

Determinação de Resíduos do Herbicida Trifluralin em Latossolo Roxo com Soja¹

M.C.S.S. Novo*, H.G. Blanco**, L.A. Ambrósio*,
R.R. Coelho***, R.B.F. Gimenez**, J.B. Arcas****

ABSTRACT

The degradation of trifluralin in a sandy clay loam soil cultivated with soybeans was determined under field conditions at Sumaré, State of São Paulo, Brazil. A split plot design was used with herbicide doses for the main plots and sampling data as subplots. Each main plot and subplot was randomized with four replications. Trifluralin was applied at the rate of 0.5, 0.8 and 1.1 kg/ha with incorporation within 10 cm of the soil surface. To establish the initial concentration of each dosage, samples were collected and analyzed immediately after application. On the initial sampling date and at 56, 84, 112, 168 and 224 days after incorporation, subsamples were taken from each main plot, mixed, and a sample taken. After extraction and cleanup, trifluralin residues were measured by gas chromatography using an electron capture detector with tritium foil. The amount of trifluralin present in the samples was calculated by comparing peak amounts of samples with those of appropriate standards. The results showed that there was a significant relationship between dosage and sampling data. The initial losses in the soil were larger with the application of trifluralin at the rates of 0.5, 0.8 and 1.1 kg/ha, which represents 29.4%, 32.6% and 59.3% respectively. The linear and quadratic effects of data within doses were significant, with minimum estimated residues of 0.034, 0.046 and 0.088 kg/ha at 168, 167 and 163 days after application for doses of 0.5, 0.8 and 1.1 kg/ha, respectively.

Key words: Trifluralin, residues, herbicides, gas chromatography.

RESUMO

A degradação de trifluralin foi determinada em condições de campo, no município de Samaré, Estado de São Paulo, Brasil, em latossolo roxo de textura argilo-arenosa cultivado com soja. O delineamento experimental, com quatro repetições, foi o de blocos ao acaso com parcelas subdivididas, sendo estudados nas parcelas doses de trifluralin e nas subparcelas épocas de amostragem. Trifluralin nas doses 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha foi aplicado e incorporado no solo na camada 0-10 cm. Para estabelecer a concentração inicial no solo de cada dose, foram coletadas amostras logo após a incorporação (0 dias) e para o estudo de degradação foram feitas amostragens aos 56, 84, 112, 126, 168 e 224 dias após a aplicação. Após a extração do trifluralin e purificação das amostras, os resíduos foram detectados em cromatógrafo a gás, com detector de captura eletrônica (fonte de trítio). Observou-se interação significativa entre dose e época de amostragem. As perdas que ocorreram logo após a aplicação para as doses de 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha foram respectivamente de 29.4%, 32.6% e 59.3%. As perdas iniciais no solo foram maiores com o aumento da dose. Os efeitos linear e quadrático de época dentro de dose foram significativas, estimando-se um resíduo mínimo aos 168, 167 e 163 dias após a aplicação no ordem de 0.034, 0.046 e 0.088 kg/ha para as doses 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha, respectivamente.

Palavra chave: Trifluralin, resíduos, herbicida, cromatografia.

INTRODUÇÃO

No Brasil, durante muitos anos, trifluralin foi um dos herbicidas mais aplicado na cultura da soja para o controle de gramíneas, principalmente. Para diminuir perdas devido a sua alta pressão de vapor e sua suscetibilidade à decomposição química, era aplicado em pré-plantio e incorporado. Embora seja degradado no solo, a sua aplicação freqüente nessa cultura, faz com que resíduos persistam por mais de uma estação de crescimento, podendo causar injúria à cultura susceptível plantada em rotação com soja.

1 Recibido para publicação em 4 de outubro de 1991.
Trabalho financiado pela Empresa Brasileira de
Investigação Agropecuária (EMBRAPA) e FAPESP.

* Instituto Agrônomo, Caixa Postal 28, 13100,
Campinas, SP, Bra

** Instituto Biológico, Caixa Postal 70, 13100, Campinas,
SP

*** Nortox Agro-Química S.A., Rua João Adolfo, 118, São
Paulo, 01000, SP.

**** ELANCO QUÍMICA LTDA., Estrada Paulínia -
Cosmópolis, km 137, 13150, Cosmópolis, SP.

Blanco *et al.* (1981, 1982 e 1984) estudando por meio de bioensaio a persistência de doses de trifluralin aplicados em solos arenoso, argiloso e barrento, observaram que há maior efeito residual no de textura média mas, esse período nunca foi inferior a 112 dias em nenhum desses solos.

Campanhola *et al.* (1982) observaram que para as condições do Brasil, o trifluralin se movimenta pouco no solo e sua persistência era tal que não promovia acúmulo após repetidas aplicações. Esse estudo porém, foi realizado em área onde não era sistematicamente aplicado esse produto. Parka e Tepe (1969) estudando 107 amostras de solo onde havia sido aplicado trifluralin repetidas vezes, observaram o contrário.

Tem sido observado que a persistência de herbicidas reflete a soma total dos processos físicos, químicos e biológicos que interagem entre si e modificam esses produtos no solo. Burnside (1974) observou que embora trifluralin seja pouco afetado pela lixiviação, adsorção e atividade microbiana, sua fitotoxicidade e persistência o são pelo tipo de solo.

