

comportamento pode ter ocorrido devido ao fato do herbicida apresentar elevada meia vida no ambiente (120 dias) e apresentar baixa taxa de degradação no solo estudado, avaliado tanto em condições de aerobiose como anaerobiose, conforme resultados obtidos no artigo 3 da presente tese. Portanto, a elevada solubilidade associada à baixa taxa de degradação confere ao imazapic alto potencial de lixiviação no solo.

O herbicida imazapyr pode ter apresentado menor lixiviação devido ao fato de ter sido mais rapidamente degradado no solo de várzea, comparando com os demais herbicidas testados. Esse herbicida apresenta meia vida de 25-142 dias, a qual pode ser considerada de elevada variabilidade, sendo essa, provavelmente, relacionada com as condições do solo onde é aplicado. Sabe-se também que o imazapyr possui degradação microbiana como a principal forma de dissipação, e essa pode se dar tanto em condições de aerobiose ou anaerobiose (Senseman et al., 2007). Embora a degradação anaeróbica seja mais lenta, ela acaba por ter influência direta na menor lixiviação do herbicida. Outro fator que pode ter influenciado na lixiviação dos diferentes herbicidas foi o fato do solo ter sido desestruturado antes de ser acondicionado nos tubos, para formar as colunas de solo. Tal desestruturação potencializa a lixiviação dos herbicidas, visto que a estrutura física dos agregados é destruída. Conforme abordado anteriormente, o imazethapyr apresenta maior uniformidade de concentração em solo submetido a preparo convencional (Kraemer et al., 2009). A condição da coluna de solo, com o solo desestruturado, mesmo em parte, pode servir como representação do manejo convencional do solo, por isso pode também ter superestimado a lixiviação dos herbicidas.

Voltando a questão da lixiviação das misturas formuladas, através da análise dos herbicidas isolados, era de se esperar maior lixiviação do Imazethapyr + imazapic em detrimento ao imazapyr + imazapic, devido ao fato do imazethapyr e do imazapic apresentarem maior movimento ao longo do perfil do solo. Porém, tal resultado não foi o observado no experimento. Uma das possíveis explicações para esse comportamento é que pode ter ocorrido seleção dos microrganismos degradadores do anel imidazol no solo. Pelo fato dessa estrutura química estar presente em todos os herbicidas testados, pode ter ocorrido aumento da população dos microrganismos degradadores, na associação entre imazethapyr + imazapic, aumentando assim a dissipação dos herbicidas. Outro fator que pode explicar tal comportamento é a formação de sítios de

adsorção cumulativa. Assim como ocorre para algumas substâncias de baixo peso molecular e alguns herbicidas, pode existir a formação de complexos que favoreçam a adsorção de herbicidas no solo, diminuindo assim sua lixiviação (Müller et al., 2007).

Quanto aos manejos de irrigação testados, o contínuo e o intermitente foram os que promoveram maior lixiviação para todos os herbicidas avaliados. Não foi observada diferença significativa entre os manejos de irrigação contínuo e intermitente para a maioria das profundidades de corte da coluna. Tal comportamento difere dos resultados obtidos no primeiro experimento que mostrou maior lixiviação de imazapyr + imazapic em manejo de irrigação contínuo. Isso pode ser decorrente do tempo de incubação dos herbicidas nas colunas de solo, sendo de 45 e 90 dias para o primeiro e segundo experimentos, respectivamente. A lixiviação dos herbicidas no manejo de irrigação contínuo provavelmente ocorre mais rapidamente que no manejo intermitente, o que implica na diferença observada entre estes manejos de irrigação no primeiro experimento. Entretanto, aos 90 dias de incubação, provavelmente o manejo intermitente já promoveu a lixiviação dos herbicidas, o que fica evidente nos resultados obtidos no segundo experimento, que em geral não apresentaram diferença estatística significativa para os manejos de irrigação contínuo e intermitente. Contudo, em alguns casos, pode-se observar que o manejo de irrigação intermitente diferiu do contínuo por promover maior lixiviação do herbicida. Tal comportamento pode ter ocorrido devido à elevada capacidade que as imidazolinonas possuem de movimentarem-se de forma ascendente no perfil do solo, juntamente com a evaporação da água da superficial do solo. Contudo, convém lembrar que manejos que utilizem menor volume de água são preconizados devido ao baixo consumo de recursos hídricos e ao menor risco de extravasamento da água da lavoura, que pode carrear consigo herbicidas (Martini et al., 2010).

O aumento na lixiviação dos herbicidas nos manejos de irrigação que promovem a formação de lâmina de água na superfície do solo já era esperado, visto que o fluxo da água no solo juntamente com o herbicida é descendente, devido à pressão hidráulica causada pela inundação. Geralmente, em condição de lavoura de arroz irrigado, o solo permanece com lâmina de água por até 100 dias, o que faz com que os herbicidas se concentrem em profundidades a partir dos 10 até os 20 cm do perfil do solo (Mangels, 1991; Kraemer et al., 2009; Martini et al., 2011). Estando nessas

profundidades, os herbicidas são degradados em menor proporção, devido à menor atividade microbiana, o que pode aumentar a persistência destes no ambiente.

A elevada lixiviação nos manejos de irrigação que promoveram o encharcamento do solo também é explicada pelo comportamento desses herbicidas em condições de excesso de umidade do solo. O aumento da umidade do solo interfere diretamente na disponibilidade de um herbicida, ou seja, a concentração presente na solução do solo. Por exemplo, a disponibilidade de imazethapyr ocorre rapidamente após o alagamento, visto que o teor de água aumenta a solubilidade destes herbicidas (Avila et al., 2005). A competição entre moléculas de água e do herbicida pelos sítios de adsorção do solo também é um dos fatores relacionados ao efeito da umidade na disponibilidade dos herbicidas no solo, onde essa competição torna as moléculas do herbicida mais concentradas na solução do solo (Gamble, 2009).

Outro fator que interliga a umidade do solo com a lixiviação de herbicidas é a “auto-calagem” do solo. Tal fenômeno caracteriza-se pela elevação natural do pH ($\cong$ 7,8) em solo inundado, como consequência dos processos químicos de redução dos íons do solo, sendo que a estabilização ocorre entre 4 a 6 semanas após a inundação do solo. Tal elevação do pH torna moléculas orgânicas classificadas como ácidos fracos, mais solúveis. Segundo Mangels (1991), por se tratarem de herbicidas ionizáveis, as imidazolinonas podem apresentar-se em duas formas quanto à carga líquida. Abaixo de pH 3,9 para imazethapyr e 3,6 para imazapyr e imazapic, a forma predominante é a molecular cuja carga líquida é zero; e, quando o pH do solo aumenta acima do valor do pKa, passa a predominar a forma aniônica, diminuindo a força de atração entre as moléculas do herbicida e as cargas predominantes no solo. Desse comportamento resulta menor adsorção ao solo e, conseqüentemente, maior potencial de lixiviação ao longo do perfil do solo.

Todos os herbicidas apresentaram menor lixiviação quando o solo foi mantido na capacidade de campo. Isso ocorreu em virtude da menor percolação de água pelo perfil do solo assim como pela sua maior aeração que, devido à atividade microbiana, proporcionou maior degradação dos herbicidas (Loux et al., 1989). Segundo Martini e colaboradores (2011) a irrigação, independentemente do seu manejo, promove movimento vertical do herbicida, sendo menos intensificado na irrigação por banhos. Tal irrigação consiste na utilização de 30 mm de volume de água em intervalos

variáveis dependendo da evapotranspiração e de aspectos climáticos, e mostra-se semelhante ao manejo de irrigação adotado no presente experimento, que foi denominado solo na capacidade de campo.

Assim como para o primeiro experimento, as variáveis redução, em relação à testemunha, da massa da matéria seca e estatura apresentaram comportamento semelhante à fitotoxicidade (Fig. 6 e 7). Contudo, mostraram valores altos nas profundidades de corte mais elevadas das colunas de solo. Esse comportamento mostra que a técnica de bioensaio pode não ser muito eficiente na avaliação desse tipo de experimento, principalmente quando existem muitas unidades experimentais. A justificativa para a baixa eficiência é que os resultados de redução de estatura e massa da matéria seca podem apresentar-se confusos devido à influência do ambiente.

Em suma, os resultados obtidos no presente artigo podem auxiliar no entendimento do comportamento das imidazolinonas em condição de cultivo com arroz irrigado. Todas às questões referentes à dinâmica de herbicidas no ambiente devem ser analisadas em conjunto, principalmente para herbicidas considerados problemáticos e com comportamento distinto no solo. É importante ressaltar que muitas vezes as práticas de manejo adotadas pelos produtores interferem diretamente na dinâmica das moléculas e que esses dificilmente deixarão de utilizá-las enquanto forem de alto retorno econômico. Por exemplo, o manejo de água adotado pela maioria dos orizicultores é o de irrigação com entrada contínua de água, devido ao menor risco de déficit hídrico e auxílio no controle de plantas daninhas. A partir daí, mesmo sendo potencial causador de contaminação ambiental, tal manejo não deixará de ser utilizado. Cabe aos pesquisadores buscar alternativas que minimizem o problema de contaminação sem causar redução de produtividade e rentabilidade.

Assim, com os resultados do presente artigo é possível concluir que a mistura formulada por imazapyr + imazapic apresenta maior lixiviação ao longo no solo. O imazapic apresenta maior lixiviação dentre os herbicidas testados, já o imazapyr apresenta menor lixiviação. Os manejos de irrigação contínuo e intermitente não apresentam diferença estatística significativa na maioria das profundidades de corte da coluna de solo, enquanto que o tratamento capacidade de campo promove a menor lixiviação dos herbicidas testados.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de realização do presente trabalho. À CAPES pelo auxílio financeiro. Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa do segundo autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: < http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em: 02 abr. 2012.
- AVILA, L.A. et al. Efeito da umidade do solo na sorção e disponibilidade de imazethapyr em três solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 4.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 26.; 2005, Santa Maria, RS. **Anais...** Santa Maria: UFSM, p.190-193. 2005.
- BALL, D.A. et al. Effect of imazamox soil persistence on dryland rotational crops. **Weed Technology**, v.17, n.1, p.161-165, 2003.
- BATTAGLIN, W.A. et al. Occurrence of sulfonylurea, sulphonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern UNITED STATES, 1998. **Science of the Total Environment**, v.248, n.2-3, p.123-133, 2000.
- BAUGHMAN, T.A.; SHAW, D.R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquim. **Weed Science**, v.44, n.2, p.380-382, 1996.
- BELDER, P. et al. Effect of water-saving irrigation on rice yield and water use in typical lowland conditions in Asia. **Agricultural Water Management**, v.65, n.3, p.193-210, 2004.
- BORRELL, A. et al. Improving efficiency of water use for irrigated rice in a semi-arid tropical environment. **Field Crops Research**, v.52, n.3, p.231-248, 1997.
- BUNDT, A.D.C. et al. Profundidade de localização do herbicida imazethapyr + imazapic no solo sobre a fitotoxicidade em plantas de arroz não resistente. **Ciência Rural**, v.40, n.9, p.1867-1873, 2010.
- BUNDT, A.D.C. **Persistência e transporte da mistura formulada dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solo de várzea**. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Fitossanidade) - Curso de Pós-graduação em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas.

- COUNCE, P.A. et al. A uniform, objective, and adaptative system for expressing rice development. **Crop Science**, v.40, n.2, p.436-443, 2000.
- FIRMINO, L.E. et al. Movimento do herbicida imazapyr no perfil de solos tropicais. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.223-230, 2008.
- FLINT, J.L.; WITT, W.W. Microbial degradation of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v.45, n.4, p.586-591, 1997.
- GAMBLE, D.S. Herbicide sorption by immersed soils: stoichiometry and the law of mass action in support of predictive kinetics. **Environmental Science & Technology**, v.43, n.6, p.1930-1934, 2009.
- INOUE, N.H. et al. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.25, n.3, p.547-555, 2007.
- INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ - IRGA. **Departamento Comercial e Industrial-Seção de Política Setorial. Arroz irrigado no RS - Área, produção e rendimento.** Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/uploads/1318871736PRODARRS_serie_historica.pdf> Acesso em: 01 abr. 2012.
- JOURDAN, S.W. et al. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v.46, n.5, p.608-613, 1998.
- KRAEMER, A.F. et al. Lixiviação do imazethapyr em solo de várzea sob dois sistemas de manejo. **Ciência Rural**, v.39, n.6, p.1660-1666, 2009.
- LOUX, M.M. et al. Adsorption of imazaquim and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbants. **Weed Science**, v.37, n.5, p.712-718, 1989.
- LOUX, M.M.; REESE, K. Effect of soil type and pH on persistence and carryover of imidazolinones herbicides. **Weed Technology**, v.7, n.2, p.452-458, 1993.
- MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil: a review of the literature. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p.191-209.
- MARCHEZAN, E. et al. Rice herbicides monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v.64, n.2, p.131-137, 2007.
- MARTINI, L.F.D. **Transporte de agrotóxicos e uso de água em diferentes manejos de irrigação de arroz**. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria.

- MARTINI, L.F.D. et al. Lixiviação de imazethapyr + imazapic em função do manejo de irrigação do arroz. **Planta daninha**, v.29, n.1, p.185-193, 2011.
- MASSONI, P.F.S. et al. Controle de arroz vermelho em arroz tolerante a Imidazolinonas e o residual em genótipo de arroz não tolerante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 5., 2007, Pelotas, RS. **Anais...** Pelotas: SOSBAI, 2007. v.2, p.230-233.
- MEZZOMO, R. F. **Irrigação contínua e intermitente em arroz irrigado: uso de água, eficiência agrônômica e dissipação de imazethapyr, imazapic e fipronil**. 2009. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria.
- MONQUERO, P.A. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v.26, n.2, p. 403-409, 2008a.
- MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v.26, n.3, p.685-691, 2008b.
- MÜLLER, K. et al. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.120, n.2/4, p.93–116, 2007.
- PASQUALETTO, A. et al. Avaliação de lixiviado de imidazolinona por meio de bioensaio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.29, n.1, p.1-5, 1999.
- PINTO, J.J.O. et al. Atividade residual de (imazethapyr+imazapic) sobre azevém anual (*Lolium multiflorum*), semeado em sucessão ao arroz irrigado, Sistema Clearfield®. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.609-619, 2009a.
- PINTO, J.J.O. et al. Atividade residual de (Imazethapyr+Imazapic) para sorgo granífero (*Sorghum bicolor*) semeado em rotação com o arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.27, n.spe, p.1015-1024, 2009b.
- SANTOS, F.M. et al. Controle químico de arroz-vermelho na cultura do arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.25, n.2, p.405-412, 2007.
- REFATTI, J.P. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas do Sistema Clearfield® em solo de várzea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 2012, Campo Grande, MS. **Anais...** Campo Grande. p.287-292. 2012.
- SENSEMAN, S.A. et al. **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458p.

- SILVA, D.R.O. et al. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v.34, n.5, p.748-752, 2011.
- STOUGAARD, R.N. et al.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v.36, n.1, p.67-73, 1990.
- TU et al. Imazapic. **Weed Control Methods Handbook**, p.7g-7g.7, 2004.
- VANWYK, L.J.; REINHARDT, C.F. A bioassay technique detects imazethapyr leaching and liming-dependent activity. **Weed Technology**, v.15, n.1, p.1-6, 2001.
- VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Anais...** Botucatu: 1992. p.44-64.
- VILLA, S.C.C. et al. Arroz tolerante a imidazolinona: controle do arroz vermelho, fluxo gênico e efeito residual do herbicida a culturas sucessoras não tolerantes. **Planta Daninha**, v.24, n.4, p.761-768, 2006.
- ZHANG, W. et al. Effect of rotational crop herbicides on water- and dry-seeded *Oryza sativa*. **Weed Science**, v.48, n.6, p.340-345, 2000.
- WEHTJE, G. et al. Sorption and mobility of sulfometuron and imazapyr in five Alabama soils. **Weed Science**, v.35, n. 6, p.858-864, 1987.

Tabela 2. Doses dos herbicidas utilizados no experimento de lixiviação de imidazolinonas em resposta a diferentes manejos de irrigação da lavoura arrozeira. Capão do Leão, RS, 2012.

Herbicida	Dose (g i.a. ha ⁻¹)
Only [®] (Imazethapyr + Imazapic)	(75 + 25) = 100
Kifix [®] (Imazapyr + Imazapic)	(73,5 + 24,5) = 98
Imazethapyr	75
Imazapic	49,5
Imazapyr	73,5

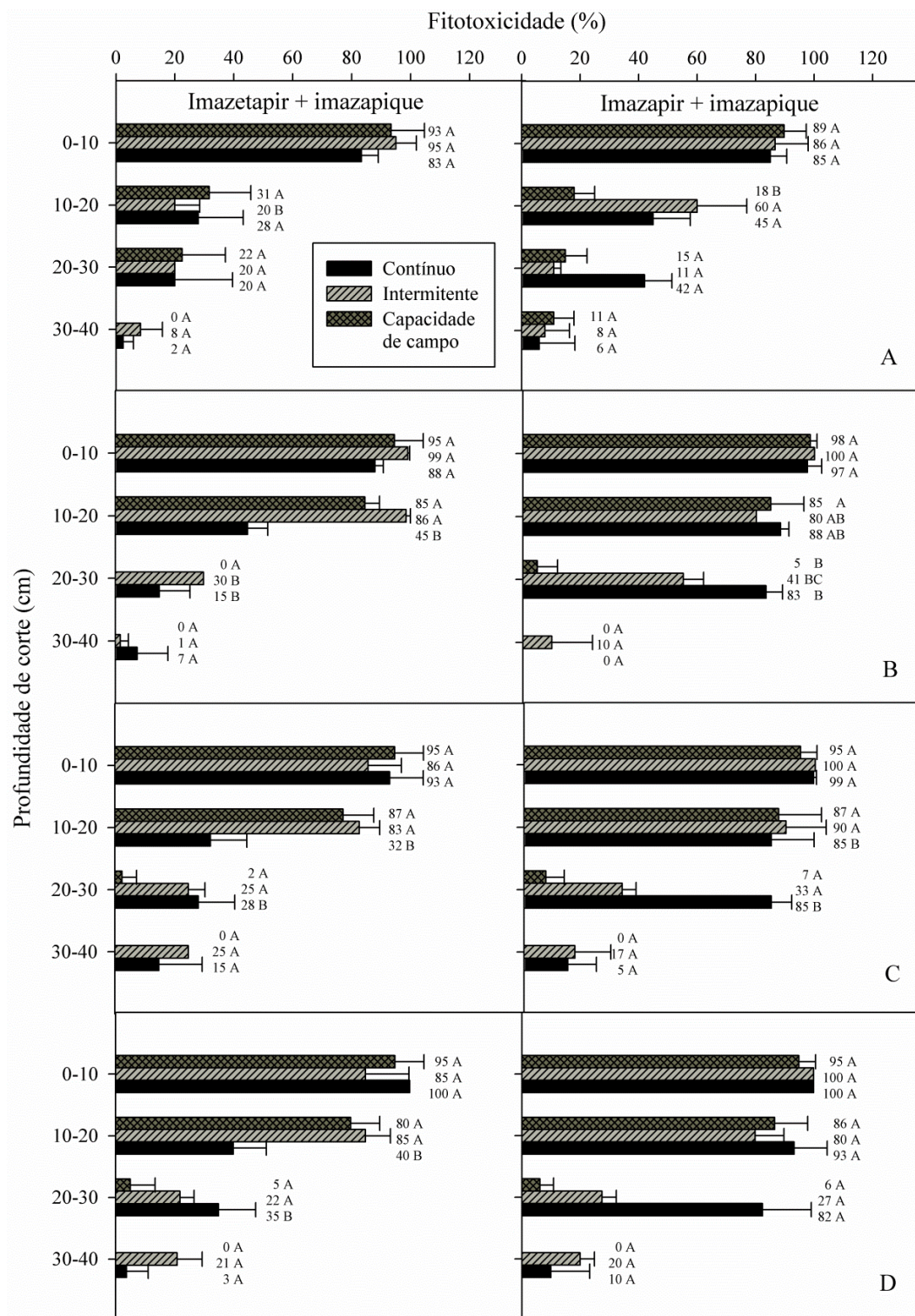


Figura 2. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazetapir + imazapic e imazapir + imazapic medida através de bioensaio avaliando fitotoxicidade aos 7(A), 14 (B), 21 (C) e 28 (D) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra maiúscula comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$); e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

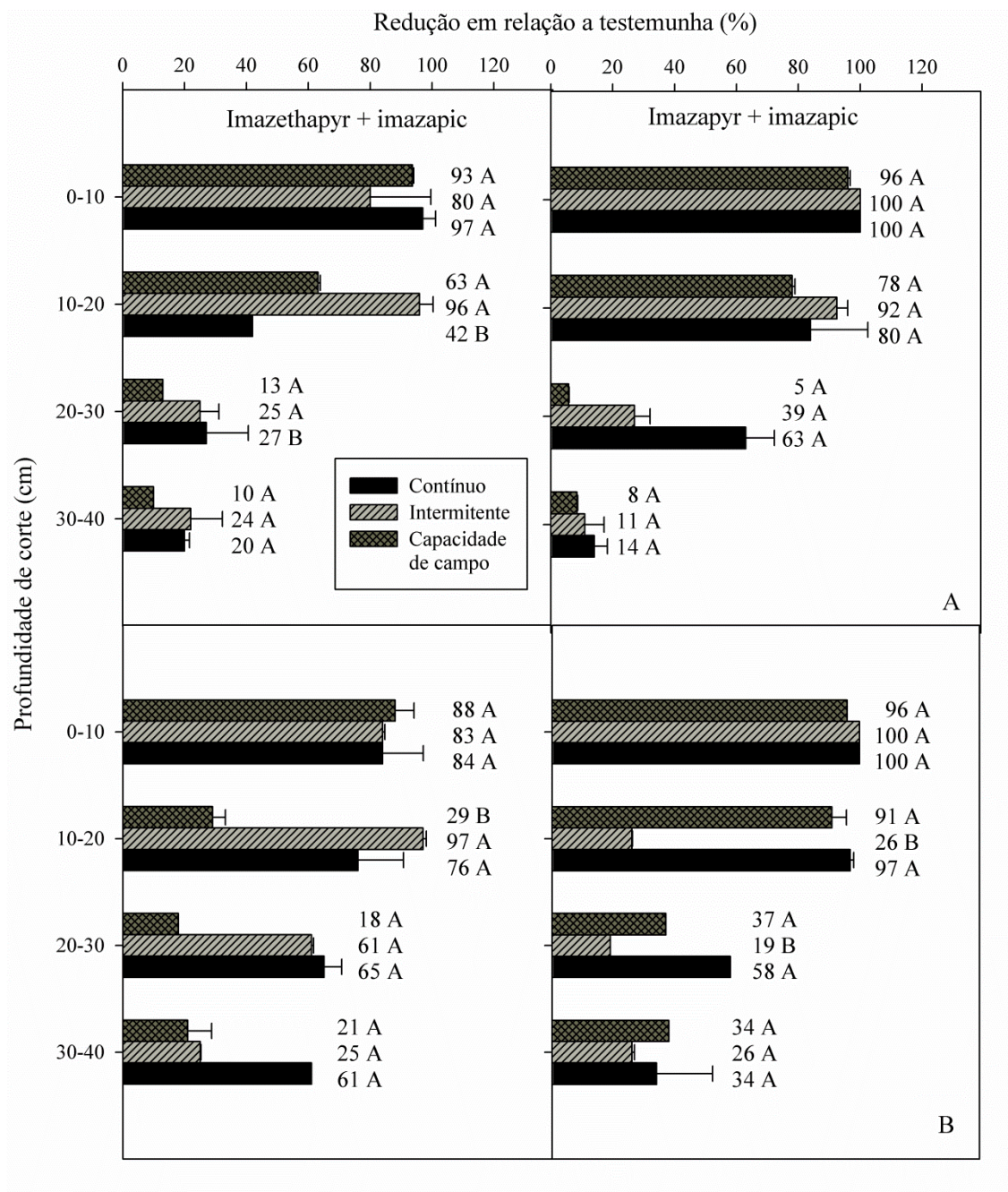


Figura 3. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic medida através de bioensaio, avaliando a redução de massa da matéria seca (A) e estatura (B) aos 28 dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$); e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

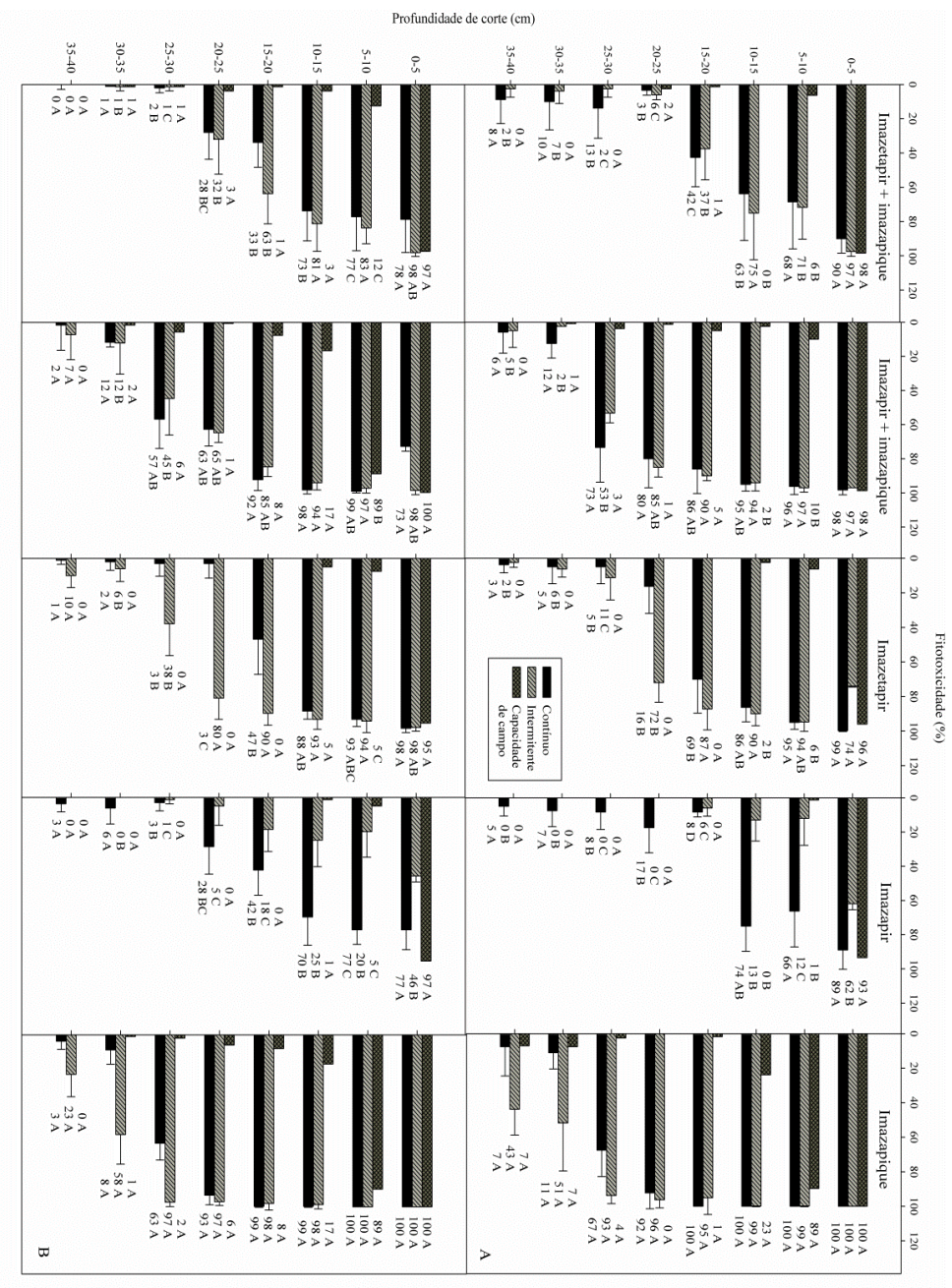


Figura 4. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazetapir + imazapir, imazapir + imazapir e dos seus componentes isolados medida através de bioensaio avaliando fitotoxidade aos 7(A) e 14 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$) e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

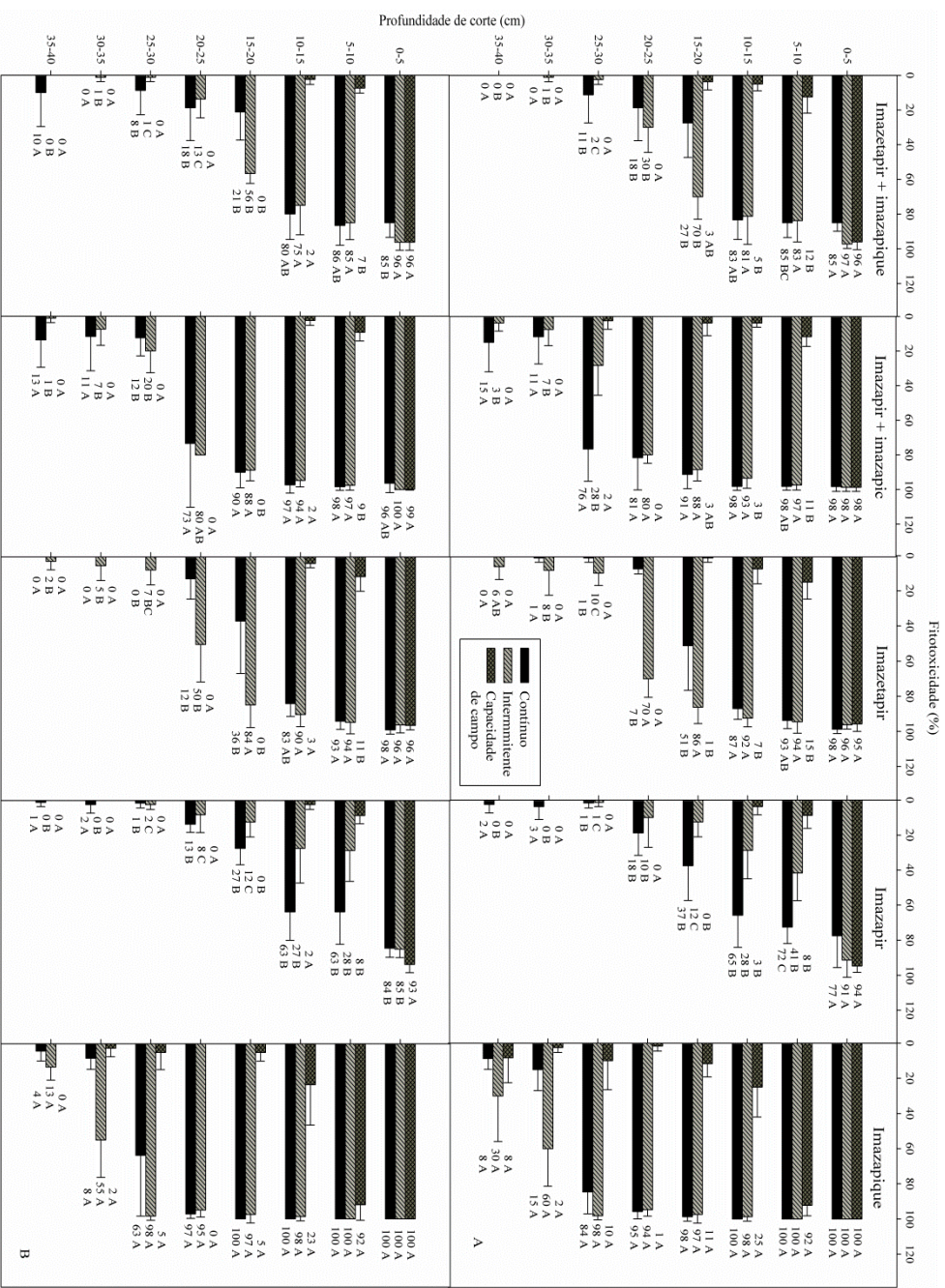


Figura 5. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic, imazapir + imazapic e dos seus componentes isolados medida através de bioensaio avaliando fitotoxicidade aos 21(A) e 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$) e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

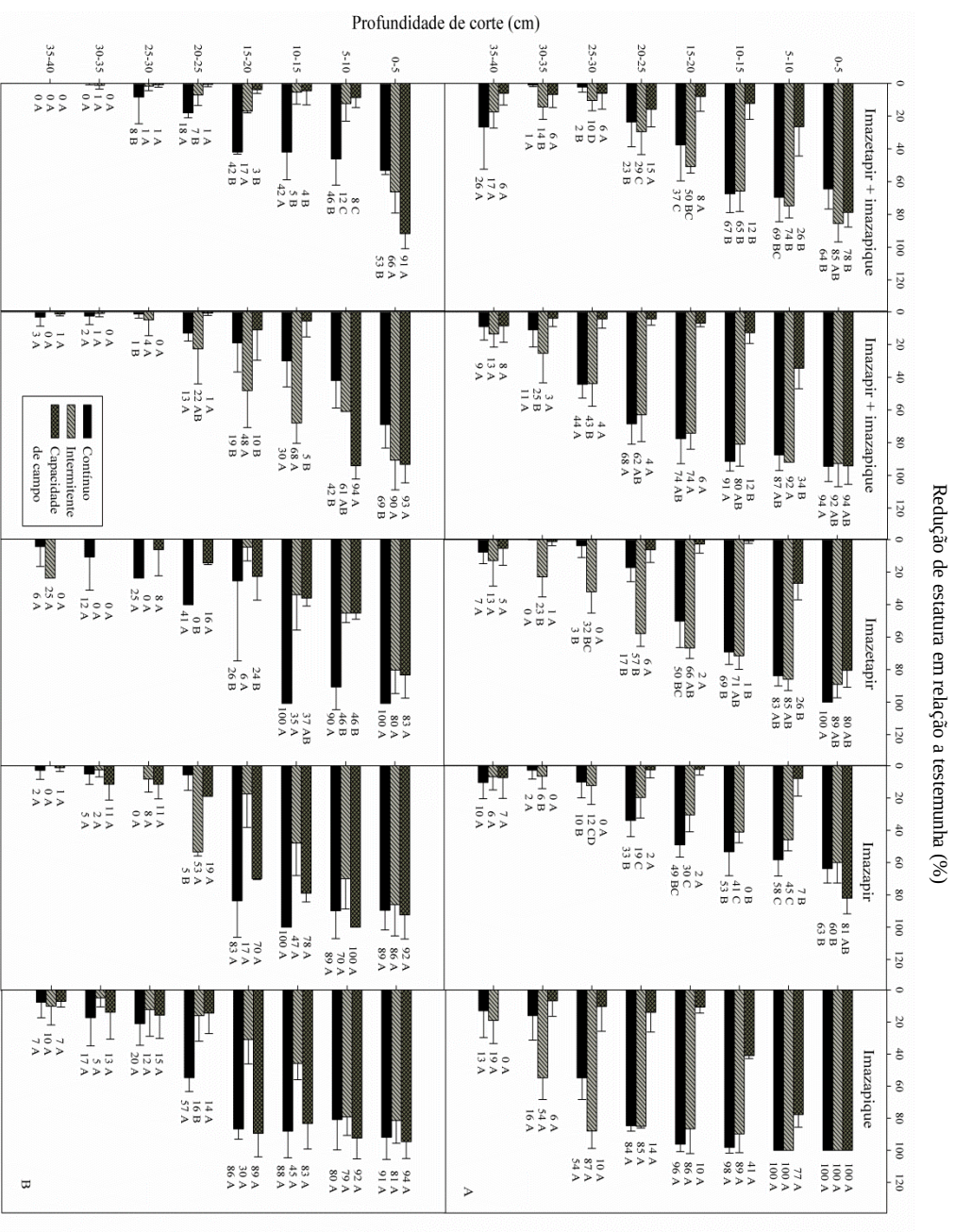


Figura 6. Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazethapyr + imazapir, imazapyr + imazapir e seus componentes isolados medida através de bioensaio, avaliando a redução de estatura em relação a testemunha aos 14 (A) e 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$) e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

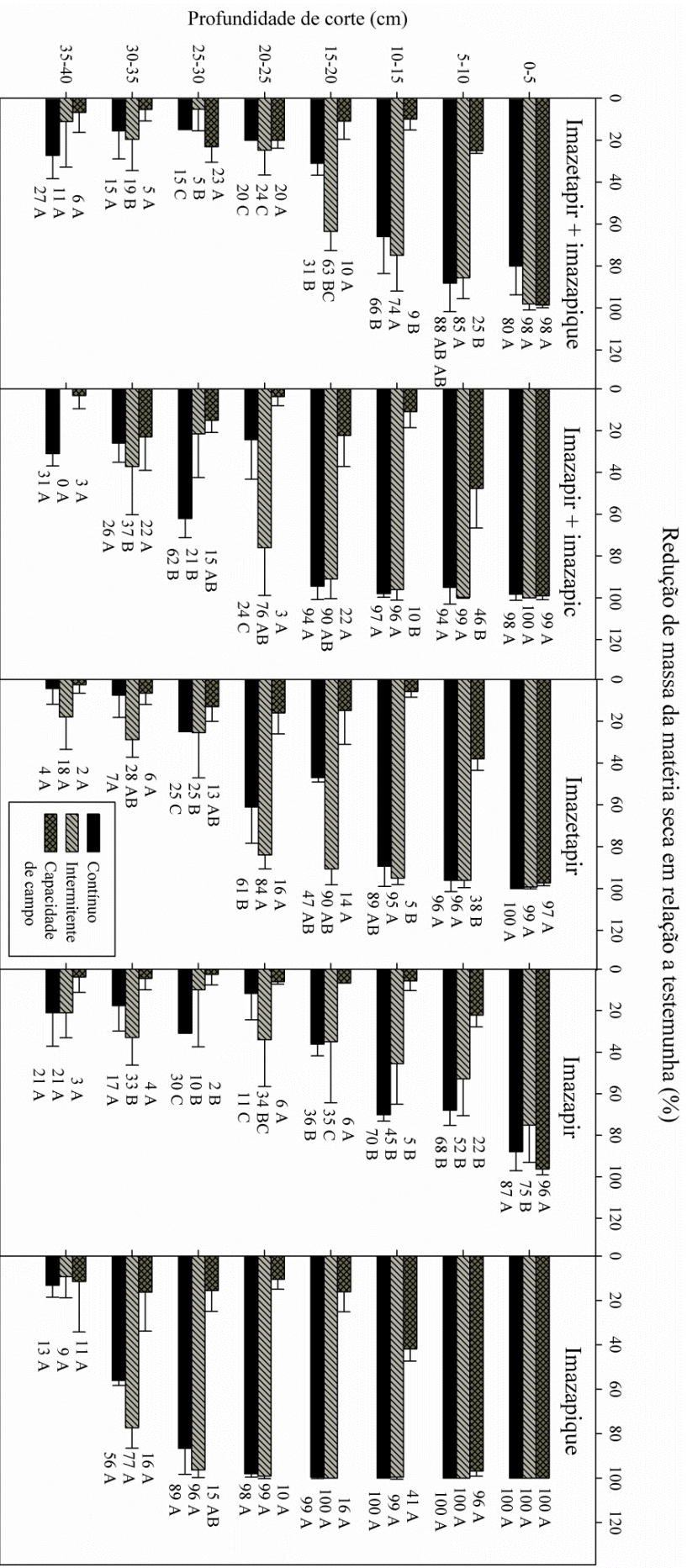


Figura 7.

Estimativa da lixiviação das misturas formuladas imazetapir + imazapic, imazapir + imazapic e seus componentes isolados medida através de bioensaio, avaliando a redução da massa da matéria seca em relação a testemunha aos 28 (B) dias após a emergência de plantas de arroz irrigado (IRGA 417) cultivadas em solo proveniente de diferentes camadas das colunas de solo, que permaneceram por 45 dias nos diferentes manejos de irrigação testados. *Médias seguidas pela mesma letra comparam os herbicidas (Tukey $p \leq 0,05$) e o intervalo de confiança (0,95) compara os manejos de irrigação.

3. Artigo II - Escoamento superficial de herbicidas em função da época e intensidade de precipitações.¹

Angela Da Cas Bundt², Luis Antonio de Avila³, Ananda Scherner⁴, Dirceu Agostinetto⁵,
Renato Zanella⁶, Manoel Leonardo Martins⁶ e Martha Bohrer Adaime⁶

Timing and intensity of rainfall on herbicide runoff

Resumo: A lavoura arrozeira é apontada como contaminante do ambiente devido a diversos fatores, sendo um dos mais importantes é a contaminação causada pelo uso de herbicidas. A manutenção da lâmina de irrigação durante a maior parte do ciclo da cultura pode permitir o extravasamento da água para fora do perímetro da lavoura, em decorrência das precipitações. Essa perda de água pode carrear consigo herbicidas, causando a contaminação de mananciais hídricos. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o escoamento superficial de herbicidas frente a diferentes níveis pluviométricos e seus períodos de ocorrência. Para isso foi instalado um experimento em casa de vegetação na FAEM/UFPel onde foi simulado o extravasamento de água da lavoura. Diferentes herbicidas foram aplicados em vasos plásticos preenchidos

¹ Manuscrito formatado segundo normas da revista Ciência Rural;

² Eng. Agr. Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Bolsista CAPES;

³ Eng. Agr. Ph.D., Prof. Adjunto, Departamento de Fitossanidade (DFS) da UFPel. Bolsista Produtividade em Pesquisa, CNPq – Autor para correspondência – laavilabr@gmail.com

⁴ Eng. Agr. Mestranda do programa de Pós-graduação em Fitossanidade da UFPel. Bolsista CAPES.

⁵ Eng. Agr. Dr. Prof. Associado, DFS, UFPel.

⁶ LARP/UFSM

com solo. Logo após, foi formada uma de lâmina de irrigação. Foram testados níveis de precipitações de 5, 10, 25 e 50 mm, ocorridos em diferentes períodos: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 30 dias após a aplicação dos herbicidas. Os herbicidas quantificados por HPLC (DAD) foram: bispyribac-sodium, clomazone, imazapic, imazapyr, imazethapyr, penoxsulam e propanil. Com os resultados obtidos é possível concluir que os herbicidas clomazone, imazapic e penoxsulam são os que apresentam maior transporte por escoamento superficial. Níveis mais elevados de precipitação promovem maior escoamento superficial de herbicidas. Quanto mais próximo da aplicação dos herbicidas ocorrerem às precipitações, maior é a massa transportada por escoamento superficial.

Palavras chave: Arroz irrigado, contaminação ambiental, imidazolinonas, transporte.

Abstract: Rice production is considered a contaminant of the environment due to many factors. One of the most important is the contamination caused by use of herbicides. Maintenance of the water layer for a large portion of the crop cycle allows for water runoff in the event of rainfall. This loss of water can carry herbicides, causing contamination of water sources. This study aimed to evaluate the runoff of herbicides for different rainfall intensities and periods of occurrence after herbicide application. To reach this goal an experiment was conducted in a greenhouse at FAEM/UFPeL, where it was simulated the runoff of water from a rice paddy. Different herbicides were applied in pots filled with soil. After that, pots were irrigated to form a water layer. Rainfall intensities of 5, 10, 25 and 50 mm were tested at different periods: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 and 30 days after herbicide application. The following herbicides were quantified using HPLC (DAD): bispyribac-sodium, clomazone, imazapic, imazapyr, imazethapyr, penoxsulam and propanil. It was observed that clomazone, imazapic and penoxsulam had greater water runoff transport. Higher intensities of

precipitation promoted greater runoff of herbicides. The closer to the herbicide application the rainfall event occurred, occurs, the greater the mass carried by runoff.

Key words: Rice, environmental contamination, imidazolinones, transport.

Introdução

A lavoura de arroz irrigado caracteriza-se pela permanência de uma lâmina de água de irrigação sobre a superfície do solo durante grande parte do ciclo da cultura, caracterizando elevada demanda de água, variando de $3.750 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ (MARTINI et al., 2010) a $11.175 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ por ciclo (TOESCHER et al., 1997). Devido ao elevado uso de água, utilização de agrotóxicos e fertilizantes, tipo de irrigação usado e a localização em várzeas, a lavoura de arroz é considerada como potencial contaminante do ambiente (FEPAM, 2003), especialmente por herbicidas, que contribuem significativamente para tal estimativa.

As perdas de água para fora do perímetro da lavoura são consideradas as principais formas de contaminação por herbicidas, tendo os mananciais hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, como o principal destino. Os herbicidas podem atingir águas superficiais por drenagem da lavoura, percolação lateral, escoamento superficial e subsuperficial, erosão, deriva e/ou volatilização (GAVRILESKU, 2005).

O escoamento superficial tem origem, fundamentalmente, nas precipitações. Assim, devido ao fato da lavoura arrozeira apresentar lâmina de água na superfície do solo, qualquer volume de precipitação pode promover o extravasamento de água, carreando consigo herbicidas em solução. Diversos são os trabalhos que mostram a contaminação de mananciais hídricos superficiais por herbicidas. SILVA et al. (2009), avaliando a concentração de agrotóxicos em diferentes regiões orizícolas do Rio Grande do Sul, concluiu que pelo menos um agrotóxico esteve presente nas regiões do estudo. Os mesmos autores também verificaram que o inseticida fipronil é o agrotóxico detectado em maior número de amostras, seguido de

imazethapyr, clomazone, tebuconazole, imazapic, quinclorac e penoxsulam. Já MARCHESAN et al. (2007), monitoraram a presença dos herbicidas clomazone, propanil e quinclorac nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim (RS) e relataram a presença de pelo menos um herbicida em 41% das amostras no rio Vacacaí e 33% das amostras no rio Vacacaí-Mirim.

As características físico-químicas dos herbicidas exercem papel fundamental nesse tipo de contaminação. Herbicidas muito solúveis e com baixo potencial de lixiviação tendem a permanecer na lâmina de irrigação até serem dissipados. Durante esse período, a irrigação da lavoura deve ser efetuada apenas para manutenção da lâmina, evitando-se que a água com o herbicida seja drenada para mananciais hídricos, devido ao risco de contaminação (HERMES et al., 1999). Contudo, chuvas intensas e logo após a aplicação de herbicidas podem promover o extravasamento da água para fora do perímetro da lavoura, promovendo assim, a contaminação ambiental.

Em vista do exposto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o escoamento superficial de herbicidas frente a diferentes níveis pluviométricos e seus períodos de ocorrência após a pulverização dos mesmos.

Material e Métodos

Foi instalado um experimento em casa de vegetação pertencente ao Departamento de Fitossanidade da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (UFPel), durante o período agrícola de 2010/11. O experimento foi conduzido em esquema fatorial com quatro repetições. O fator A consistiu de diferentes níveis pluviométricos (5, 10, 25 e 50 mm); e o fator B, de seus períodos de ocorrência (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 25 dias após a aplicação dos herbicidas). O delineamento usado foi o inteiramente casualizado com quatro repetições.

Os herbicidas avaliados foram alguns dos utilizados na lavoura arrozeira, sendo eles: bispyribac-sodiun, clomazone, Kifix[®] (imazapyr + imazapic, 525 e 175 g i.a. kg⁻¹,

respectivamente), Only[®] (imazethapyr + imazapic, 75 e 25 g i.a. L⁻¹, respectivamente), penoxsulam e propanil. As doses referentes a cada herbicida estão apresentadas na Tabela 3.

As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos com 5 L de capacidade, preenchidos com solo de modo a deixar borda livre de 5 cm da superfície. O solo utilizado foi coletado do horizonte A de um solo classificado como Planossolo Háplico Eutrófico Solódico (unidade de mapeamento Pelotas). A profundidade de coleta foi de 10 cm. As características do solo são: pH_{água}(1:1) = 5,1; CTC pH 7 = 5,4 cmol_c dm⁻³; Matéria Orgânica = 1,2 %; argila = 15 %; textura = 4; Ca = 1,8 cmol_c dm⁻³; Mg = 1 cmol_c dm⁻³; Al trocável = 0,2 cmol_c dm⁻³; P disponível = 4,3 mg dm⁻³; K trocável = 30 mg dm⁻³.

A parede da borda superior de cada vaso foi furada ao nível da lâmina de água e nesse orifício foi conectada uma mangueira plástica que teve por finalidade coletar o volume de água extravasado (Fig. 8). Tal volume foi proveniente do excesso de água referente a cada nível do tratamento níveis pluviométricos, onde logo após a coleta, foi homogeneizado, armazenado em frascos de vidro de coloração âmbar e mantido em geladeira até o momento das análises.

Os herbicidas foram com auxílio de pulverizador costal de precisão, pressurizado por CO₂, equipado com barra munida de quatro pontas de jato plano do tipo leque, série 110/02, espaçadas 50 cm, calibrado para aplicar um volume de calda de 150 L ha⁻¹. No momento da aplicação, o solo contido nos vasos plásticos encontrava-se na capacidade de campo. Aproximadamente 24 horas após a aplicação dos herbicidas, foi formada uma lâmina de água nos vasos, de modo que essa ficasse no nível do orifício feito na borda superior.

Os tratamentos correspondentes aos níveis de precipitação foram aplicados com auxílio de regadores, atentando-se para possíveis perdas de água. Tais níveis pluviométricos foram aplicados nos períodos correspondentes ao Fator B do delineamento experimental, sendo que o conteúdo extravasado pelo orifício da base superior do vaso plástico foi coletado.

Convém ressaltar que cada nível do tratamento período de ocorrência da precipitação foi realizado somente uma vez em cada unidade experimental. As demais unidades experimentais foram mantidas com a presença de lâmina de água durante todo o período experimental, atentando-se para que a lâmina ficasse próxima ao orifício da parede do vaso.

Após, as amostras foram transportadas para o laboratório (LARP-UFSM) onde foi realizada a quantificação dos herbicidas, por HPLC com detector de UV (DAD), conforme metodologia descrita por ZANELLA e colaboradores (2003).

Os dados foram transformados para percentagem da massa do herbicida transportada em relação à massa aplicada, analisados quanto às pressuposições do modelo matemático e aos procedimentos de análise da variância (ANOVA $p \leq 0,05$). A comparação de médias foi realizada por intervalo de confiança (0,95) e foram utilizados os programas SPSS® para as análises estatísticas e SigmaPlot® para a confecção dos gráficos.

Resultados e Discussão

Houve diferença significativa (ANOVA, Teste F, $p \leq 0,05$) entre os tratamentos testados para a avaliação da massa transportada dos herbicidas bispyribac-sodium, imazapic, imazethapyr, penoxsulam e propanil. Já para clomazone e imazapyr não foi observada diferença significativa.

O escoamento superficial do bispyribac foi maior quando ocorreu extravasamento da água nos primeiros dias após a sua aplicação (Fig. 9). Mesmo sendo classificado como pouco solúvel em água ($73,3 \text{ g L}^{-1}$), o herbicida apresentou maior transporte na precipitação equivalente a 25 mm, que diferiu estatisticamente das demais nas duas primeiras avaliações. Nas avaliações subsequentes, somente foi observado escoamento superficial nas precipitações de 5 e 10 mm. Tal comportamento pode ter ocorrido devido ao efeito de diluição do herbicida, ocasionando a não detecção em maiores volumes de água.

Outro fator que pode ter influenciado no baixo escoamento superficial do bispyribac é seu elevado coeficiente de adsorção ao solo ($K_d = 852 - 1.793$). Estando adsorvido aos colóides do solo, os herbicidas tendem a ficar retidos, não sendo carregados pela água para outros compartimentos do ambiente (GAVRILESKU, 2005). Contudo, em solos desestruturados, esse elevado coeficiente de adsorção pode promover escoamento superficial do herbicida associado às partículas do solo. O bispyribac é classificado com alto potencial de transporte associado ao sedimento, segundo critério estabelecido por Goss (1992). Assim, perdas para fora da lavoura podem causar problemas de contaminação com esse herbicida, principalmente quando se encontra associado ao solo, transportado juntamente com a água. No que se refere à comparação com os demais herbicidas, o bispyribac apresentou baixa massa transportada por hectare, evidenciando seu baixo potencial de contaminação do ambiente por escoamento superficial (Fig. 11).

O herbicida propanil também apresentou baixo transporte por escoamento superficial, sendo detectado somente até 15 dias após sua aplicação (Fig. 9). Quando comparado aos demais herbicidas, os valores médios de massa transportada ao longo de 30 dias mostram que o propanil é um dos herbicidas com menores perdas por escoamento superficial (Fig. 10). Em contrapartida a esse resultado, PRIMEL et al. (2005), avaliando a presença de diversos agrotóxicos, utilizados na cultura do arroz, em mananciais hídricos superficiais, verificaram a presença do propanil em pelo menos 11 amostras das 60 analisadas. Os dados desse autor corroboram com os encontrados por MARCHESAN et al. (2010), que verificaram que o propanil e o 2,4-D foram detectados em quantidades expressivas em mananciais hídricos próximos a lavouras arrozeiras. O elevado potencial de perda desse herbicida por escoamento superficial deve-se principalmente a sua elevada solubilidade em água (ALBANIS, 1991).

As perdas do propanil não foram influenciadas pelos níveis de precipitação testados, com exceção de quando a precipitação ocorreu aos três dias após a aplicação do herbicida, onde foi observada diferença estatística significativa. Nesse caso, a precipitação de 10 mm foi a que causou maior escoamento superficial.

A baixa detecção do herbicida ao longo das épocas de ocorrência das precipitações pode também estar relacionada à baixa meia vida do herbicida tanto em solo como na água, que é em torno de 1 dia. Assim, a rápida dissipação do produto evita que ocorram perdas significativas, e consequentemente contaminação ambiental.

O propanil é classificado como tendo baixo potencial de transporte por escoamento superficial dissolvido em água e com médio potencial associado a partículas do solo (MARTINI et al., 2012). Mesmo tendo baixa meia vida, seu alto valor de solubilidade e baixo potencial de adsorção aos colóides do solo faz com que tal produto permaneça na solução do solo, sendo passível de movimentação com o fluxo de água. Outro fator que pode contribuir para o escoamento superficial desse herbicida é a elevada quantidade de ingrediente ativo que é utilizado na cultura do arroz irrigado. Contudo, os resultados do presente experimento mostram que se a água for mantida na lavoura até 15 dias após a aplicação do herbicida, as perdas desse herbicida tornam-se insignificantes.

Já o herbicida clomazone apresentou alto potencial de escoamento superficial, sendo esse demonstrado em todas as precipitações e períodos de ocorrência. Tal herbicida foi detectado em todas as épocas de avaliação, demonstrando ser passível de perdas para fora do perímetro da lavoura até 30 dias após sua aplicação. Esses dados corroboram com os encontrados por NOLDIN et al. (2009) que, avaliando o tempo de permanência do clomazone na água de irrigação de lavoura de arroz pré-germinado, concluíram que resíduos do herbicida são encontrados até 32 dias após a aplicação. Os mesmos autores ainda evidenciam a necessidade de manter estática a água na lavoura pelo período mínimo de três a quatro

semanas após a aplicação. Fica evidente que durante esse período, a irrigação deve ser efetuada apenas para manutenção da lâmina, evitando-se que a água com o herbicida seja drenada para mananciais hídricos, devido ao risco de contaminação (HERMES et al., 1999). Por ser muito solúvel (1.100 mg L^{-1}) e apresentar moderado valor de K_{oc} (300), boa parte do herbicida tende a permanecer na solução do solo, sendo passível de perdas para fora da lavoura devido a qualquer evento de excesso de volume de água, seja por irrigação ou precipitação. As características físico-químicas do clomazone permitem com que seja classificado como tendo alto potencial de transporte dissolvido em água, segundo os critérios estabelecidos por Goss (1992). Contudo, o mesmo herbicida é classificado como tendo baixo potencial de transporte associado a partículas do solo (MARTINI et al., 2012).

Diversos são os trabalhos que evidenciam a contaminação ambiental pelo herbicida clomazone, principalmente no que se refere à contaminação de mananciais hídricos próximos às áreas cultivadas com arroz irrigado. Foram detectados resíduos do clomazone em águas superficiais de diversas regiões orizícolas no Estado do Rio Grande do Sul, em diferentes fases de desenvolvimento da cultura (SILVA et al., 2009). Os mesmos autores também detectaram resíduos do clomazone em águas subterrâneas adjacentes às lavouras de arroz (SILVA et al., 2011). Em outro estudo MARCHEZAN et al. (2007) objetivando verificar a presença de diferentes agrotóxicos na bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim (RS/Brasil) verificaram que o clomazone foi detectado com maior frequência nos dois rios, em relação ao propanil e ao quincloraque, que também foram avaliados. Contudo, convém lembrar que o escoamento superficial não é a única forma de perda desse herbicida para o ambiente. A volatilização (SCHREIBER, 2012) e a lixiviação também devem ser consideradas (LI et al., 2003; MONQUERO et al., 2008; PASSOS et al., 2011).

O herbicida penoxsulam apresentou elevado potencial de escoamento superficial, independentemente da intensidade da precipitação e de sua época de ocorrência (Fig. 9). O

nível de precipitação apresentou influência direta nas perdas desse herbicida, onde para quase todas as épocas de ocorrência, foi observado maior escoamento superficial em maiores volumes de precipitação. Isso pode ter ocorrido devido a associação da sua elevada solubilidade com o baixo coeficiente de adsorção ao solo (SENSEMAN et al., 2007), que promoveram menor retenção do herbicida no solo com consequente perda pela ação da água. Segundo classificação de Goss (1992), o penoxsulam apresenta baixo potencial de perdas associado ao sedimento e alto potencial dissolvido em água.

Observou-se nos resultados desse experimento uma ligeira tendência de diminuição do percentual de escoamento superficial a partir de precipitações que ocorram a 15 dias (ou mais) após a aplicação do herbicida. Esses dados mostram a necessidade de manter a água estática na lavoura durante a condução da cultura do arroz irrigado, visando assim diminuir as perdas desse herbicida para fora do perímetro da lavoura. SILVA et al. (2009), avaliando a presença em mananciais hídricos superficiais de diversos herbicidas utilizados na cultura do arroz irrigado verificou que o penoxsulam foi encontrado em poucas amostras. Os mesmos autores ainda afirmam que essa baixa massa de detecção pode estar associada ao fato de sua dissipação ser mais rápida em condições de solo anaeróbico (SENSEMAN et al., 2007).

O transporte por escoamento superficial dos herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas mostra que as diferenças entre um mesmo grupo químico podem ser elevadas e que essas variam de acordo com as características físico químicas das moléculas. Dentre as três imidazolinonas testadas, a massa média de transporte ocorreu em ordem crescente dos herbicidas imazapyr, imazethapyr e imazapic, independentemente do nível de precipitação testado (Fig. 11).

As perdas de imazapyr foram praticamente inexistentes, com exceção da precipitação de cinco milímetros logo após a aplicação do herbicida (Fig. 10). Tal comportamento pode ter ocorrido devido ao elevado potencial de lixiviação desse herbicida (FIRMINO et al., 2008;

MONQUERO et al., 2008). As características físico-químicas desse herbicida permitem com que seja classificado com elevado potencial de transporte dissolvido em água, segundo critério de Goss (1992). Contudo, conforme os resultados do presente experimento, tal resultado não é observado.

Mesmo podendo ser dissipado por biodegradação e fotólise (SENSEMAN et al., 2007), tais eventos provavelmente não foram os responsáveis pela baixa massa transportada de imazapyr, devido a elevada meia vida desse herbicida (120 dias). A explicação mais provável é que a alta solubilidade e o baixo coeficiente de adsorção ao solo podem ter promovido à rápida lixiviação desse herbicida para zonas mais profundas do solo, diminuindo assim o seu escoamento superficial. Era esperado que elevados níveis de precipitação promovessem perdas desse herbicida para fora do perímetro da lavoura, contudo nem no volume de 50 mm essa perda foi detectada. Isso reflete que mais atenção deve ser dada no momento da análise das características físico-químicas das moléculas, principalmente no que se refere a confiabilidade de modelos de predição de herbicidas para o meio ambiente. Mesmo tendo sido classificado como com alto potencial de transporte dissolvido em água, o referido herbicida, provavelmente, teve a lixiviação como a principal forma de transporte.

Contudo, deve-se considerar que mesmo não apresentando perdas por escoamento superficial, o elevado potencial de lixiviação do imazapyr também pode ser um risco. A partir do momento em que o herbicida atinge mananciais hídricos subterrâneos, o mesmo pode contaminar mananciais superficiais, visto que os primeiros são dinâmicos abaixo da superfície do solo e atuam como zona de recarga de mananciais superficiais, carreando consigo o herbicida.

Já o imazethapyr apresentou potencial de perda por escoamento superficial em todos os períodos de precipitação testados (Fig. 10). Os dados remetem que as perdas são mais

intensas quando as precipitações ocorrem até 15 dias após a aplicação do herbicida. A partir desse período, a massa de herbicida perdida é baixa, não atingindo 10 % do total aplicado.

Assim como o imazapyr, o imazethapyr possui elevado potencial de lixiviação (JOURDAN et al., 1998; KRAEMER et al., 2009). Entretanto, os resultados desse experimento mostram que o imazethapyr também pode ser perdido por escoamento superficial, aumentando seu potencial de contaminação. O imazethapyr é classificado como por ter alto potencial de transporte dissolvido em água, conforme critério de Goss (1992). Sua elevada solubilidade e meia vida, e baixo coeficiente de adsorção (SENSEMAN et al., 2007) conferem a esse herbicida grande mobilidade no solo, sendo carregado para diferentes locais de acordo com o movimento de água.

Diversos são os trabalhos que mostram o potencial de contaminação de águas superficiais pelo imazethapyr. SILVA et al. (2009) avaliando a presença de herbicidas em mananciais hídricos adjacentes a lavouras arrozeiras verificaram que o imazethapyr foi encontrado em todas as amostras de água analisadas. Já MARTINI et al. (2011) verificou que o mesmo herbicida possui elevado potencial de transporte dissolvido na água extravasada de lavouras de arroz.

O herbicida imazapic foi a imidazolinona que apresentou maiores valores médios de massa transportada (Fig. 11). É possível observar que o transporte desse herbicida se deu mais intensamente em condições de maiores volumes de precipitação, mostrando que quanto maior for o volume extravasado da lavoura, maiores serão as perdas do referido herbicida (Fig 10).

Assim como para o imazethapyr, as percentagens de transporte de imazapic tiveram um ligeiro decréscimo quando as precipitações ocorreram a partir dos 20 dias após a aplicação do herbicida. Tal comportamento provavelmente ocorreu devido a lixiviação desse herbicida para maiores profundidades ao longo do perfil do solo, implicando em menores perdas por escoamento superficial. Assim como as demais imidazolinonas, o imazapic apresenta grande

potencial de lixiviação (KRAEMER et al., 2009). Conforme dados do artigo 1 dessa tese, o imazapic é a imidazolinona que apresentou maior lixiviação ao longo do perfil do solo, independente do manejo de irrigação adotado.

Segundo critério de Goss (1992), a elevada solubilidade do imazethapyr, associada ao seu baixo coeficiente de adsorção ao solo, fazem com que seja classificado com alto potencial de transporte dissolvido em água. Tal classificação foi confirmada por SILVA et al. (2009) que também detectou o imazapic em águas superficiais próximas a lavouras de arroz.

Assim, fica evidente que tanto o escoamento superficial como a lixiviação são potenciais formas desses herbicidas atingirem mananciais hídricos causando sua contaminação. Mesmo que os herbicidas não possuam o potencial de transporte por escoamento superficial, eles podem ser detectados em rios devido ao elevado dinamismo das águas em profundidade. Por atuarem como zonas de recarga de rios, podem carrear consigo os herbicidas, causando contaminação desses mananciais. Outro fator importante no que se refere ao escoamento superficial é o chamado “runon”, que nada mais é do que a transferência do herbicida dentro da própria lavoura. Por possuírem a capacidade de serem carregados pela água na superfície do solo, a própria reposição de água na lavoura pode fazer com que esses herbicidas sejam carregados para locais de cotas mais baixas, acumulando-os. Essa elevada massa de herbicidas em determinadas zonas da lavoura pode trazer problemas relacionados ao acúmulo do herbicida no solo como também a própria intoxicação do arroz pela maior quantidade de herbicida acumulado no referido local. Portanto, a movimentação lateral de herbicidas é mais um fator que merece muita atenção no que diz respeito à melhor condução da lavoura com o mínimo de impacto ambiental.

Conclusões

O aumento do nível de precipitação promove maior escoamento superficial de herbicidas. Quanto mais próximo da aplicação dos herbicidas ocorrerem as precipitações, maior é a massa transportada por escoamento superficial.

Referências Bibliográficas

- ALBANIS, T.A. Runoff losses of herbicides EPTC, molinate, diuron, ropanil and metolachlor Thermaikos Gulf, N. Greece. **Chemosphere**, v.22, n.7, p.645-653, 1991.
- FEPAM. **Qualidade Ambiental**. Disponível em: < http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/regiao_uruguai.asp#.> Acesso em: 31 mar. 2012.
- FIRMINO, L.E. et al. Movimento do herbicida imazapyr no perfil de solos tropicais. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.223-230, 2008.
- GAVRILESKU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v.5, n.6, p.497-526, 2005.
- GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v.6, n.4, p.701-708, 1992.
- HERMES, L.C. et al. Dissipação do herbicida clomazone em arroz irrigado em sistema pré-germinado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 1; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 23, 1999, Pelotas. **Anais...** Pelotas: EMBRAPA/CPACT, p.685-688. 1999.
- JOURDAN, S.W. et al. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v.46, n.5, p.608-613, 1998.
- KRAEMER, A.F. et al. Lixiviação do imazethapyr em solo de várzea sob dois sistemas de manejo. **Ciência Rural**, v.39, n.6, p.1660-1666, 2009.
- LI, H. et al. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America**, v.67, n.1, p.122-131, 2003.

- MACHADO, S.L.O. et al. Consumo de água e perdas de nutrientes e de sedimentos na água de drenagem inicial de arroz irrigado. **Ciência Rural**, v.36, n.1, p.65-71, 2006.
- MAGALHÃES, A.T. et al. Lixiviação no solo de herbicidas em razão da percolação de água. **Científica**, v.39, n.1/2, p.85-93, 2011.
- MARCHESAN, E. et al. Rice herbicide monitoring in two brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v.64, n.2, p.131-137, 2007.
- MARCHESAN, E. et al. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v.40, n.5, p.1053-1059, 2010.
- MARTINI, L.F.D. et al. Lixiviação de imazethapyr + imazapic em função do manejo de irrigação do arroz. **Planta daninha**, v.29, n.1, p.185-193, 2011.
- MARTINI, L.F.D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v.42, n.10, p. 1715-1721, 2012.
- MORAES, B.S. et al. Effects of four rice herbicides on some metabolic and toxicology parameters of teleost fish (*Leporinus obtusidens*). **Chemosphere**, v.68, n.8, p.1597-1601, 2007 .
- NOLDIN, J.A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.39, n.9, p.2383-2389, 2009.
- PRIMEL, E.G. et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609. 2005.
- SCHREIBER, F. Volatilização do herbicida clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e das chuvas de regiões orizícolas do Sul do Brasil. 2012. 121f. **Dissertação** (Mestrado em Fitossanidade) - Curso de Pós-graduação em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas.

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

SILVA, D.R.O. et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.39, n.9, p.2383-2389, 2009.

SILVA, D.R.O. et al. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v.34, n.5, p. 748-752, 2011.

TOESCHER, C. F. et al. Volume de água aplicada e produtividade do arroz sob diferentes métodos de irrigação. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v.4, n.1, p.75-79, 1997.

ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v.26, n.9/10, p.935-938, 2003.

Tabela 3: Doses dos herbicidas utilizados no experimento de escoamento superficial de herbicidas em resposta a níveis e períodos de precipitação. Capão do Leão, RS, 2012.

Herbicida	Dose do herbicida	
	($\mu\text{g i.a. unidade experimental}^{-1}$)	(g i.a. ha^{-1})
Bispyribac-sodiun	12,56	100
Clomazone	135,71	1.080
Imazethapyr	28,27	225
Imazapic	18,66	148,5
Imazapyr	27,70	220,5
Penoxsulam	62,83	500
Propanil	271,43	2.160

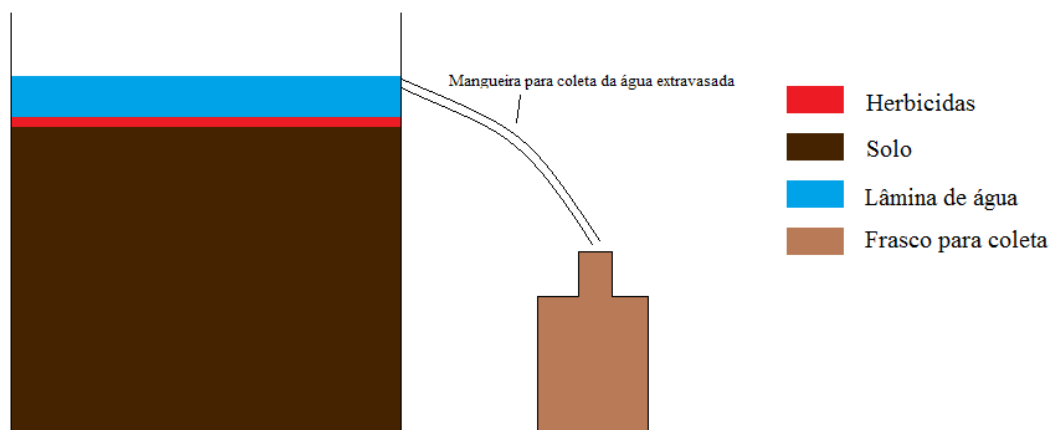


Figura 8: Ilustração esquemática das unidades experimentais utilizadas no experimento de escoamento superficial de herbicidas em função da época e intensidade de precipitações. Capão do Leão, 2012.

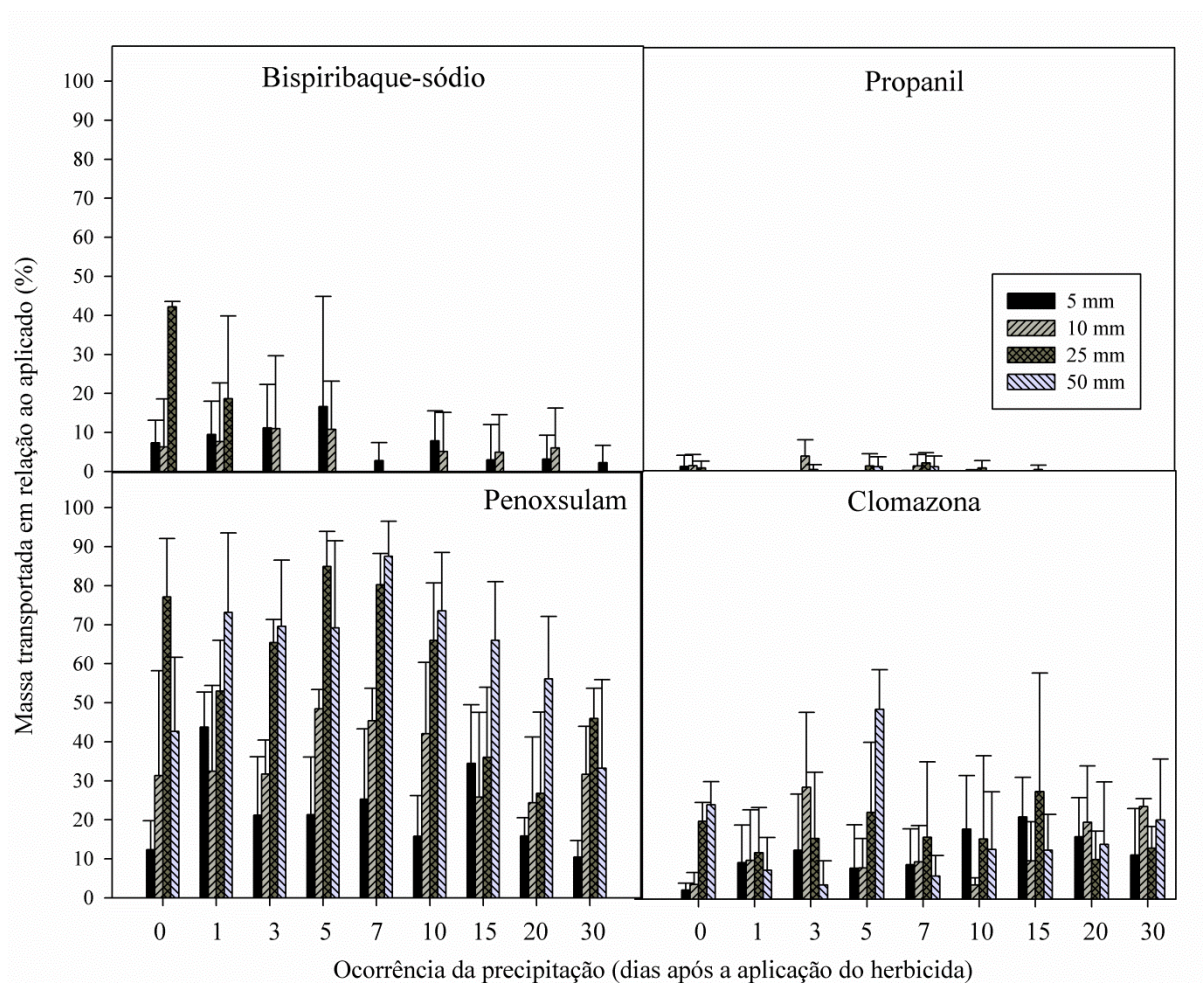


Figura 9: Percentagem da massa transportada dos herbicidas bispyribac-sodiun, propanil, penoxsulam e clomazone em relação ao aplicado em resposta a diferentes volumes de precipitação e suas épocas de ocorrência. Capão do Leão, RS, 2012.

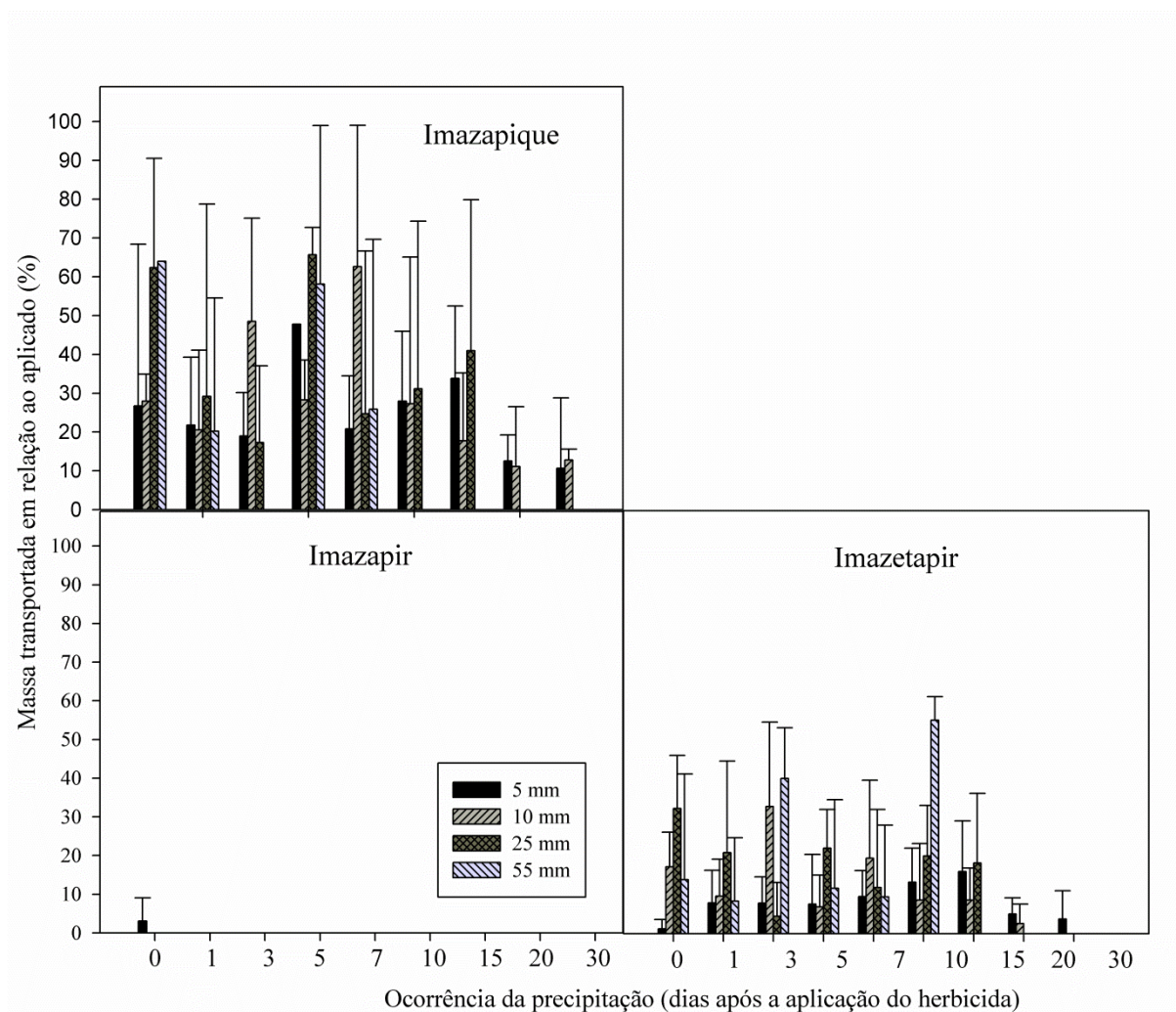


Figura 10: Percentagem da massa transportada dos herbicidas imazethapyr, imazapic e imazapyr em relação ao aplicado em resposta a diferentes volumes de precipitação e suas épocas de ocorrência. Capão do Leão, RS, 2012.

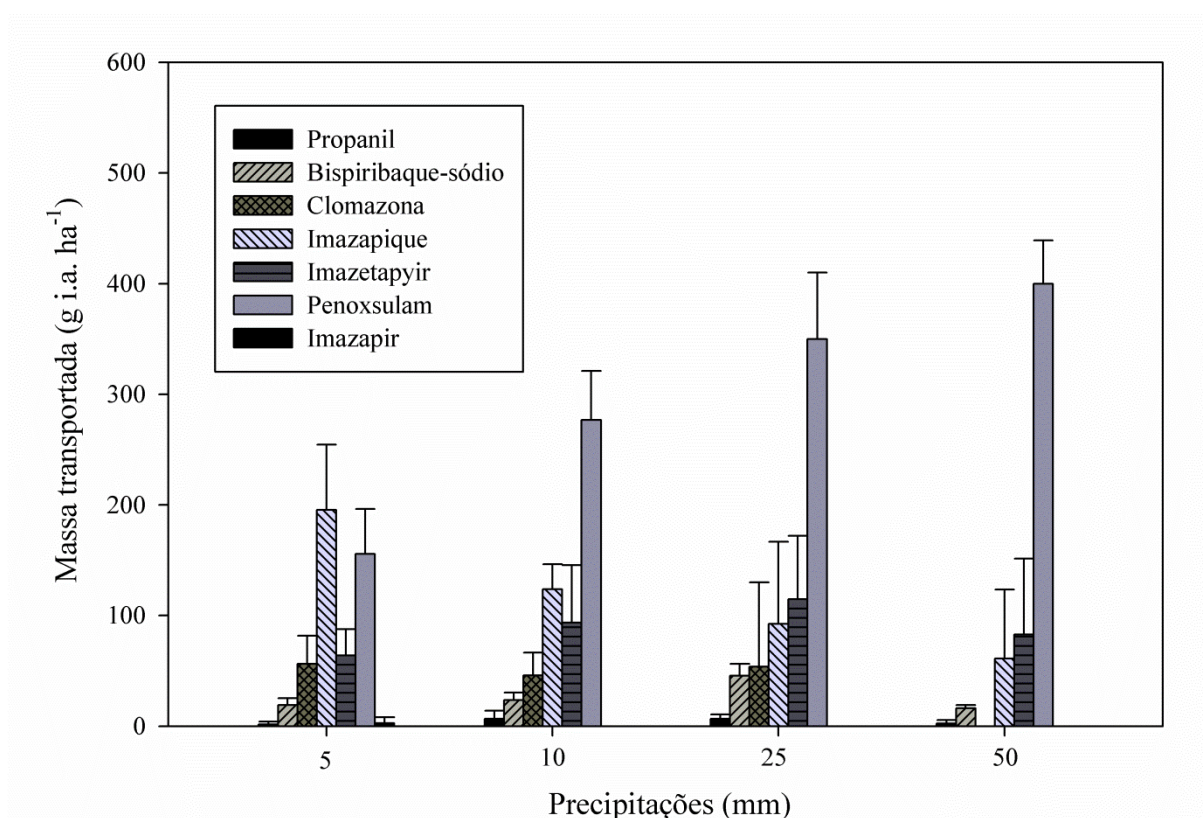


Figura 11: Estimativa da massa acumulada de herbicidas transportada em um hectare em resposta a diferentes volumes de precipitação simulada em potes com solo de área de cultivo de arroz irrigado sob lâmina de água. Capão do Leão, RS, 2012.

4. Artigo III – Degradation of imidazolinones in paddy soils in response to temperature and soil moisture.¹

Angela Da Cas Bundt², Luis Antonio de Avila³, Igor Menine Pacheco⁴, Dirceu Agostinetto³,
Rodrigo Pestana⁴

ABSTRACT: Imidazolinone herbicides are known to have high soil persistence. These herbicides have low degradation in lowland soil conditions due to the herbicide characteristics and management used in irrigated rice. Analysis of the factors responsible for the low degradation of these herbicides can help understanding the dynamics of these molecules and serve as a tool to develop techniques to solve this issue. The objective of this paper was to verify and understand the effects of temperature and soil moisture on the degradation of imidazolinone herbicides. Two experiments in laboratory conditions were conducted. The first one tested the effects of different temperatures and soil moisture on imidazolinone degradation, by bioassay. The second experiment evaluated the degradation of such herbicides in different soil moisture conditions through technical respirometry. With these results, it was possible to conclude that there was a close relation between temperature and soil moisture on degradation of imidazolinone herbicides. Imazethapyr presents anaerobic degradation in

¹ Manuscrito formatado segundo normas da revista Journal of Pesticide Science;

² Eng. Agr. Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Bolsista CAPES;

³ Eng. Agr. Ph.D., Prof. Adjunto, Departamento de Fitossanidade (DFS) da UFPel. Bolsista Produtividade em Pesquisa, CNPq – Autor para correspondência – laavilabr@gmail.com

⁴ Acadêmico do curso de Agronomia da UFPel.

warm and high temperatures, and soil hypoxia at high temperatures. Imazapyr is degraded only at high temperatures and imazapic has limited degradation in both conditions tested. Imazamox and imazametabenz have low degradation rate in soil under both flooded and at field capacity.

Key words: Rice, herbicide, residual effect, environmental contamination.

INTRODUCTION

During application of herbicides on a crop, part of the chemical mass does not reach the biological target, reaching the soil as their main destination. Upon reaching this compartment, herbicides undergo a series of processes that culminate to degradation and/or transport to the environment. Herbicides contamination potential and the duration of efficacy are determined primarily by the persistence of their biologically active residues and, consequently, their bioavailability (Silva & Melo, 2004). Fast dissipation of herbicides reduces the potential damage to the environment, but can also reduce their efficiency in weed control, resulting in economic losses for the farmers.

Clearfield[®] rice production system consists in association of tolerant rice cultivars and formulated mixtures of herbicides belonging to the imidazolinone chemical group. The herbicides Only[®] (imazethapyr and imazapic, 75 and 25 g ai L⁻¹, respectively) and Kifix[®] (imazapyr and imazapic, 525 + 125 g ai kg⁻¹, respectively) were registered in Brazil to be used with Clearfield rice cultivars and hybrids. This system is very efficient for controlling red rice, the most troublesome weed in rice. However, misuse of this technology and characteristics of the soils cultivated with rice cause several problems that can limit their longevity. Among these, persistence of herbicides in soil and environmental contamination are the most important ones.

Imidazolinones herbicides have long half-life (Loux & Reese, 1993), low soil adsorption coefficient and high water solubility (Senseman et al. 2007). The combination of these characteristics makes these herbicides very mobile in the soil, reducing its further dissipation into the environment. If the herbicides are not efficiently degraded, they can contaminate surface and ground water, and persist in the soil, causing damage to crops used in succession and/or rotation to Clearfield® Rice.

There are many studies reporting that the imidazolinones persist in soil causing problems to both non-tolerant rice and other crops. This happens because herbicides of this chemical group can cause injury in rice 540 days after application (Pinto et al., 2009a). The formulated mixture of imazethapyr and imazapic is toxic to tolerant rice, which, depending on the rate, may affect rice grain yield (Ball et al., 2003; Villa et al., 2006). Also, damage to non-tolerant rice has been reported by many researchers (Ball et al., 2003; Villa et al., 2006, Kraemer et al., 2009), as well as damage to ryegrass and sorghum (Pinto et al. 2009a, b).

These results are due to inefficient degradation of these herbicides in paddy soil conditions and misuse of the Clearfield® technology. It is presumed that this technology should be used as a tool for red rice control in crop rotation; however, due to high levels of yield and easy weed control with only one herbicide, rice farmers end up using it in consecutive years, which intensifies the persistence of these chemicals. However, the low rate of degradation of these herbicides in soil is still the main problem related to persistence.

The main forms of imidazolinones degradation are microbial degradation (Loux et al., 1989; Flint & Witt, 1997) and photolysis (Mangels, 1991; Curran et al. 1992, Avila et al. 2005). Hydrolysis is also observed, but at negligible levels (Curran et al., 1992; Quivet et al., 2004, 2006). Dissipation by photolysis in water may be considered an important degradation. However, in the soil, photolysis rates are much slower, due to low light penetration in the soil profile (Frank et al. 2002).

It is also known, that several factors affect the population of microorganisms capable of degrading imidazolinones in soil. In this context, it is correct to highlight the temperature (Basham & Lavy, 1987; Baughman & Shaw, 1996; Flint & Witt, 1997; Jourdan et al., 1998) and soil moisture. Considering soil moisture, biodegradation is variable from one imidazolinone to another. Results found in literature show that degradation occurs under aerobic conditions for imazametabenz, imazamox, imazapic and imazethapyr. As for imazapyr, degradation occurs both aerobically and anaerobically (Senseman et al., 2007).

Thus, understanding the factors that affect the degradation of imidazolinone becomes important for understanding its persistence in paddy soils. Minimizing the problem of persistence of these herbicides in paddy soil can extend the longevity of Clearfield® System, providing an additional tool for the control of red rice, the main limitation to rice yield. The hypothesis of this study was that the imidazolinone are more efficiently degraded in soil moisture near field capacity and at high temperatures. Therefore, this paper aimed to verify and understand the effects of temperature and soil moisture on degradation of imidazolinone herbicides.

MATERIAL AND METHODS

Two experiments were conducted in a laboratory at Universidade Federal of Pelotas, in 2012. The objective of experiment 1 was to evaluate the degradation of three imidazolinone herbicides (imazethapyr, imazapic and imazapyr) in response to different temperatures and soil moisture conditions; while the second one aimed degradation of imazethapyr, imazapic, imazapyr, imazamox and imazametabenz under two soil moistures, and soil at field capacity and flooded.

Experiment 1 was divided into two stages, both conducted in growth chambers. The experimental design was completely randomized in a factorial arrangement with three

replications. Factor A consisted of different temperatures (15, 25, 35 °C); factor B, soil moisture content (soil at field capacity and flooded); and factor C were the herbicides (imazethapyr, imazapic and imazapyr and an untreated check).

The experimental units consisted of plastic pots (700-mL capacity). Soil was collected from a layer of 2 cm of a soil classified as Tipic Albaqualf, which was sieved and packed in plastic pots. The amount of water to be added daily for keeping water tension in the soil was obtained by weighting the pots every day.

Herbicides were applied on the experimental units with micropipettes, 24 hours before the beginning of the experiment, in order to ensure that the sorption equilibrium would be reached. The dose of each herbicide used was equivalent to 100 g ai ha⁻¹ and calculated based on soil volume. An herbicide-water solution was prepared and an aliquot was added in each experimental unit. After that, pots were placed in growth chambers, with fixed temperature (according to Factor A) and control photoperiod of 12 hours light/dark. This first stage of the experiment was conducted for 150 days. Daily weightings were carried on with the purpose of maintaining control of water tension.

The second stage of the experiment was performed in a growth chamber, where we conducted a bioassay using the non-tolerant rice IRGA 417 as an indicator plant. Six rice seeds were deposited in each pot, whereas after emergence plants were thinned for uniform population of three plants per pot. We performed fertilization corresponding to 350 kg ha⁻¹ (5-20-20 – N-P₂O₅-K₂O). Nitrogen fertilization corresponding to 50 kg ha⁻¹ applied as urea ((NH₂)₂CO) in the vegetative stage V3-V4 (Counce et al., 2000). Irrigations were performed daily, to maintain the soil at field capacity, and after application of nitrogen fertilization, the soil was flooded.

The variables analyzed in the bioassay were: herbicide injury to rice plants at 7, 14, 21 and 28 DAE (days after emergence), with percentage values from 0 to 100 for no

symptoms of injury and plant death, respectively; height of shoots (cm) of plants at 14 and 28 DAE, and dry weight (grams) of plants at 28 DAE. Height determination was performed using a graduated rule. For determining the dry weight, the shoots of rice plants were cut at soil level and subjected to drying in oven with forced air circulation at 60 °C, until constant mass, when it was weighed.

Experiment 2 was conducted in the laboratory, in a completely randomized design with three replications. We used a factorial arrangement, where Factor A consisted of soil moisture (field capacity and flooded); and factor B consisted of herbicides: imazethapyr, imazapyr, imazapic, imazamox and imazametabenz (>99% purity) and an untreated check.

The experimental units were glass pots with metal cap, hermetically closed (Fig. 12). Soil was collected from a layer of 2 cm of a soil classified as Tipic Albaqualf, sieved twice, before room temperature drying using a 2-mm mesh sieve. After, 200 grams of soil were placed in the glass pots and the herbicide treatments were applied using graduated micropipettes. Two pots were incubated without soil (blank) to be used as control. The dose of each herbicide and the application procedures were identical to the ones described for experiment 1.

After equilibration period of sorption herbicide/soil, the glass pots were fitted with CO₂ captures apparatus, comprising a plastic vial with (25 mL) containing 20 mL of sodium hydroxide (NaOH) 0.25 M. Pots were closed and incubated at room temperature in the lab (20-25 °C). During 90 days, every 7 days, they were opened and add 1 mL of barium chloride (BaCl₂) 1 M at NaOH solution. After this, they were titrated with hydrochloric acid (HCl) 0.5 M using phenolphthalein as indicator. This procedure consists of the technique called respirometry, widely used to determine biodegradation of herbicide mixed with soil by the action of microorganisms, and corresponds to the following reactions:





First, there is the capture of CO_2 released from the soil by NaOH (equation 1). Because it is a reversible reaction, from the time that the glass is opened, CO_2 reacts with the NaOH and tends to be released to the environment, which is prevented by the addition of BaCl_2 (equation 2). From titration with HCl it is possible to obtain, indirectly, the amount of CO_2 released, through the reaction with BaCO_3 (equation 3).

A solution of 0.5 M HCl was standardized with TRIS, according to the methodology described by Tedesco et al. (1995). Production of C- CO_2 was expressed in mg kg^{-1} of dry soil and quantified by the Stotzky (1965) formula (equation 4):

$$\text{C-CO}_2 (\text{mg kg}^{-1} \text{ of soil}) = (\text{B-T}) \times \text{eq} \times \text{M} \times 10 \quad (4)$$

where **B** is the volume (mL) of the HCl solution to titrate the sample blank (glass without soil), **T** is the volume (mL) of the HCl solution to titrate the treatments; **eq** is the C equivalent gram, which is 6; **M** is the molarity of standardized solution of HCl ; and **10** is the factor for conversion to kg of soil.

Data obtained in these studies were analyzed for compliance with the assumptions of the mathematical model and then subjected to procedures for analysis of variance (ANOVA $p \leq 0.05$). The comparison of means was performed by Tukey and t tests ($p \leq 0.05$) on the experiment 1 and for the polynomial regression (sigmoid equation) was used with two parameters for the experiment 2.

RESULTS AND DISCUSSION

There was a significant difference (ANOVA, F, $p \leq 0.05$) among treatments tested for all assessments in both experiments. Among the herbicides evaluated in experiment 1, we found that degradation of imazethapyr was higher at 35 °C, occurring in both soil moisture

conditions. However, at 25 °C, herbicide degradation was more pronounced only in flooded soil, while at 15 °C, dissipation of the herbicide was not observed, which proved it as toxic to the test plants in both conditions of soil moisture (Tables 4 and 5).

Bioassay data also show that the temperature that caused greater degradation of imazapyr was 35 °C, which was observed only in flooded condition. For the other conditions of soil moisture and temperature, there was no dissipation of the herbicide. Imazapic was not effectively degraded under any of the conditions tested; both in temperature and water content (Tables 4 and 5).

These data contrast with the results from literature, especially the ones related to soil moisture. It is known that soil moisture has direct influence on several factors related to herbicide fate, including losses through runoff and leaching; biotic and abiotic (Gavrilescu, 2005) degradation; as well as herbicide bioavailability. At the same time, it favors adsorption, acting as a mean of diffusing herbicide molecules to adsorbent surfaces (Xing & Pignatello, 1996; Ehlers & Loibner, 2006). It also favors desorption, due to the greater dilution effect of these herbicides in water (Avila et al., 2005).

Herbicide imazethapyr has microbial degradation as the main form of dissipation in soil (Loux et al., 1989; Flint & Witt, 1997). However, even occurring at low rates, photolysis in water should also be considered (Curran et al., 1992; Avila et al., 2006). According to Shaner & O'Connor (1991), degradation of imazethapyr occurs only under aerobic conditions, but the results of this experiment show that there is degradation under anaerobic conditions of the soil as well, which demystifies degradation of imazethapyr in lowland as limited due to poor drainage of areas during winter. In this case, other factors must be considered to explain the dissipation of this herbicide in floodplain conditions.

Another important factor is that the degradation of the herbicide imazethapyr is influenced by soil temperature. It was know that temperature influences the soil microbial

activity and herbicide adsorption at soil particles (Harper, 1994). High temperatures promote increased soil microbial activity, so degradation is expected to be favored under conditions of higher temperatures, whereas in adsorption, soil temperature exerts contradictory effect. Generally, the amount of adsorbed herbicides decreases with increasing temperature (Cheung & Biggar, 1973; Fusi et al., 1993). The opposite happens with the imidazolinones herbicides, where the increase of temperature promotes increase of imazapyr adsorption, being an endothermic process (Wang & Weiping, 1999, Jenkins et al., 2000).

Therefore, the combination of environmental conditions is the main responsible factor for degradation of these herbicides. The statements above may help explain their high residual effect under conditions of irrigated rice. Low temperatures during winter and sowing rice, even increasing its desorption, may result in low degradation of these herbicides in soil. Another factor that must be considered is that in mild temperatures (25 °C) imazethapyr degradation occurs in anaerobic conditions. Thus, due to the fact that the rice is maintained without water depth during the first 25 days of culture and this is a period when the temperatures generally are mild, the tendency is that it stays adsorbed in soil colloids, limiting its dissipation. From the moment the water irrigation is started on the crop, with the combination of increased temperature and increased availability of herbicide in the soil due to the condition of flooding, a toxic effect is promoted over non-tolerant rice seed in rotation.

Data related to the accumulated production of C-CO₂ of soil treated with herbicides show no statistically significant difference in any of the moisture conditions tested (Figure 13). The highest C-CO₂ production was observed for the treatment control kept at field capacity, showing statistical difference from the other treatments in most weeks of evaluation.

However, although no statistical difference was observed in the treatment control kept in flooding condition, imazethapyr degradation was more pronounced in flooded soil condition, which confirms the results obtained in experiment 1 (Figure 13). It was also

observed, for the treatment with incubated herbicide imazethapyr, a decrease of C-CO₂ production when the soil was kept in a condition of field capacity, showing that inhibiting microbial activity may have occurred in this condition. It was also known that the application of any xenobiotic on the soil can change the structure of a microbial community (Johnsen et al., 2001). This may result in decreased (Wardle & Parkinson, 1990; Macur et al., 2007), increased (Debnath et al., 2002; Moreno et al., 2007) and unaltered soil microbial population (Wardle & Parkinson, 1990; Lupwayi et al., 2007). Thus, imazethapyr herbicide probably was toxic to microorganisms in the soil due to the low C-CO₂ emission observed in soil at field capacity.

Accumulated CO₂ production in the soil treated with imazapyr was similar to the behavior of the soil treated with imazethapyr. We observed a small increase in degradation of the herbicide in the soil in flooded condition; however, these values have no statistical difference of treatment control (Figure 13). Meanwhile, in the bioassay, herbicide degradation was only observed at the temperature of 35 °C, and this difference was more pronounced after the third evaluation of phytotoxicity. This difference, along the evaluations, occurs due to the availability of imidazolinone increase in flooding condition (Avila et al., 2006). In the present experiment, there was flooding at 14 days after test plant emergence, whereas before that, all experimental units were kept in humidity below field capacity, including the treatments that evaluated the degradation of the herbicide in flooding condition.

As for imazethapyr, we noticed a greater degradation of imazapyr in soil in flooded condition. This behavior was expected for this herbicide, because imazapyr is one of the few imidazolinone shown by literature data to have degradation under anaerobic conditions (Senseman et al., 2007). These data refer that the losses of imazapyr herbicide by hydrolysis are not pronounced (Curran et al., 1992; Quivet et al., 2004, 2006), but it shows photolytic degradation in water, with a half-life of around 40 minutes (Quivet et al., 2004, 2006).

However, for photolysis to occur, the herbicide would have to remain dissolved in water on soil surface, a phenomenon that does not occur due to its high leaching capacity. Thus, degradation eventually occurs, almost exclusively, by biological systems such as activity of anaerobic microorganisms in the soil.

Nevertheless, it should be emphasized that anaerobic degradation occurred almost exclusively in high temperature conditions, showing that the population of microorganisms capable of degrading the imazapyr depends on temperature. The herbicide imazaquim, another one that belongs to the imidazolinone chemical group, also had its degradation favored when temperature increased from 20 °C to 40 °C (Wang et al., 2007).

Imazapic was not degraded in any temperatures or soil moisture conditions tested (Table 4 and Figure 13). We know that this herbicide has a high half-life, with values around 120 days, and that its dissipation occurs by aerobic biodegradation (Senseman et al., 2007). Another important factor related to imazapic is their high mobility along the soil profile. According to results obtained in Article 1 of this doctoral work, imazapic leaches to depths of 30-40 cm in the soil. These data are similar to the literature, which shows potential for leaching of imazapic up to 30-45 cm along the soil profile (Senseman et al., 2007). Thus, in the conditions under which the experiment was conducted, which did not consider loss through leaching and runoff, the results of low degradation may have been overestimated. We know that because they are very mobile, imidazolinone can be transported to areas outside the perimeter of the crop. These losses can be considered as a way to decrease the residual effect of these herbicides, but it consists only on a transfer of the problem, since it promotes severe environmental contamination due to accumulation of these active ingredients in others parts of the environment, such as water sources.

These statements may also explain the behavior of CO₂ emissions from soil treated with imazapic (Figure 13). Even though a slight increase in the production of CO₂ from soil treated with imazapic has been observed, it was less than with imazethapyr and imazapic.

Imazametabenz showed similar results to imazapic for the cumulative production of CO₂, leaving no evidences of herbicide degradation in any of the soil moisture conditions tested (Figure 13). Meanwhile, imazamox, as well as imazapyr and imazethapyr, shows a slight increase in CO₂ production in flooded soil condition (Figure 13). Regarding imazametabenz and imazamox, there are no studies about the effects of these herbicides in paddy soil. This happens because they are not registered for use in rice (MAPA, 2012). However, they, as well as other imidazolinones, are considered problematic regarding crop rotation. Imazametabenz intoxication symptoms are observed in potato plants grown in rotation with wheat (Joo et al., 2001), showing a low rate of degradation of the herbicide in the soil. Silva et al. (1995) evaluated the residual effect of imazethapyr and imazamox in rotation soybean/corn/sorghum, and concluded that imazamox has low residual effect when compared to imazethapyr; while in rotation beans/corn, it had no residual effect, 212 days after application (Silva et al., 1997).

Imazametabenz and imazamox have biodegradation as the main form of dissipation, but may undergo photolysis in water and abiotic hydrolysis under conditions of high pH (Senseman et al., 2007). In literature, data regarding the half-life of imazametabenz are conflicting. While some authors refer moderate herbicide persistence in soil with a half-life ranging from 25 to 36 days (Senseman et al., 2007), others classified high persistence with a half-life of 105-155 days (Allen & Caseley, 1987). Imazamox half-life is lower, ranging from 20 to 30 days (Senseman et al., 2007), considered as a less persistent imidazolinone in soil. Results from literature indicate that imazamox is classified as moderately persistent and has its dissipation performed by aerobic biodegradation (Philip, 1997).

To conclude this work, some factors must be considered. First, the temperature in the second experiment was not reflecting the temperature at which degradation occurs to most of these herbicides. Still, the conditions of irrigated rice crops occur in temperatures often below the one in which the experiment was conducted, resulting in low degradation of the herbicides. Another relevant factor that was not considered was the loss of herbicides, which can serve as a way to decrease the residual effect of these herbicides in the soil. However, as discussed above, the losses of herbicides outside the perimeter of crop are just a way of transferring the problem, as they can cause environmental contamination.

Even so, according to the results of this experiment, many are the factors that should be affecting the biodegradation of imidazolinone in lowland soils. Agricultural practices, as well as characteristics of herbicides, are the main factors responsible for prolonged residual effect in the soil. Low temperature during winter is directly related to soil microbial activity, influencing both aerobic and anaerobic population. Thus, when environmental conditions favor the development of microorganisms and bioavailability of herbicides, imidazolinones degradation tends to increase (Kraemer et al., 2009). But when there is no combination of these factors, such as low soil moisture and low temperature, the worst scenario for degradation is created.

The irrigation management used in irrigated rice promotes leaching of herbicides comprising the formulated mixtures used in the Clearfield® System for deeper areas of the soil profile. Microbial activity is low in these places, which implies less degradation of these herbicides. During the off-season, both soil transpiration/evaporation and water table fluctuations promote the upward movement of these herbicides, either by capillarity or mass flow, respectively. With this movement, the herbicides tend to return to the soil surface and are subject to biodegradation. However, the results in this experiment show that this degradation becomes difficult due to low temperature and moisture conditions of the soil.

Thus, from the moment that no-tolerant rice is implanted, herbicide toxicity occurs, resulting in problems of residual effect in the soil. Therefore, studies related with the factors that interfere in the degradation of imidazolinones are needed, to help explain the residual effect of these molecules.

REFERENCES

- BALL, D.A. et al. Effect of imazamox soil persistence on dryland rotational crops. **Weed Technology**, v.17, n.1, p.161-165, 2003.
- BASHAM, G.W.; LAVY, T.L. Microbial and photolytic dissipation of imazaquim in soil. **Weed Science**, v.35, n.6, p.865-870, 1987.
- BAUGHMAN, T.A.; SHAW, D.R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquim. **Weed Science**, v.44, n.2, p.380-382, 1996.
- COUNCE, P.A. et al. A uniform, objective, and adaptative system for expressing rice development. **Crop Science**, v.40, n.2, p.436-443. 2000.
- CURRAN, W.S. et al. Photolysis of imidazolinone herbicides in aqueous solution and soil. **Weed Sci.**, v. 40, n.1, p.143-148, 1992.
- FLINT, J.L.; WITT, W.W. Microbial degradation of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v.45, n.4, p.586-591, 1997.
- FRANK, M.P. et al. Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, n.9, p.2607-2614, 2002.
- JOURDAN, S.W. et al. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v.46, n.5, p.608-613, 1998.
- KRAEMER, A.F. et al. Persistência dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solo de várzea sob diferentes sistemas de manejo. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.581-588, 2009.

- LOUX, M.M. et al. Adsorption of imazaquim and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbants. **Weed Science**, v.37, n.5, p.712-718, 1989.
- LOUX, M.M.; REESE, K. Effect of soil type and pH on persistence and carryover of imidazolinones herbicides. **Weed Technology**, v.7, n.2, p.452-458, 1993.
- MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil: a review of the literature. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p.191-209.
- PINTO, J.J.O. et al. Atividade residual de (imazethapyr+imazapic) sobre azevém anual (*Lolium multiflorum*), semeado em sucessão ao arroz irrigado, Sistema Clearfield®. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.609-619, 2009a.
- PINTO, J.J.O. et al. Atividade residual de (Imazethapyr+Imazapic) para sorgo granífero (*Sorghum bicolor*) semeado em rotação com o arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.27, n.spe, p.1015-1024, 2009b.
- SENSEMAN, S.A. et al. **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458p.
- SILVA, C.M.M.S.; MELO, I.S. Biodegradação acelerada de agrotóxicos. In: FAY, E.F.; SILVA, C.M.M.S. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 193-220.
- STOTZKY, G. Microbial Respiration. In: BLACK, C. A. (ed.). **Methods in soil analysis**. Madison: SSSA, 1965. p.1550-1572.
- TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p.
- VILLA, S.C.C. et al. Arroz tolerante a imidazolinonas: controle do arroz-vermelho, fluxo gênico e efeito residual do herbicida em culturas sucessoras não-tolerantes. **Planta Daninha**, v.24, n.4, p.761-768. 2006.



Figure 12: Chambers of C-CO₂ capture, used in the experiment of effect of temperature and soil moisture on degradation of imidazolinone herbicides.

Table 4. Herbicide injury (%) observed in non-tolerant rice plants in soil that have been incubated for 150 days under different temperature and soil moisture.

Temp (°C)	Herbicide	Injury (7 days)		Injury (14 days)		Injury (21 days)		Injury (28 days)	
		Flooded soil	Field capacity	Flooded soil	Field capacity	Flooded soil	Field capacity	Flooded soil	Field capacity
15	Imazethapyr	20.0 ¹ Aa ^{ns}	7.5Ba	26.6Aa ^{ns}	10.0Ab	91.6Aa ^{ns}	80.0Aa	95.0Aa ^{ns}	83.3Aa
	Imazapic	23.3 Aa [*]	3.3Bb	38.3Aa ^{ns}	43.3Aa	90.0Aa ^{ns}	88.3Aa	86.6Aa ^{ns}	91.6Aa
	Imazapyr	32.5 Aa ^{ns}	45.0Aa	42.5Aa ^{ns}	63.6Aa	87.5Aa ^{ns}	91.6Aa	95.0Aa ^{ns}	90.0Aa
25	Imazethapyr	10.0Ba ^{ns}	10.0Aa	8.3Ba [*]	60.0Aa	50.0Aa [*]	81.6Aa	30.0Bb [*]	98.3Aa
	Imazapic	37.5Aa ^{ns}	16.6Aab	57.5Aa ^{ns}	21.6Ba	100.0Aa ^{ns}	85.0Aa	100.0Aa ^{ns}	85.0Aa
	Imazapyr	8.33Ba ^{ns}	11.6Ab	16.6Ba ^{ns}	15.0Bc	85.0Aa ^{ns}	95.0Aa	86.6Aa ^{ns}	95.0Aa
35	Imazethapyr	6.66Aa ^{ns}	1.6Ba	6.6Aa ^{ns}	3.3Bb	54.6Aa ^{ns}	25.0Bb	35.0Bb ^{ns}	30.0Bb
	Imazapic	31.6Aa ^{ns}	43.3Aa	43.3Aa ^{ns}	61.6Aa	81.6Aa ^{ns}	95.0Aa	80.0Aa ^{ns}	100.0Aa
	Imazapyr	13.3Aa ^{ns}	20.0 Bb	21.6Aa ^{ns}	45.0Aab	50.0Aa [*]	90.0Aa	32.5Bb [*]	93.3Aa

¹Means followed by the same capital letter in column compare different herbicides at the same temperature and soil moisture, by Tukey test ($p \leq 0.05$); Means followed by the same lowercase letter in column compare different temperatures within each herbicide and soil moisture, by Tukey test ($p \leq 0.05$); Means followed by ^{*} or ^{ns} comparing different soil moisture within each temperature and herbicide, by t test ($p \leq 0.05$).

Table 5: Rice plant height and dry mass reduction (%) when compared to the control in response to different temperatures and soil moistures.

Temp. (°C)	Herbicide	Plant height (14 days)		Plant height (28 days)		Dry weight (28 days)	
		Flooded soil	Field capacity	Flooded soil	Field capacity	Flooded soil	Field capacity
15	Imazethapyr	50.8 ¹ Aa ^{ns}	61.8 Aa	84.9 Aa ^{ns}	78.4 Aab	92.9 Aa ^{ns}	89.3 Aa
	Imazapic	59.0 Aa ^{ns}	65.0 Aa	91.5 Aa ^{ns}	90.5 Aa	95.6 Aa ^{ns}	93.4 Aa
	Imazapyr	#	#	94.1 Aa ^{ns}	89.5 Aa	97.5 Aa ^{ns}	94.8 Aa
25	Imazethapyr	36.4 Aa ^{ns}	71.7 Aa	67.64 Aa ^{ns}	82.1 Aa	81.26 Aa ^{ns}	92.8 Aa
	Imazapic	67.1 Aa ^{ns}	45.2 Aa	100.0 Aa ^{ns}	80.3 Aa	100.0 Aa ^{ns}	86.7 Aa
	Imazapyr	53.0 Aa ^{ns}	51.9 Aa	80.8 Aa ^{ns}	86.2 Aa	91.5 Aa ^{ns}	91.7 Aa
35	Imazethapyr	39.2 Aa ^{ns}	22.3 Aa	58.8 Aa ^{ns}	45.0 Bb	80.4 Aa [*]	43.9 Bb
	Imazapic	54.4 Aa ^{ns}	68.2 Aa	73.0 Aa ^{ns}	100.0 Aa	85.7 Aa ^{ns}	100.0 Aa
	Imazapyr	42.4 Aa ^{ns}	48.4 Aa	70.1 Aa ^{ns}	93.6 Aa	80.7 Aa ^{ns}	89.7 ABa

¹Means followed by the same capital letter in column compare different herbicides at the same temperature and soil moisture, by Tukey test ($p \leq 0.05$);

Means followed by the same lowercase letter in column compare different temperatures within each herbicide and soil moisture, by Tukey test ($p \leq 0.05$);

Means followed by ^{*} or ^{ns} comparing different soil moisture within each temperature and herbicide, by t test ($p \leq 0.05$).

Experimental unit lost.

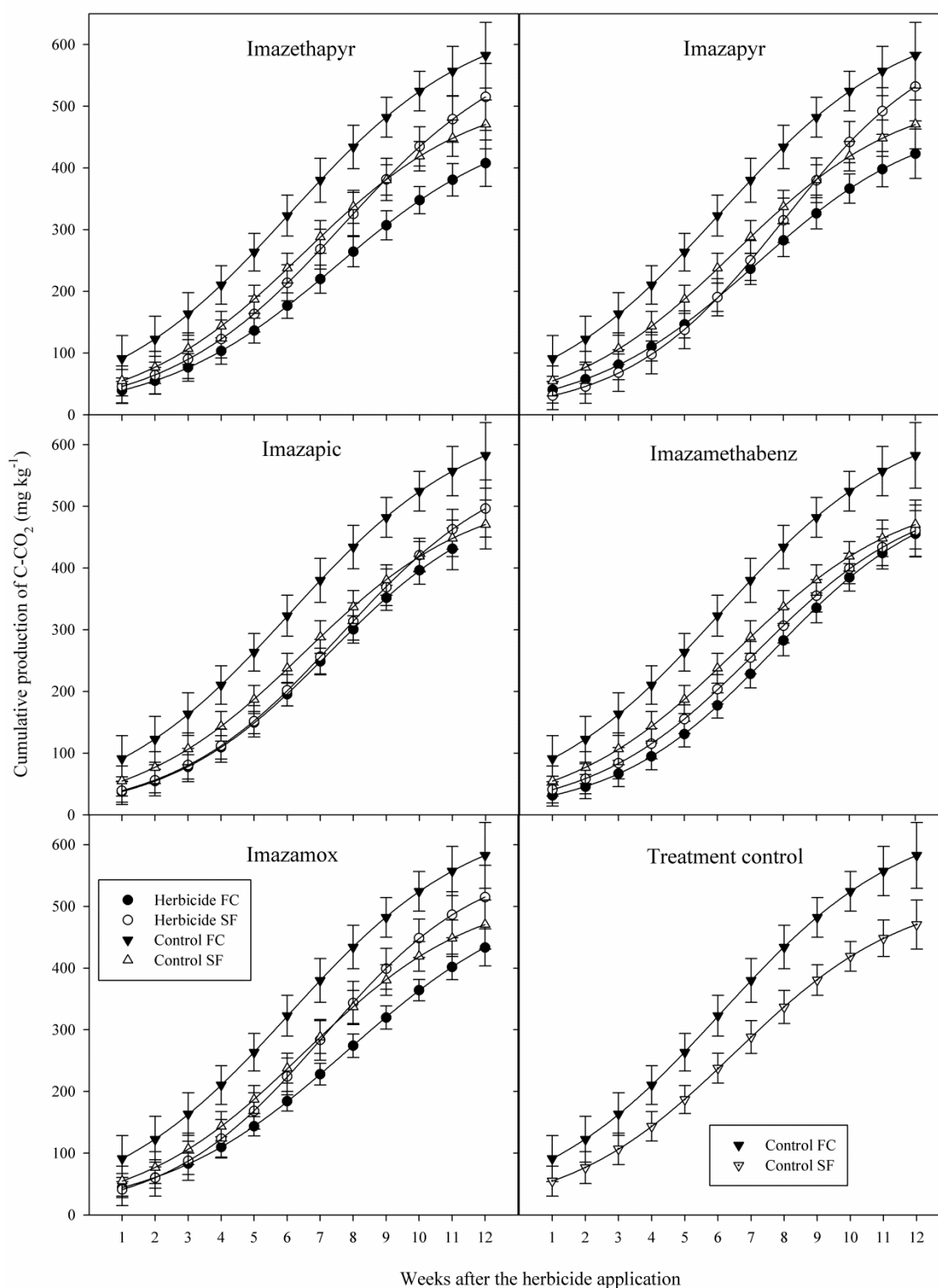


Figure 13: Cumulative production of C-CO₂ incubated during 90 days with different imidazolinones in two moisture conditions. *FC: Field capacity; SF: Soil Flooded.

5. Artigo IV - Imidazolinone degradation in response to application history¹.

Angela Da Cas Bundt², Luis Antonio de Avila², Deborah Pinheiro Dick³,

Andrey Pivetta², Peter Buraue⁴, Dirceu Agostinetto².

Abstract - Accelerated herbicide degradation consists of its faster degradation in areas with previously herbicide treated, due to the adaptation of microbial population to the particular compound. Accelerate degradation can reduce herbicide persistence and reduce its efficacy in soil. This study aimed at investigating if imidazolinone herbicides have enhanced degradation in rice paddy soils. A laboratory experiment was conducted, evaluating the rate of CO₂ emissions from soils with history of herbicide application and without history of herbicide application, incubated with imidazolinone herbicide: imazethapyr, imazapyr, imazapic, imazamethabenz, imazamox, plus an untreated check. The amount of CO₂ released from the soil in the different treatment was measured. As results, we conclude that the prior application of imidazolinone does not stimulate degradation of herbicides from the same chemical group measured by CO₂ emission.

¹ Manuscrito formatado segundo normas da revista PAB – Pesquisa Agropecuária Brasileira;

² Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Fitossanidade, Campus Universitário s/n, CEP 96010-900, Capão do Leão, RS, angelabundt@gmail.com, laavilabr@gmail.com, andreypivetta_dp@hotmail.com, agostinetto@ig.com.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, dpdick@iq.ufrgs.br

⁴ Forschungszentrum Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-4, 52425 Jülich, Germany, p.buraue@fz-juelich.de

Index terms: Residual effect, herbicide, microbial activity, *Oryza sativa*.

Degradação de imidazolinonas em resposta ao histórico de aplicação

Resumo - A degradação acelerada consiste na rápida dissipação de um herbicida, sendo decorrente da adaptação da população microbiana do solo ao composto, o qual pode ser utilizado como fonte de carbono, energia e/ou nutrientes. Diversos herbicidas apresentam sua degradação estimulada quando aplicados em áreas com histórico de aplicação de produtos idênticos e/ou semelhantes. O objetivo desse trabalho foi verificar a degradação de imidazolinonas em solos com e sem histórico de aplicação das misturas formuladas imazethapyr + imazapic e imazapyr + imazapic. Para isso foi realizado um experimento em laboratório onde avaliou-se a taxa de emissão de CO₂ de solos com os diferentes históricos de aplicação de imidazolinonas incubados com imazethapyr, imazapyr, imazapic, imazamethabenz, imazamox mais uma testemunha. Foi utilizada a Técnica da Respirometria para a determinação do CO₂ liberado do solo. Como os resultados obtidos, foi possível concluir que a aplicação prévia de imidazolinonas não estimula a degradação de herbicidas do mesmo grupo químico.

Termos para indexação: Efeito residual, herbicida, atividade microbiana, *Oryza sativa*.

Introduction

After herbicide application, when it reaches the soil surface, its molecules can undergo processes of sorption, degradation and transport from the application site. These processes can affect its efficacy on weeds, its effects on the sprayed crop and in its persistence and carryover to subsequent crops. Biodegradation is the most important kind of degradation of pesticides applied in the soil, and most herbicides have this type of degradation as the main route of dissipation in the environment.

The imidazolinone herbicides are very effective for controlling several weeds. Some of them are used as mixtures formulated in irrigated rice. The formulated mixture of imazethapyr + imazapic (75 + 25 g ai L⁻¹, respectively) and imazapyr + imazapic (525 + 125 g ai kg⁻¹, respectively) are effective tool for weed control in Clearfield™ rice, with emphasis on red rice. However, due to their low adsorption coefficient and limited degradation under anaerobic conditions, these herbicides can be persistent in the environment and can be transported and contaminate water sources.

Herbicide biodegradation in soil depends on the environmental conditions which must be favorable both for the development of microbial population responsible for this degradation and to increase bioavailability of the herbicides in the soil solution. There are several factors that affect the population of degrading microorganisms. In this context, we highlight the temperature (Basham & Lavy, 1987; Baughman & Shaw, 1996; Jourdan et al., 1998) and soil moisture. Both, low and excess of soil moisture can be detrimental to herbicide degradation. The response to soil moisture is variable within the imidazolinone herbicides, the optimum herbicide degradation occurs in aerobic conditions for imazethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr and imazethapyr, but for imazapyr degradation occurs in aerobic and anaerobic conditions (Senseman, 2007).

Usually, differences in degradation time of herbicides occur during the lag phase of development of microorganisms. The lag phase or adaptation phase consists of the time of adjustment of enzyme induction, which occurs within the microorganism, until the beginning of microbial proliferation. The duration of the lag phase may vary according to environmental conditions necessary for the development of degrading microorganism as well as application of the herbicide itself that can select a population of microorganisms capable of such degradation. This adaptation confers competitive advantage, since a certain microbial population is benefited with rapid growth, overlapping the others. With the fast population

increase, there is faster degradation of the herbicide. This kind of microbial degradation is called adaptive action of microbes or accelerated degradation of herbicides.

Accelerated degradation of herbicides is the adaptation of soil microbial population to a chemical compound, which may be used as carbon source of energy and/or nutrients (Arbeli & Fuentes, 2007; Popov et al., 2005). Repeated application of the same herbicide or a structurally similar molecule is the main responsible for the adaptation of the microorganisms to degradation of a given compound.

Several authors report enhanced herbicide degradation of some herbicides. Accelerated degradation of atrazine has been widely studied and shown satisfactory results in increasing degradation (Abdelhafid et al., 2000; Krutz et al., 2008; Martinazzo et al., 2010; Omotayo et al., 2011). Mineralization of diuron was higher in soils with a history of herbicide application compared to the ones without any prior applications (Dellamatrice & Monteiro, 2004). Microorganisms isolated from soils that received sequential applications of certain pesticides have higher rates of degradation when compared to the ones of untreated soils (Abdelhafid et al., 2000).

Still regarding imidazolinone and their use in paddy rice fields, the sequential application of such herbicides may favor its degradation. The formulated mixture of imazethapyr and imazapic was the first to obtain registration with the Brazilian Agency (MAPA) for application in the Clearfiled™ rice, so there may be adaptation of microbial populations to degrade the mixture formulated by imazapyr + imazapic or other imidazolinone herbicide. The hypothesis of this study is that soils with a history of imidazolinone herbicide application have higher herbicide degradation. Therefore, this study aimed at investigating if imidazolinone herbicides have enhanced degradation in rice paddy soils.

Material and Methods

An experiment was conducted in January 2012 in laboratory conditions. The experiment was conducted in a completely randomized block design in a factorial arrangement with four replications. Factor A consisted of soils with and without history of application of imazethapyr + imazapic ($75 + 25 \text{ g a.i. L}^{-1}$) and imazapyr + imazapic ($525 + 175 \text{ g a.i. L}^{-1}$) and factor B was composed of imazethapyr, imazapic, imazapyr, imazamox, imazamethabenz (99% purity) herbicides, plus a control (no herbicide application).

The soils used in the experiment were collected from a 2 cm layer of the A horizon of a soil classified as Typic Albaqualf, at the Palma Agricultural Center (CAP/UFPel), located in Capão do Leão, RS, Brazil. These soils were collected from areas with history of two years of applying those herbicides, while the control was collected from an area that had never received imidazolinone herbicides.

The experimental units were glass pots hermetically closed by a metal cap (Figure 1). The soil for each treatment was sieved and dried at room temperature resieved using a 2-mm mesh sieve. In each pot it was added 700 grams of soil and treatment corresponding to the factor B was applied with pipettes. Two pots were incubated without soil (blank) to be used as control. The herbicide rate was equivalent to 100 g ai ha^{-1} calculated by volume of soil. Thereafter, it was prepared a herbicide solution and removed the volume containing the active ingredient to be used in each replicate. This procedure was carried on 24 hours before the begging of the experiment, in order to ensure herbicide-soil sorption equilibrium.

After the equilibration period, the glass pots were fitted with CO_2 captures apparatus, comprising a plastic pot (25 mL) containing 20 mL of sodium hydroxide (NaOH) 0.25 M. The pots were closed and incubated at room temperature in the lab (20-25 °C). During 90 days. Every 7 days, the pots were opened a 1 mm of barium chloride (BaCl_2) 1 M was added in the CO_2 solution trap. Titrated was performed with hydrochloric acid (HCl) 0.5 M using

phenolphthalein as indicator. This procedure consists in the Technical respirometry, widely used to determine biodegradation of herbicide in soil, and corresponds to the following reactions:



The first process, is the trapping of CO_2 by NaOH (equation 1). Because it is a reversible reaction, from the time that the glass pot is opened, CO_2 reacts with the NaOH and tends to be released to the environment; to avoid the reverseability, it is BaCl_2 (equation 2). The titration with HCl, it is estimated the amount of CO_2 in the sample, through the reaction with BaCO_3 (equation 3).

A solution of 0.5 M HCl was standardized with tris according to the methodology described by Tedesco et al., (1995). The production of C- CO_2 was expressed in mg kg^{-1} of dry soil and quantified using the methodology described by Stotzky (1965) according to the equation:

$$\text{C-CO}_2 (\text{mg kg}^{-1} \text{ of soil}) = (\text{B-T}) \times \text{eq} \times \text{M} \times 10 \quad (4)$$

where B is the volume (mL) of the HCl solution to titrate the blank sample (glass pot without soil), T is the volume (mL) of the HCl solution to titrate the treatments; eq is the C equivalent gram, which is 6; M is the molarity of standardized solution of HCl; and 10 is the factor for conversion to kg of soil.

Data obtained in these studies were analyzed for compliance with the assumptions of the mathematical model and then subjected to procedures for analysis of variance ($P \leq 0.05$). Means were separated by Tukey test ($p \leq 0.05$) and polynomial regression sigmoid equation was used with two parameters for the experiment 2.

Results and Discussion

There was a statistically significant difference ($p \leq 0.05$) among treatments with herbicide application history. Based on the analysis of the cumulative rate of CO₂ emission, no difference was observed between herbicides in soil without history of imidazolinone, demonstrating the low rate of herbicide degradation in paddy soil, even without adapted microbial population (Figure 2). For the soil with previous application of imazethapyr + imazapic, no difference was observed between herbicides and the control, since there were no evidence accelerated degradation at 90 days after herbicide application. However, imazapic and imazamethabenz showed statistically significant differences from imazethapyr and imazapyr, implying greater potential for degradation of the first ones in soil with application history of imazethapyr + imazapic. Meanwhile, for the soil with a history of applying of imazapyr + imazapic, we verified statistical difference between imazapyr and imazamethabenz, demonstrating decreased degradation both herbicides. Other herbicides showed no statistical difference from the control treatment.

Although the prior application of herbicides can promote the rapid degradation of these in the soil, it can cause inhibition of some populations of microorganisms (Vischetti et al., 2002). The application of any xenobiotic in the soil can change the structure of a microbial community (Johnsen et al., 2001) and the magnitude of this influence depends both on application of soil properties as well as on specific characteristics of the microorganisms and the product applied (Vischetti et al., 2002, Yang et al., 2007). Microbial population may decrease (Macur et al., 2007), increase (Moreno et al., 2007) or even stay unaltered (Lupwayi et al., 2007) in response to application of an herbicide.

Herbicides can affect microorganisms reducing their number, biochemical activity and/or changing the structure of the microbial community. This alteration of the microbial flora of the soil becomes important in relation to herbicide degrading microorganisms, since it

may cause serious problems, either by reducing the control of weeds, by reducing the residual effect; or because of the high time of persistence in the environment, damaging crops sown in succession/rotation and causing environmental contamination.

Once there was no statistical difference between the soils with different application history and the control treatment, this treatment was considered only as a curve in all other treatments, for purposes of comparison (Figure 3). Among the herbicides tested, imazamox was the only one that differed from the control, showing greater degradation in the soil without history of application of imidazolinone at eight week after treatment (Figure 3). This behavior is due to the low half-life of this herbicide, which is 20 to 30 days (Senseman et al., 2007), being considered the least persistent imidazolinone. Results from literature indicate that imazamox is classified as moderately persistent and has its dissipation performed through aerobic biodegradation (Philip, 1997). The products of this degradation do not have herbicide activity and present little mobility in soil, which is considered beneficial when it comes to issues of environmental contamination and residual effect of the herbicide in the soil (Mangels, 1991).

However, the same herbicide had limited degradation in soils with history of imazethapyr + imazapic and imazapyr + imazapic. For both soils, there is statistical difference between them and the one without application history. It was observed that in the soil with a history of application of imazethapyr + imazapic, the cumulative CO₂ production was very similar to the control, showing no degradation of the herbicide in this condition. Yet when we evaluated the CO₂ production in soil with a history of imazapyr + imazapic, there was a statistical difference from the fifth week after application of the herbicide, demonstrating that a reduction of microbial population of the soil was due to the association with imazamox.

For the herbicide imazamethabenz, there was a statistically significant difference in the cumulative production of CO₂ between soils with different historical application (Figure

3). As for imazamox, historical imazapyr + imazapic provided lower production of CO₂, showing not only the inhibition of degradation of imazamethabenz as well as decreased soil microbial activity. There was no evidence of degradation of imazamethabenz in the soil without history of application, showing that this herbicide has low dissipation in conditions of lowland soil.

The main form of imazamethabenz degradation is biologically, but it may undergo photolysis in water and abiotic hydrolysis under conditions of high pH (Senseman et al., 2007). Literature data regarding half-life of imazamethabenz are conflicting. While some authors refer moderate herbicide persistence in soil with a half-life ranging from 25 to 36 days (Senseman et al., 2007), others classified high persistence with a half-life of 105-155 days (Allen & Caseley, 1987). Symptoms imazamethabenz injury were observed in potato plants grown in rotation with wheat (Joo et al., 2001), showing that this herbicide has low rate of degradation in the soil.

Although it does not differ statistically from the control, we observed a slight increase in imazamethabenz degradation in soil with a history of application of imazethapyr + imazapic (Figure 3). Such behavior shows that pretreatment with imazethapyr + imazapic promotes increased imazamethabenz degradation, which is evident in the statistical difference occurred between soils without application history and treated with that formulated mixture. This phenomenon is known as cross degradation and consists in the compound degradation due to prior application of other structurally related molecule (Silva & Melo, 2004). This phenomenon has been reported for phenoxioxiacetates, thiocarbamates and methylcarbamates. Chevillet-Morel et al. (1996) observed that application of N-methylcarbamates caused accelerated biodegradation of carbofuran and other N-methylcarbamates in subsequent applications.

Imazapic showed to be very similar to imazamethabenz in all tested soils (Figure 3). Although there was no statistical difference from the control, we also observed slight increase in degradation of imazapic in soil treated with the herbicide imazethapyr + imazapic. For this case, there may have been accelerated degradation and cross-molecular similarity due to the herbicides involved. Due to the fact that imazethapyr + imazapic is composed of formulated mixture of imazapic and imazethapyr, imazapic can influence its own degradation, featuring enhanced degradation, but also may have influenced imazethapyr, consisting of cross-degradation.

Imazapic, as well as other imidazolinones, have biodegradation as the main way of dissipation (Senseman et al., 2007), with half-life in soil ranging from 90 to 120 days (Grynes et al., 1995). Being very mobile in the soil profile, such herbicide deserves attention on issues of contamination of water sources and persistence in the soil profile (Silva et al., 2011).

The soils without application history and with historical of imazapyr + imazapic did not increase the degradation of both imazapic and imazapyr herbicides. Again, the inhibitory effect of herbicide imazapyr + imazapic on soil microbial activity, where cumulative production of CO₂ was found to be inferior to the control, i.e., no history of application and without incubation with herbicides should be noted.

Imazethapyr and imazapyr herbicides did not show accelerated degradation in any soils tested (Figure 3). The cumulative production of CO₂ incubated in treatments with herbicides presented no statistically significant difference from the control in any of application history, except for imazapyr, which showed lower CO₂ production in soil treated with imazapyr + imazapic from the ninth week of evaluation.

Both formulated mixtures, although not statistically different from the control treatment, resulted in decreased microbial activity in soil incubated with imazapyr (Figure 3). It is important to note that, even composing the formulated mixture imazapyr + imazapic, the

imazapyr herbicide did not have its accelerated degradation in soil, i.e., previous applications of this herbicide does not promote selection of microorganisms able to degrade it.

The imazapyr herbicide, like the other imidazolinone, is considered persistent in soil, with half-life ranging from 25 to 142 days (Senseman et al., 2007). Even being dissipated by photolysis (Quivet et al., 2004), its main route of degradation is biodegradation. Imazapyr degradation was 2.3 to 4.4 times slower in sterile soil, compared to the soil under natural conditions (Wang et al., 2005). This affirmation makes the importance of soil microbial population in the dissipation of the herbicide clear. In the moment that the inhibition occurs, the rate of degradation becomes almost completely inhibited.

The imazethapyr herbicide is dissipated almost exclusively by biodegradation. Photolysis occurs in water, however, in soil it is only observed in the first mm, due to low incidence of light along the soil profile. The cumulative production of CO₂ in the different soils incubated with imazethapyr was similar, showing no statistically significant difference between them (Figure 3). Thus, even though there was no inhibition of degradation in either case, the low rate of dissipation of this herbicide in paddy soil condition is evident, demonstrating its high residual effect on soil.

Several papers report the low soil degradation of imidazolinone, culminating in the residual effect on crops grown in succession and/or rotation with rice (Ball et al., 2003; Villa et al., 2006; Pinto et al. 2009). However, there are few studies that explain the main responsible factors for the low dissipation of these herbicides. The main explanation for this behavior is probably due to combination of different events that occur in the soil. Because of the high transport potential of these herbicides in soil profile, during the rice growth, leaching to areas of low microbial activity occurs. In the offseason, because of the oscillations of the water table, herbicides tend to be transported upwards, either by groundwater or by the evapotranspiration of plants. Thus, standing on the ground surface, these herbicides tend to

cause damage to crops planted in rotation rice. Another factor that may be influencing the persistence of these herbicides is the inherent characteristics of the lowland soil. Since it is a totally different from upland soil environment, little is known about the reactions that occur in this type of soil, and if some limitation exists, excluding soil moisture, it can be directly contributing to this low dissipation.

The results of this study indicate that accelerated degradation does not occur. Moreover, we highlight the herbicides that comprise the formulated mixtures used in flooded rice, which, with exception of imazapic, showed a decrease in soil microbial activity, regardless incubation. However, the presence of residual effect from one year to another shows that accumulation of these molecules in the soil probably should be occurring, since the degradation in soils with a history of application is not favored.

However, more research should be conducted about decontamination of soils contaminated with these herbicides. The identification of degrading microorganisms may be an efficient tool for transferring degradation potential. According to some authors, microorganisms can be easily transported across the planet because of their small size, large population and ability to form stable structures spores (Finlay, 2002). Often, the incorporation of small amounts of soil pre-conditioning is sufficient to induce accelerated degradation (Hole et al., 2001). Some microorganisms capable of degrading imidazolinones are known. Ding et al. (2008) isolated *Alcaligenes* sp. (Strain BH-1), which are capable of degrading more than 90% of imazethapyr in 72 hours. Meanwhile, Wang et al. (2007) found that *Arthrobacter crystallopoietes* (strain WWX-1) is capable of using the herbicide imazaquim as carbon source for growth. Huang et al. (2009) identified imazethapyr degrading microorganisms (*Pseudomonas* sp.) and held enriching soil treated with various imidazolinone, verifying the ability of these microorganisms to degrade not only imazethapyr

but also other herbicides belonging to the same chemical group, i.e., demonstrating the accelerated and cross degradation.

However, some limitations in laboratory studies can be identified for this type of experiment. According to Alves et al. (1998), *in vitro* studies have the advantage of exposing the most of the microorganism to the action of the pesticide, which does not occur under field conditions, where several factors serve as obstacles to such exposure. Thus, the non-toxicity of a product to the microorganism in laboratory confirms its selectivity in field. However, the high toxicity of a compound *in vitro* is not always indicative of its high toxicity in the field, but of a possibility of occurrence of such damage.

Another very important factor which is carefully monitored in laboratory experiments is the temperature. We know that temperature has direct influence in the degradation of imidazolinone (Basham & Lavy, 1987; Baughman & Shaw, 1996; Jourdan, et al., 1998). According to the previous article of this thesis, the ideal temperature for degradation of imazethapyr and imazapyr is 35 °C. Thus, under conditions in which the experiment of this article was conducted, soil at field capacity and mild temperature (20-25 °C), it is possible that the microbial population, in all conditions of application history, has not found satisfactory environmental conditions for growth and development, which can be a reason for low degradation of the herbicides.

Conclusions

There was no accelerated degradation of imidazolinone herbicides when incubated in soil with two years of application history of the formulated mixture of imazethapyr + imazapic or imazapyr + imazapic.

References

- ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.32, n.3, p.389-401, 2000.
- ALLEN R.; CASELEY J.C. Persistence and mobility of AC 222 293 in cropped and fallow soils. **Proc. British Crop Protection Conference – Weeds**. Brighton, UK, 569-576, 1987.
- ALVES, S.B.; MOINO Jr., A.; ALMEIDA, J.E.M. **Produtos fitossanitários e entomopatógenos**, p.217-238. In ALVES, S.B. Controle microbiano de insetos. Piracicaba, FEALQ, 1163p. 1998.
- ARBELI, Z.; FUENTES, C. L. Accelerated biodegradation of pesticides: An overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension. **Crop Protection**, v.26, n.12, p.1733–1746, 2007.
- BALL, D.A.; YENISH, J.P.; ALBY, T. Effect of imazamox soil persistence on dryland rotational crops. **Weed Technology**, v.17, n.1, p.161-165, 2003.
- BASHAM, G.W.; LAVY, T.L. Microbial and photolytic dissipation of imazaquim in soil. **Weed Science**, v.35, n.6, p.865-870, 1987
- BAUGHMAN, T.A.; SHAW, D.R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquim. **Weed Science**, v.44, n.2, p.380-382, 1996.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Isolation of diuron-degrading bacteria from treated soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, n.6, p.999-1003, 2004.
- DING, W.; BAI, H.; CHENG, Z.; QU, J.J.; XU, W.J. Isolation and identification of imazethapyr degradable bacteria and its degradation characteristics. **School of Natural Resources and Environment**, v.29, n.5, p.1359-1362, 2008.
- FINLAY, B.J. Global Dispersal of free-living microbial eukaryote species. **Science**, v.296, n.5570, p.1061-1063, 2002.

- GRYNES, C.; CLANDLER, J.M.; NESTER, P.R. Response of soybean (*Glycine max*) and rice (*Oryza sativa*) in rotational to AC 263,222. **Weed Technology**, v.9, n.3, p.504-511, 1995.
- HOLE, S.J.; McCLUREN, C.; POWLES, S.B. Rapid degradation of carbetamide upon repeated application to Australian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.33, n.6, p.739-745, 2001.
- HUANG,X.; PAN, J.; LIANG, B.; SUN, J.; ZHAO, Y.; LI, S. Isolation, characterization of a strain capable of degrading imazethapyr and its use in degradation of the herbicide in soil. **Current Microbiology**, v.59. n.4, p.363-367, 2009.
- JOO, J.H.; EBERLEIN, C.V.; MORRA, M.J.; GUTTIERI, M.J. Imazamethabenz persistence in a wheat (*Triticum aestivum*) – potato (*Solanum tuberosum*) rotation. **Weed Technology**, v.15, n.2, p.208-215, 2001.
- JOHNSEN, K., JACOBSEN, C.S., TORSVIC, V., SORENSEN, J. Pesticide effects on bacterial diversity in agricultural soils- a review. **Biology and Fertility of Soil**, v.33, n.6, p.155-162, 2001.
- JOURDAN, S.W.; MAJEK, B.A.; AYENI, A.O. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v.46, n.5, p.608-613, 1998.
- KRUTZ, J.L.; SHANER, D.L.; ACCINELLI, C.; ZABLOTOWICZ, R.M.; HENRY, W.B. Atrazine dissipation in s-triazine-adapted and nonadapted soil from Colorado and Mississippi: implications of enhanced degradation on atrazine fate and transport parameters. **Journal of Environmental Quality**, v.37, n.3, p.848–857, 2008.
- LUPWAYI, N.Z.; HANSON, K.G.; HARKER, K.N.; CLAYTON, G.W.; BLACKSHAW, R.E.; O'DONOVAN, J.T.; JOHNSON, E.N.; GAN, Y.; IRVINE, B.; MONREAL, M.A. Soil microbial biomass, functional diversity and enzyme activity in glyphosate-resistant wheat-canola rotations under low-disturbance direct seeding and conventional tillage. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, n.7, p.1418–1427, 2007.

- MACUR, R.E.; WHEELER, J.T.; BURR, M.D.; INSKEEP, W.P. Impacts of 2,4-D application on soil microbial community structure and on populations associated with 2,4-D degradation. **Microbiology Research**, v.162, n.1, p.37–45, 2007.
- MARTINAZZO, R.; JABLONOWSKI, N.D.; HAMACHER, G.; DICK, D.P.; BURAUDEL, P. Accelerated degradation of ^{14}C -atrazine in brazilian soils from different regions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, n.13, p.7864–7870, 2010.
- MORENO, J.L.; ALIAGA, A.; NAVARRO, S.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C. Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. **Applied Soil Ecology**, v.35, n.1, p.120–127, 2007.
- OMOTAYOA, A.E.; ILORI, M.O.; AMUND, O.O.; GHOSH, D.; ROY, K.; RADOSEVICH, M. Establishment and characterization of atrazine degrading cultures from Nigerian agricultural soil using traditional and Bio-Sep bead enrichment techniques. **Applied Soil Ecology**, v.48, n.1, p.63-70, 2011.
- PINTO, J.J.O.; NOLDIN, J.A.; ROSENTHAL, M.D.; PINHO, C.F.; ROSSI, F.; MACHADO, A.; PIVETA, L.; GALON, L. Atividade residual de (imazethapyr+imazapic) sobre azevém anual (*Lolium multiflorum*), semeado em sucessão ao arroz irrigado, Sistema Clearfield®. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.609-619, 2009.
- POPOV, V.H.; CORNISH, P.S.; SULTANA, K.; MORRIS, E.C. Atrazine degradation in soils: the role of microbial communities, atrazine application history, and soil carbon. **Australian Journal of Soil Research**, v.43, n.7, p.861-871, 2005.
- QUIVET, E.; FAURE, R.; GEORGES, J.; PAÏSSÉ, J.O.; HERBRETEAU, B. Kinetic studies of imazapyr photolysis and characterization of the main photoproducts. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v.86, n.4, p.195-204, 2004.

- SILVA, C.M.M.S.; MELO, I.S. Biodegradação acelerada de agrotóxicos. In: FAY, E.F.; SILVA, C.M.M.S. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 193-220, 2004.
- STOTZKY, G. Microbial Respiration. In: BLACK, C. A. (ed.). **Methods in soil analysis**. Madison: SSSA, p.1550-1572, 1965.
- SENSEMAN, S.A **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458p.
- SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A.D.C.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S.S.C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v.34, n.5, p. 748-752, 2011.
- VILLA, S.C.C. et al. Arroz tolerante a imidazolinona: controle do arroz vermelho, fluxo gênico e efeito residual do herbicida a culturas sucessoras não tolerantes. **Planta Daninha**, v.24, n.4, p.761-768, 2006.
- VISCHETTI, C.; PERUCCI, P.; SCARPONI, L. Relationship between rimsulfuron degradation and microbial biomass content in a clay loam soil. **Biology and Fertility of Soils**, v.31, n.3-4, p.310–314, 2000.
- YANG, Y.; WANG, H.; TANG, J.; CHEN, X. Effects of weed management practices on orchard soil biological and fertility properties in southeastern China. **Soil and Tillage Research**, v.93, n.1, p.179–185, 2007.
- WANG, X.; LIU, X.; WANG, H.; DONG, Q. Utilization and degradation of imazaquim by a naturally occurring isolate of *Arthrobacter crystallopoietes*. **Chemosphere**, v.67, n.11, p.2156-2162, 2007.
- WANG, X.D.; ZHOU, S.M.; WANG, H.L.; FAN, D.F. Biodegradaton of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China. **Journal of Environmental Science**, v.17, n.4, p.593-597, 2005.



Figure 14. Chamber of C-CO₂ capture, used in the experiment of imidazolinone degradation in response to application history.

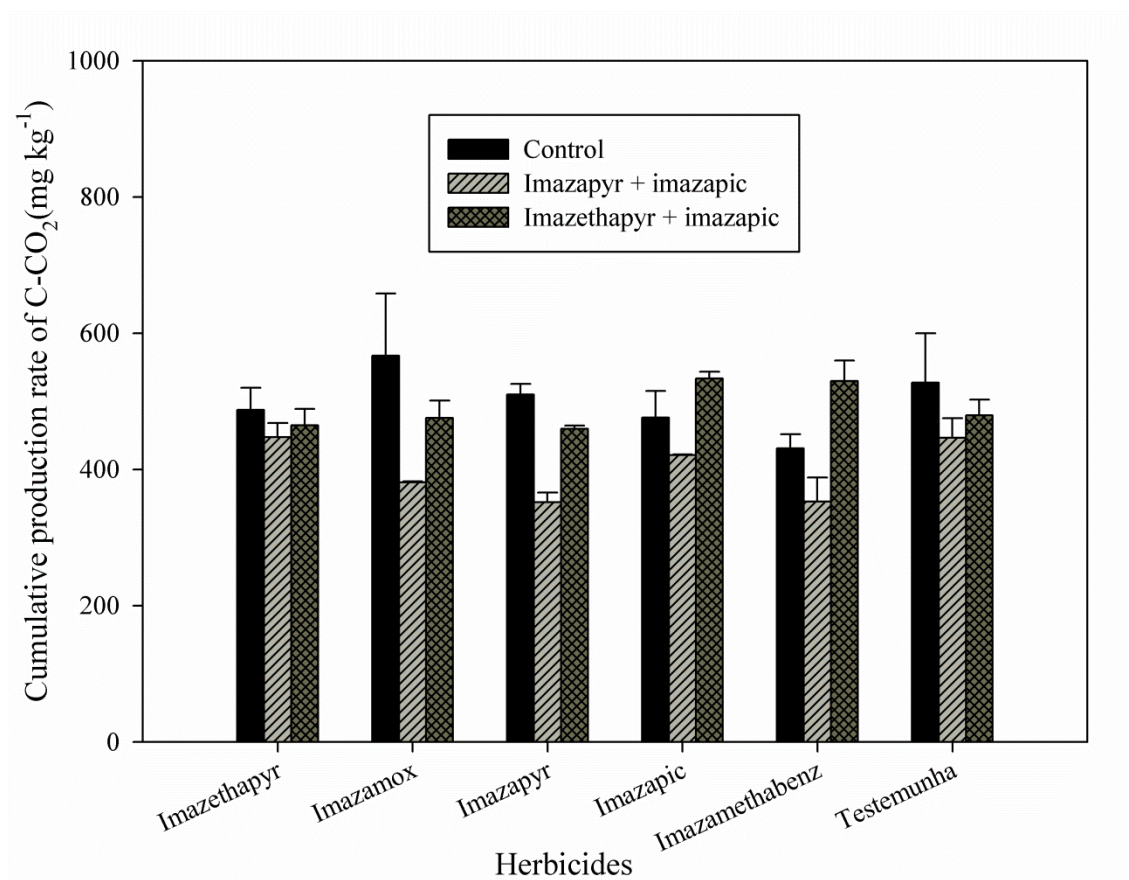


Figure 15. Cumulative C-CO₂ production by soils with application history of imazethapyr + imazapic and imazapyr + imazapic and a control soil, incubated with different imidazolinone herbicides during 90 days in a soil without history of imidazolinone application (control) and with the mixture of imazethapyr + imazapic and imazapyr + imazapic.

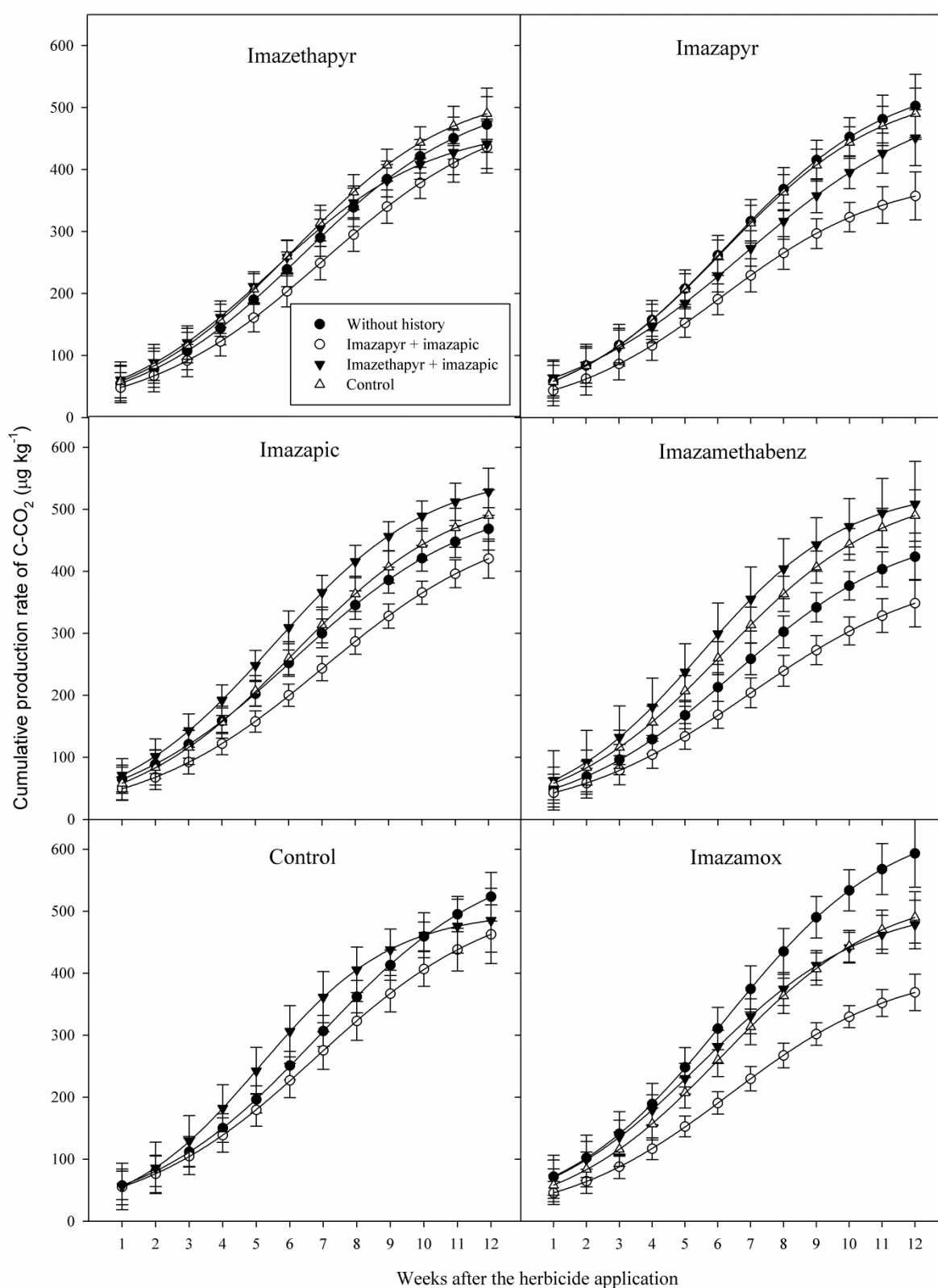


Figure 16. Production rate of C-CO₂ by soils with application history of imazethapyr + imazapic and imazapyr + imazapic, plus a control, incubated with different imidazolinone herbicides.

6. Conclusões

A mistura formulada por imazapyr + imazapic apresenta maior lixiviação quando comparada com a formulada por imazethapyr + imazapic; o herbicida imazapic apresenta maior lixiviação dentre as imidazolinonas testadas; e o imazapyr é o que apresenta menor lixiviação. Os manejos de irrigação contínuo e intermitente não apresentam diferença estatística significativa na maioria das profundidades de corte da coluna de solo enquanto que o tratamento capacidade de campo promove a menor lixiviação dos herbicidas testados.

Os herbicidas clomazone, imazapic e penoxsulam são os que apresentam maior transporte por escoamento superficial; níveis elevados de precipitação promovem maior escoamento superficial de herbicidas; e a massa transportada de herbicidas é inversamente proporcional ao período compreendido entre a aplicação dos produtos e a ocorrência da precipitação.

A degradação de imidazolinonas é dependente da relação entre temperatura e umidade do solo; o imazethapyr apresenta degradação anaeróbica em temperaturas de 25 – 35°C e degradação aeróbica em 25 °C; imazapyr é degradado anaerobicamente somente na temperatura de 35 °C; e o imazapic possui baixa degradação em todas as condições de temperatura e umidade do solo testadas.

A aplicação prévia de imidazolinonas não estimula a degradação de herbicidas do mesmo grupo químico.

7. Referências

ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.32, n.3, p.389-401, 2000.

AGROFIT, 2012 - **Desenvolvido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 2001. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/agrofit>> Acesso em: 15 de agosto de 2012.

AGOSTINETTO, D.; FLECK, N.G.; RIZZARDI, M.A.; MEROTTO Jr., A.; VIDAL, R.A. Arroz-vermelho: ecofisiologia e estratégias de controle. **Ciência Rural**, v.31, n.2, p.165-174, 2001.

AVILA, L.A.; SENSEMAN, S.A.; ULLMAN, J.L.; LEE, D.J.; MCCAULEY, G.; CHANDLER, J.; KRUTZ, L. Efeito da umidade do solo na sorção e disponibilidade de imazethapyr em três solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 4.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 26.; 2005, Santa Maria, RS. **Anais...** Santa Maria: UFSM, p.190-193. 2005.

BALL, D.A.; YENISH, J.P.; ALBY, T. Effect of imazanox soil persistence on dryland rotational crops. **Weed Technology**, v.17, n.1, p.161-165, 2003.

BASHAM, G. W.; LAVY, T. L. Microbial and photolytic dissipation of imazaquim in soil. **Weed Science**, v.35, n.6, p.865-870, 1987.

BAUGHMAN, T.A.; SHAW, D.R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquim. **Weed Science**, v.44, n.2, p.380-382, 1996.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – Conab. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, sexto levantamento, março 2010 / **Companhia Nacional de Abastecimento**. – Brasília: CONAB, 2010. 42p. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/6graos_09.03.10.pdf> Acesso em: 31 mar. 2012.

CROUGHAN, T.P. Herbicide resistant rice. In: **UNITED STATES PATENT**. Disponível em: <<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=/netahtml/srchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5,773,704.WKU.&OS=PN/5,773,704&RS=PN/5,773,704/>> Acesso em: 19 jul. 2008.

FIRMINO, L.E.; TUFFI, L.D.S.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; QUIRINO, A.L.S. Movimento do herbicida imazapyr no perfil de solos tropicais. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.223-230, 2008.

FLINT, J.L.; WITT, W.W. Microbial degradation of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v.45, n.4, p.586-591, 1997.

GAVRILESKU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v.5, n.6, p.497-526, 2005.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.

HARPER, S. Sorption-desorption and herbicide behavior in soil. **Weed Science**, v.6, n.1, p.207-225, 1994.

INOUE, N.H.; OLIVEIRA Jr., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.25, n.3, p.547-555, 2007.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ - IRGA. **Departamento Comercial e Industrial-Seção de Política Setorial. Arroz irrigado no RS - Área, produção e rendimento.** Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/uploads/1318871736PRODARRS_serie_historica.pdf> Acesso em: 01 abr. 2012.

JOURDAN, S.W.; MAJEK, B.A.; AYENI, A.O. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v.46, n.5, p.608-613, 1998.

KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; GROHS, M.; MASSONI, P.F.S.; SARTORI, G.M.S. Persistência dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solo de várzea sob diferentes sistemas de manejo. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.581-588, 2009a.

KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; GROHS, M.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; ZANELLA, R.; MASSONI, F.S.; SARTORI, G.M.S. Lixiviação do imazethapyr em solo de várzea sob dois sistemas de manejo. **Ciência Rural**, v.39, n.6, p.1660-1666, 2009b.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Adsorption of imazaquim and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbants. **Weed Science**, v.37, n.5, p.712-718, 1989.

LOUX, M.M.; REESE, K. Effect of soil type and pH on persistence and carryover of imidazolinones herbicides. **Weed Technology**, v.7, n.2, p.452-458, 1993.

MARTINI, L.F.D. **Transporte de agrotóxicos e uso de água em diferentes manejos de irrigação de arroz.** 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria.

MARTINI, L.F.D.; AVILA, L.A.; SOUTO, K.M.; CASSOL, G.V.; REFATTI, J.P.; MARCHESAN, E.; BARROS, C.A.P. Lixiviação de imazethapyr + imazapic em função do manejo de irrigação do arroz. **Planta daninha**, v.29, n.1, p.185-193, 2011.

MENEZES, V.G.; MARIOT, C.H.P.; KALSING, A.; GOULART, I.C.G.R. Arroz-vermelho (*Oryza sativa*) resistente aos herbicidas imidazolinonas. **Planta Daninha**, v.27, n.especial, p. 1047-1052, 2009.

MEZZOMO, R.F. **Irrigação Contínua e intermitente em arroz irrigado: uso de água, eficiência agrônômica e dissipação de imazethapyr, imazapic e fipronil**. 2007. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria.

MONQUERO, P.A.; AMARAL, L.R.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v.26, n.2, p. 403-409, 2008.

ONU. **United Nations: Departament of Economic and Social Affairs. Population Division, Populates Estimates and Projections Section**. Disponível em <http://esa.un.org/unpd/wpp2008/peps_documents.htm>. Acesso em: 22 jul. 2010.

PINTO, J.J.O.; NOLDIN, J.A.; ROSENTHAL, M.D.; PINHO, C.F.; ROSSI, F.; MACHADO, A.; PIVETA, L.; GALON, L. Atividade residual de (imazethapyr+imazapic) sobre azevém anual (*Lolium multiflorum*), semeado em sucessão ao arroz irrigado, Sistema Clearfield®. **Planta Daninha**, v.27, n.3, p.609-619, 2009a.

PINTO, J.J.O.; NOLDIN, J.A.; PINHO, C.F.; ROSSI, F.; GALON, L.; ALMEIDA, G.F. Atividade residual de (Imazethapyr+Imazapic) para sorgo granífero (*Sorghum bicolor*) semeado em rotação com o arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.27, n.spe, p.1015-1024, 2009b.

PINTO, J.J.O.; NOLDIN, J.A.; SOUSA, C.P.; AGOSTINETTO, D.; PIVETA, L.; DONIDA, A. Atividade residual de imazethapyr + imazapic em arroz semeado em rotação com o arroz Clearfield®. **Planta daninha**, v.29, n.1, p.205-216, 2011.

POPOV, V. H.; CORNISH, P. S.; SULTANA, K.; MORRIS, E. C. Atrazine degradation in soils: the role of microbial communities, atrazine application history, and soil carbon. **Australian Journal of Soil Research**, v.43, n.7, p.861-871, 2005.

SENSEMAN, S.A.; ARMBRUST, K.L.; JOHNSON, D.H.; MCDONALD, G.E.; MCLEAN, H.S.; HANCOCK, H.G.; PETERS, T.J.; REYNOLDS, J.; RUSHING, D.W.; VENCILL, W.; WAUCHOPE, R.D.; MASSEY, J.H.; LICHTNER, F.; KITNER, D. **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458p.

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T.D.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.39, n.9, p.2383-2389, 2009.

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S. Biodegradação acelerada de agrotóxicos. In: FAY, E.F.; SILVA, C. M. M. S. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 193-220.

SOSBAI: Arroz irrigado: Recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil / 28. **Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado**, 2010, Bento Gonçalves, RS. - Porto Alegre: SOSBAI, 2010. 188 p.

STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v.36, n.1, p.67-73, 1990.

TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A. Herbicidas inibidores da ALS. In: **Herbicidologia**, Porto Alegre, 2001. p.25-36.

TU et al. Imazapic. **Weed Control Methods Handbook**. London: Academic, 2004. Cap.7, p.1-7.

VANDERHEYDEN, V.; DEBONGNIE, P.; PUSSEMIER, L. Accelerated degradation and mineralization of atrazine in surface and subsurface soil materials. **Pesticide Science**, v.49, n.3, p.237-242, 1997.

VANWYK, L.J.; REINHARDT, C.F. A bioassay technique detects imazethapyr leaching and liming-dependent activity. **Weed Technology**, v.15, n.1, p.1-6, 2001.

VILLA, S.C.C. et al. Arroz tolerante a imidazolinonas: controle do arroz-vermelho, fluxo gênico e efeito residual do herbicida em culturas sucessoras não-tolerantes. **Planta Daninha**, v.24, n.4, p.761-768. 2006.

8. Apêndices

Apêndice I:

Discussão geral

Os resultados obtidos na presente tese permitem concluir que a dinâmica das imidazolinonas no solo é muito mais complexa do que se imagina, visto que existe a correlação de diferentes fatores. Tais fatores englobam o ambiente hidromórfico do solo, mobilidade das imidazolinonas e sua difícil degradação, temperatura, precipitações, física do solo, manejo da lavoura adotado pelos orizicultores e o mau uso da Tecnologia Clearfield®. A associação desses fatores de modo a culminar na baixa taxa de degradação desses herbicidas resulta em problemas relacionados ao elevado efeito residual dessas moléculas, refletindo em problemas para o arroz não tolerante e/ou outras culturas semeadas em rotação.

A partir do momento que a Tecnologia Clearfield® foi lançada, acreditou-se que os problemas relacionados com o controle de arroz vermelho haviam se extinguido, devido ao fato da referida tecnologia apresentar-se muito eficiente no controle da planta daninha. Contudo, com o passar do tempo e da intensidade de uso do Sistema Clearfield® deram-se início os primeiros relatos de prejuízos decorrentes do efeito residual desses herbicidas.

Primeiramente atribuiu-se essa baixa degradação ao ambiente hidromórfico do solo de várzea, visto que as imidazolinonas possuem como principal forma de dissipação a biodegradação aeróbica. Contudo, a diversidade das observações realizadas na entressafra da cultura do arroz mostrava que outros fatores estavam envolvidos. Em busca de respostas para tal questão iniciaram-se estudos relacionados com a mobilidade desses herbicidas no solo de várzea. Já era de conhecimento geral a mobilidade de imidazolinonas no solo, contudo pouco se sabia a respeito do comportamento desses herbicidas em um solo que permanece inundado durante aproximadamente 90 dias do ano, período correspondente ao início da irrigação na cultura do arroz irrigado até o momento da drenagem, anterior a colheita. Verificou-se que a lâmina de irrigação no solo intensifica a lixiviação desses herbicidas, mantendo-os em profundidades superiores a 20 cm durante o cultivo do arroz irrigado.

A lixiviação das imidazolinonas é apresentada no artigo 1 da presente tese. Através da comparação das duas misturas formuladas utilizadas no Sistema Clearfield® verificou-se que existe diferença entre elas e que a mistura formulada por

imazapyr + imazapic apresenta maior lixiviação quando comparada a formada por imazethapyr + imazapic. Postulou-se então que o imazapyr seria o responsável pela elevada lixiviação do Imazapyr + imazapic em detrimento ao Imazethapyr + imazapic. Entretanto, ao efetuar-se a comparação dos três herbicidas isoladamente verificou-se que o imazapic era o que apresentava maior lixiviação, seguido do imazethapyr e do imazapyr. A baixa lixiviação do imazapyr foi associada a uma possível degradação no solo. Sabe-se que, mesmo que lentamente, o imazapyr pode também ser degradado em ambiente anaeróbico. Tal fato pode ter sido o responsável pela menor lixiviação desse herbicida quando comparado aos demais, que, segundo dados da literatura, apresentam somente degradação em condições aeróbicas. Outra explicação para essa menor lixiviação pode estar relacionada com a interação entre as moléculas no ambiente solo. Pode ocorrer algum tipo de maximização na lixiviação no momento em que essas moléculas são aplicadas como mistura formulada, ou seja, um herbicida pode estar potencializando o movimento do outro. Contudo, no momento em que se analisa a lixiviação dos herbicidas isoladamente, tal comportamento torna-se distinto.

Outro importante fator que poderia estar interferindo na lixiviação das imidazolinonas é a influência da lâmina de água formada na superfície do solo. Com o objetivo de demonstrar a intensificação da lixiviação desses herbicidas em solo cultivado com arroz irrigado foi avaliada a influência de diferentes manejos de irrigação na lixiviação dessas moléculas. Observou-se que a presença de lâmina de água na superfície do solo proporciona lixiviação das imidazolinonas para zonas mais profundas do perfil, independente se tal lâmina for permanente ou não. Os resultados dos trabalhos apresentados no artigo 1 mostram que tanto o manejo de irrigação contínua como o intermitente promovem maior lixiviação das imidazolinonas quando comparado com o solo mantido na capacidade de campo. Essa maximização da lixiviação gerada pela lâmina de irrigação é decorrente da pressão hidráulica gerada pela água, proporcionando a movimentação das moléculas para zonas mais profundas. Fica evidente, então, que o ambiente gerado no cultivo do arroz irrigado promove a lixiviação das imidazolinonas, fazendo com que essas permaneçam em camadas mais profundas do solo por um longo período de tempo.

Entretanto, o efeito residual das imidazolinonas no solo ainda não era claramente entendido. Mesmo tendo lixiviado durante o cultivo do arroz irrigado,

sintomas de intoxicação por tais moléculas ainda eram observados em culturas semeadas em sucessão e/ou rotação ao arroz Clearfield®, ou seja, a degradação desses herbicidas não estava ocorrendo. Sabe-se que a população microbiana concentra-se nas camadas superiores do solo e diminui ao longo do aumento da profundidade do perfil. Então, a biodegradação das imidazolinonas torna-se limitada quando tais herbicidas lixiviam. Contudo, devido ao fato de mesmo depois de ter lixiviado os sintomas de intoxicação às plantas não tolerantes ainda eram observados, deveria haver alguma forma de retorno desses herbicidas para a superfície do solo. A partir daí, concluiu-se que o transporte desses herbicidas dava-se também de forma ascendente, através da lixiviação reversa. Esse transporte ocorria tanto pelas oscilações do lençol freático como também por capilaridade, através do arraste das moléculas dos herbicidas juntamente com a água que era perdida por evaporação. Voltando a superfície do solo, as moléculas herbicidas eram absorvidas pelas plantas suscetíveis e os danos do elevado residual eram observados.

Contudo restavam dúvidas a respeito de como se dava a biodegradação das imidazolinonas. Sabia-se que, de certa forma, ocorria degradação anaeróbica para o imazapyr. Porém, para as demais imidazolinonas tal degradação ocorria quase que exclusivamente por biodegradação aeróbica, com exceção daquelas que suas moléculas sofriam fotólise na água. A partir daí procurou-se verificar a existência de atividade microbiana no solo em ambiente aeróbico e anaeróbico, e também o efeito exercido pela temperatura na referida atividade. Os estudos apresentados no artigo 3 da presente tese mostraram que existe biodegradação de imidazolinonas em condições de solo alagado e que essa é estritamente dependente da temperatura. A degradação dos herbicidas é mais intensificada em temperaturas altas, em torno de 35 °C. Já baixas temperaturas (15 °C) mostraram baixa atividade microbiana, representada pela menor dissipação dos herbicidas. Para o herbicida imazapyr, já era esperada certa degradação anaeróbica. Porém, essa degradação mostrou-se ser dependente da temperatura, pois só foi possível observá-la em condições de 35 °C. Esse comportamento auxilia na explicação da menor lixiviação desse herbicida quando comparado aos demais, apresentado no capítulo 1 da presente tese. Nas condições em que o experimento foi conduzido, em casa de vegetação e em condições de temperatura elevada, fica evidente que a baixa lixiviação do imazapyr

ocorreu devido ao aumento da sua degradação na condição de anaerobiose, formada nos dois manejos de irrigação testados, contínuo e intermitente.

O herbicida imazethapyr também mostrou ter a degradação anaeróbica como forma de dissipação, contudo tal degradação também foi estritamente dependente da temperatura. Observou-se que a degradação anaeróbica ocorre em temperaturas amenas, enquanto que a degradação aeróbica ocorre somente em temperaturas elevadas. Já o herbicida imazapic não apresentou significativa degradação em nenhuma das condições testadas, mostrando ser bastante persistente no solo.

Os resultados obtidos no artigo 3 da tese mostram-se divergentes dos encontrados na literatura, principalmente por evidenciarem que ocorre degradação de algumas imidazolinonas em condição de ambiente anaeróbico. Tais afirmações desmitificam que o elevado efeito residual das imidazolinonas no solo se dá somente devido as condições de anaerobiose que se encontra a várzea. Diversos outros fatores relacionados ao transporte e a dissipação desses herbicidas devem ser considerados.

A partir do momento em que o herbicida é aplicado no solo e ocorre o início da irrigação por inundação, inicia-se um lento transporte para zonas mais profundas do perfil do solo, através da lixiviação. A pressão hidráulica causada pela lâmina de irrigação faz com que esses herbicidas permaneçam nessas camadas durante praticamente todo o ciclo do arroz. Conforme abordado anteriormente, a atividade microbiana diminui ao longo do perfil do solo, o que culmina na baixa degradação dos herbicidas, que mantém suas moléculas inalteradas durante longos períodos.

Durante a entressafra, as oscilações do lençol freático juntamente com a evaporação da água presente no solo promovem o transporte ascendente das imidazolinonas para a superfície. Contudo, a diminuição do pH do solo juntamente com as baixas temperaturas obtidas no inverno fazem com que esses herbicidas sejam pouco degradados e que, mesmo que fracamente, permaneçam adsorvidos aos colóides do solo. Conforme os resultados obtidos com os estudos realizados nessa tese, a degradação de imidazolinonas ocorre através da combinação dos fatores temperatura e umidade do solo. Assim, as baixas temperaturas observadas no momento da implantação de uma nova cultura ou até mesmo do arroz irrigado suscetível ao princípio ativo das imidazolinonas acabam por inibir a degradação desses herbicidas. A partir do momento em que ocorram precipitações ou que seja

realizada a inundação da lavoura, por ser fracamente adsorvido ao solo e por apresentar grande afinidade por água, o herbicida tende a concentrar-se na solução do solo, tornando-se passível de ser absorvido pelas raízes das plantas. Somente a partir do aumento da temperatura ao longo do ciclo do arroz é que inicia-se o processo de degradação do herbicida no solo. Porém, nesse caso, os prejuízos decorrentes do efeito residual do herbicida já foram pronunciados.

Convém ressaltar que esses não são os únicos fatores responsáveis pela baixa degradação desses herbicidas na várzea. As características inerentes às próprias moléculas também devem ser consideradas, onde tem-se o exemplo do herbicida imazapic que não foi degradado em nenhuma das condições testadas no artigo 3. Tal herbicida demanda de importante atenção devido ao fato de ser componente das duas misturas formuladas utilizadas no Sistema Clearfield® de produção de arroz irrigado.

Para as demais imidazolinonas testadas, observou-se baixa degradação em ambas as condições de umidade do solo testadas, com exceção do imazamox que, mesmo não apresentando diferença estatística significativa, mostrou ligeiro aumento na degradação em condição de solo alagado.

Ainda referindo-se a biodegradação, a mistura formulada por imazapyr + imazapic mostrou-se tóxica para os microrganismos do solo, diminuindo sua atividade metabólica. Tais resultados são apresentados no artigo 4 da tese. A degradação das imidazolinonas foi baixa em solos com histórico de dois anos de aplicação de Imazapyr + imazapic, o que evidencia o seu efeito tóxico para os microrganismos do solo. No solo tratado com o Imazethapyr + imazapic também foi observada inibição da população apta a degradar imidazolinonas, com exceção do imazametabenz que, mesmo não sendo estatisticamente significativa, apresentou ligeiro aumento em sua degradação. Fica evidente que não ocorre degradação acelerada de imidazolinonas em solos previamente tratados e que provavelmente o efeito residual esteja sendo intensificado pelo acúmulo de moléculas desses herbicidas com o passar dos anos. Contudo, convém ressaltar que nos estudos realizados nesse artigo não foram avaliadas as condições testadas no artigo 3, ou seja, temperatura e condição de ambiente anaeróbico. Os estudos de degradação acelerada foram conduzidos em temperatura amena (25 °C) e em solo na capacidade de campo, condições que conforme vistas anteriormente não são as ideais para a degradação de imidazolinonas. Assim, para fins de melhor

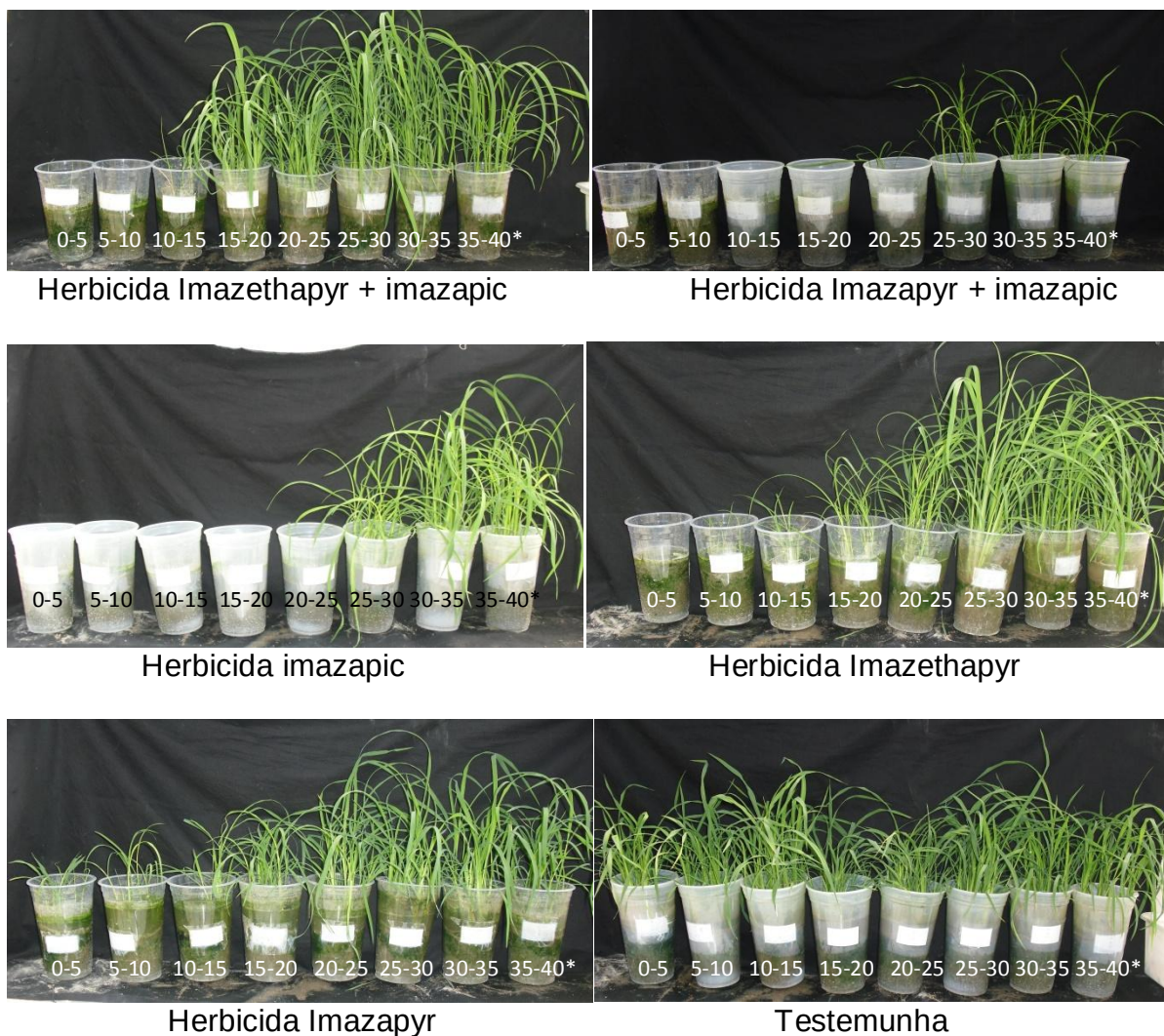
compreensão da degradação acelerada de imidazolinonas, novos estudos seriam necessários avaliando as diferentes condições de temperatura e umidade do solo.

Outra questão muito importante que deve ser relacionada não só com imidazolinonas, mas com qualquer outro agrotóxico utilizado na proteção de culturas é a contaminação ambiental. Sabe-se que todo produto aplicado na parte aérea das plantas acaba tendo o solo como destino final e, até ter suas moléculas completamente degradadas, pode permanecer no solo ou ser transportado para mananciais hídricos.

O manejo de irrigação utilizado na cultura do arroz irrigado por inundação forma uma lâmina de água na superfície do solo durante praticamente todo o ciclo da cultura. Produtos muito solúveis aplicados anteriormente a formação da lâmina de água ou até mesmo aqueles que são aplicados posteriormente a irrigação podem acumular-se na água sendo passíveis de transporte pela ocorrência de qualquer tipo de extravasamento de água. Chuvas ou até mesmo o excesso de irrigação são os responsáveis por essas perdas de água. O artigo 2 da presente tese mostrou que chuvas intensas que ocorrem logo após a aplicação dos herbicidas promovem escoamento superficial de diferentes herbicidas utilizados na cultura do arroz irrigado. Destacam-se os herbicidas clomazone, imazapic e penoxsulam por apresentarem a maior massa perdida por maior escoamento superficial.

A conclusão final dos estudos supracitados é relacionada principalmente com a necessidade de análise conjunta de diversos fatores ambientais e de manejo para auxiliar na explicação da dinâmica de imidazolinonas no ambiente. Mesmo através da realização de diferentes estudos relacionados com distintas áreas de pesquisa da dinâmica de herbicidas. Muitas dúvidas ainda não foram solucionadas. Contudo, algumas questões foram respondidas assim como outras surgiram. Assim, fica evidente a necessidade de aprimoramento dos estudos não só na dinâmica de imidazolinonas no solo, mas também de outros herbicidas potencialmente problemáticos para questão de efeito residual e contaminação ambiental.

Apêndice II. Estimativa da lixiviação de herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas através de bioensaio utilizando arroz não tolerante (IRGA 417) como planta teste, submetida ao manejo de irrigação contínuo. Capão do Leão, 2012.



* Profundidades de corte da coluna de solo.

Apêndice III: Características físico-químicas dos herbicidas utilizados no experimento de efeito de níveis pluviométricos e épocas de ocorrência no escoamento superficial de herbicidas. Capão do Leão, 2012.

1.1.1.1

Herbicida	S _w (g L ⁻¹)	K _{oc}	K _{ow}	P _v (Pa)	t _½ (dias)
Bispyribac-sodiun	73,3	1.200	-1,03	5,04 x 10 ⁻⁹	60
Clomazone	1100	300	350	1,92 x 10 ⁻²	24
Imazapic	2200	137	0,01	< 1,3 x 10 ⁻⁵	120
Imazapyr	11272	-	1,3	< 1,3 x 10 ⁻⁵	140
Imazethapyr	1400	53	31	1,3 x 10 ⁻⁵	90
Penoxsulam	410	104	-0,354	9,55 x 10 ⁻¹⁴	-
Propanil	500	149	193	5,3 x 10 ⁻³	1

Fonte: Senseman, 2007.

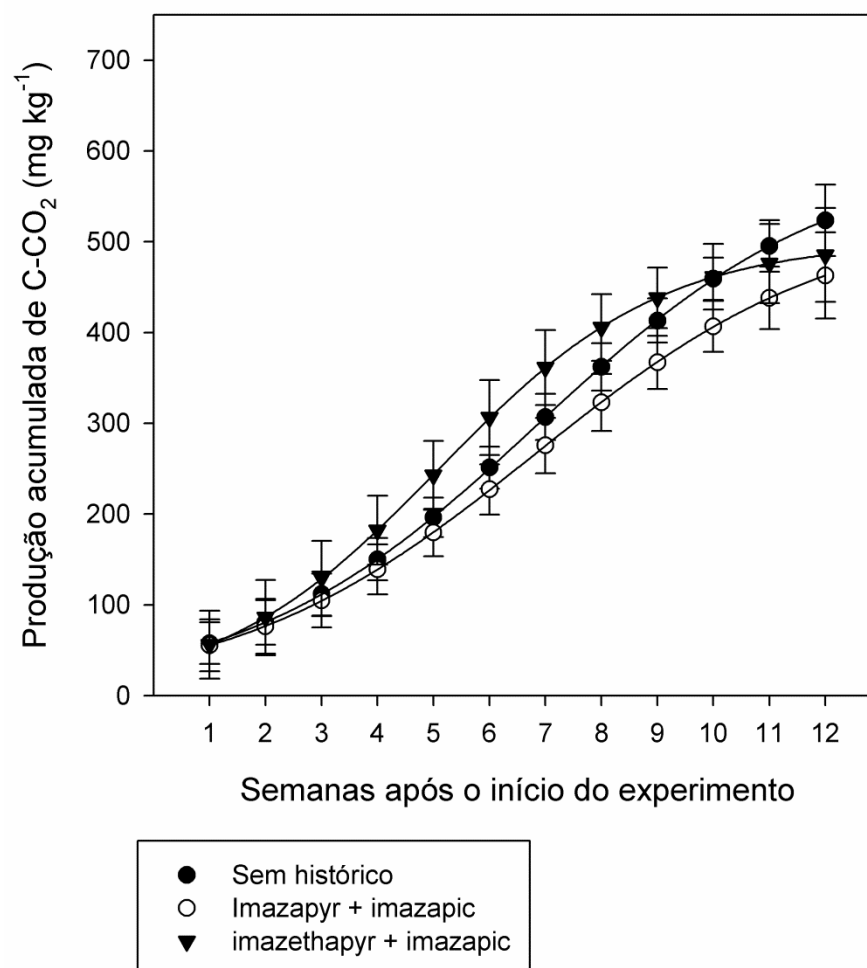
Apêndice IV: Equações das curvas referentes ao experimento de efeito da temperatura e umidade do solo na persistência de imidazolinonas em solos de várzea. Capão do Leão, 2012.

Umidade	Herbicida	Equação da curva	R ²
Alagado	Imazethapyr	$y = 617,89 / 1 + (- (x - 7,70) / 2,66)$	1
	Imazamox	$y = 581,44 / 1 + (- (x - 7,12) / 2,37)$	1
	Imazapyr	$y = 629,53 / 1 + (- (x - 7,99) / 2,36)$	1
	Imazapic	$y = 583,91 / 1 + (- (x - 7,62) / 2,52)$	1
	Imazametabenz	$y = 527,59 / 1 + (- (x - 7,17) / 2,50)$	1
	Testemunha	$y = 526,12 / 1 + (- (x - 6,51) / 2,56)$	1
Capacidade de campo	Imazethapyr	$y = 484,31 / 1 + (- (x - 7,50) / 2,68)$	1
	Imazamox	$y = 534,86 / 1 + (- (x - 7,84) / 2,85)$	1
	Imazapyr	$y = 487,89 / 1 + (- (x - 7,16) / 2,57)$	1
	Imazapic	$y = 526,62 / 1 + (- (x - 7,28) / 2,45)$	1
	Imazametabenz	$y = 532,86 / 1 + (- (x - 7,70) / 2,42)$	1
	Testemunha	$y = 652,73 / 1 + (- (x - 6,07) / 2,79)$	1

Apêndice V: Equações das curvas referentes ao experimento de efeito de solos com diferentes históricos de aplicação na degradação de imidazolinonas. Capão do Leão, 2012.

Histórico de aplicação	Herbicida	Equação da curva	R²
Sem	Imazethapyr	$y = 527,13 / 1 + (- (x - 6,48) / 2,55)$	1
	Imazamox	$y = 654,22 / 1 + (- (x - 6,25) / 2,51)$	1
	Imazapyr	$y = 552,31 / 1 + (- (x - 6,26) / 2,47)$	1
	Imazapic	$y = 521,42 / 1 + (- (x - 6,19) / 2,66)$	1
	Imazametabenz	$y = 474,76 / 1 + (- (x - 6,54) / 2,57)$	1
	Testemunha	$y = 597,41 / 1 + (- (x - 6,86) / 2,62)$	1
Imazethapyr + imazapic	Imazethapyr	$y = 471,40 / 1 + (- (x - 5,53) / 2,39)$	1
	Imazamox	$y = 513,53 / 1 + (- (x - 5,53) / 2,47)$	1
	Imazapyr	$y = 527,66 / 1 + (- (x - 6,80) / 2,93)$	1
	Imazapic	$y = 562,31 / 1 + (- (x - 5,53) / 2,57)$	1
	Imazametabenz	$y = 535,50 / 1 + (- (x - 5,48) / 2,35)$	1
	Testemunha	$y = 500,30 / 1 + (- (x - 5,10) / 1,98)$	1
Imazapyr + imazapic	Imazethapyr	$y = 508,19 / 1 + (- (x - 7,10) / 2,71)$	1
	Imazamox	$y = 411,39 / 1 + (- (x - 6,38) / 2,59)$	1
	Imazapyr	$y = 391,02 / 1 + (- (x - 6,13) / 2,48)$	1
	Imazapic	$y = 490,94 / 1 + (- (x - 7,05) / 2,76)$	1
	Imazametabenz	$y = 407,58 / 1 + (- (x - 6,99) / 2,80)$	1
	Testemunha	$y = 530,33 / 1 + (- (x - 6,79) / 2,70)$	1

Apêndice VI: Produção acumulada de CO₂ pelo tratamento testemunha em solos com diferentes históricos de aplicação. Capão do Leão, 2012.



VITA

Angela Da Cas Bundt é filha de Arlindo Armando Bundt e Neusa Teresinha Da Cas Bundt, nasceu em 14 de março de 1984, no município de Dom Pedrito, Rio Grande do Sul. No ano de 2003 ingressou no curso de Agronomia junto a Universidade Federal de Santa Maria, através do vestibular. Em março de 2008 colou grau, recebendo o título de Engenheira Agrônoma. Durante a graduação, iniciou sua vida científica como estagiária do Departamento de Solos, com ênfase em Fertilidade e Química do solo, logo após tornou-se bolsista de iniciação científica da FIPE por 32 meses. Em 2008, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas/RS, concluindo no dia 8 de março de 2010. Imediatamente após a conclusão do mestrado, ingressou no curso de doutorado no mesmo Programa concluindo em fevereiro de 2013. Em setembro de 2012 tornou-se pesquisadora da empresa DowAgrosciences® e atualmente mora em Santa Maria, RS.