McCall *et al.* (1972) estudando a adsorção de trifluralin por resinas mostraram que esse produto era adsorvido, principalmente, por ligações fracas em locais da resina onde não havia força coulombiana. Segundo esses autores o que afetava a fitotoxicidade de herbicidas, de modo geral, era o teor de matéria orgânica, o teor e o tipo de argila mineral, a capacidade de troca catiônica, o pH e a solubilidade do herbicida em água. Desses fatores, a maior eficiência em adsorver e reduzir a fitotoxicidade do trifluralin era devido ao teor de matéria orgânica. Grover (1974) observou que esse produto era fortemente adsorvido por adsorventes hidrofóbicos, principalmente, por celulose triacetato.

Swann e Behrens (1972) observaram que trifluralin pode ser fortemente adsorvido dentro dos espaços das intercâmbias de minerais de argila expansiva e, quando é pulverizado altas doses desse produto, ele pode ser carregado para esses locais de adsorção. Nas condições dos solos do Estado de São Paulo, é pouco provável que isso ocorra pois a maioria das argilas presentes são do tipo caulinita que é pouco expansiva.

Devido a escassez de informações no Brasil, tornou-se importante conhecer o efeito residual de

trifluralin e, determinar as quantidades remanescentes que, eventualmente, permaneçam em níveis fitotóxicos.

O objetivo desse trabalho foi determinar o resíduo de trifluralin remanescente no solo em diferentes épocas, em condições de campo, usando como método de análise a cromatografia gasosa.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado no Sítio Paraíso, Município de Sumaré, Estado de São Paulo, Brasil, em cultura de soja (*Glycine max.* (L.) Merrill 'UFV-1'), em latossolo roxo, unidade Água Vermelha, com as seguintes características: textura argilo-arenosa, com 47% de argila, 5% de silte, 48% de areia; P 44.0 µg/ml, 1.7% de matéria orgânica, pHCaCl₂ 4.8, K⁺ 163 µg/ml T.F.S.A., Ca²⁺ 3.1 emg/100 ml T.F.S.A., Mg²⁺ 0.7 emg/100 ml T.F.S.A., Al³⁺ 0.1 emg/100 ml T.F.S.A.

O delineamento foi em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas e, quatro repetições, tendo sido estudado nas parcelas as doses de trifluralin: 0.5 kg/ha, 0.8 kg/ha e 1.1 kg/ha e nas subparcelas, épocas de amostragens. Foram feitas amostragens de solo para análise de resíduo e para determinação da umidade relativa do solo, logo após a aplicação e incorporação do produto, 0 dias, e aos 56, 84, 112, 168 e 224 dias. As parcelas foram formadas por faixas de 45 m de comprimento por 3.6 m de largura, com 7 linhas de soja espaçadas de 0.50 m, considerando-se como subparcelas para as amostragens do solo, divisões de 5.0 x 3.6 m.

O herbicida foi aplicado em 16 de novembro de 1981, com pulverizador tratorizado, com sete bicos do tipo FS 7.5, espaçados em 0.50 m e incorporado ao solo na profundidade de 0.10 m com grade conjugada lisa de 42 discos. O consumo de calda foi de 200 l/ha.

As condições ambientais da região, segundo dados coletados junto a Seção de Climatologia do Instituto Agrônomo, durante condução do experimento estão apresentados no Quadro 1. As umidades relativas do solo nos dias das amostragens foram 9.9, 25.7, 22.3, 22.7, 16.2 e 23.3 respectivamente para 0, 56, 84, 112, 168 e 224 dias após a aplicação do produto.

Quadro 1. Condições ambientais da região durante a condução do experimento.

Meses	Temperatura (°C) média		Precipitação (mm)
	(max.)	(min.)	
Novembro	28.8	18.5	143.9
Dezembro	27.6	18.4	139.9
Janeiro	27.6	17.8	267.6
Fevereiro	30.4	19.4	123.8
Março	27.5	18.9	208.5
Abril	25.8	15.7	68.6
Maió	24.3	13.0	33.4
Junho	24.3	14.3	170.6

Todas as amostras de solo foram coletadas com cilindro de aço de 10.5 cm de diâmetro interno e 10.0 cm de altura, sendo retiradas em pontos diferentes da subparcela correspondente, seis sub-amostras, de modo a se obter uma amostra de solo composta, da camada 0-10 cm.

As amostras foram acondicionadas em caixas de papel, levadas para o laboratório, onde foram secas ao ar, peneiradas e armazenadas a -15°C até serem analisadas.

Antes da aplicação do produto, foram retiradas amostras de solo da camada 0-10 cm, na área experimental, destinadas à fortificações, para determinação da recuperação e limite de detecção do método. Para a recuperação foram preparados padrões de trifluralin em tolueno os quais foram misturados a 50 g de solo para produzir concentrações de 0.005, 0.01 e 0.05 ppm. O método utilizado para a determinação de resíduos de trifluralin no solo foi o de Decker e Griggs (1980).

O resíduo obtido pela extração e purificação da amostra foi dissolvida em tolueno e injetado em cromatógrafo gás líquido, CG - modelo 370, equipado com detector de captura eletrônica (fonte do trítio), com coluna cromatográfica de vidro de 1/8" de diâmetro interno por 6 pés de comprimento, empacotada com 3% de OV-225/cromosorb W silanizada, mantida a 182°C, usando nitrogênio como gás de arraste. As temperaturas do detector e do vaporizador foram, respectivamente, 210°C e 204°C.

Para a quantificação do resíduo de trifluralin na amostra, comparou-se as alturas do pico da amostra com a do padrão. Com o objetivo de se verificar a linearidade da relação entre a altura do pico e a concentração do herbicida foram preparados padrões de trifluralin nas concentrações de 0.01, 0.02, 0.03 e 0.04 µg/ml.

Os resultados obtidos foram submetidos a análise da variância com decomposição do efeito linear e quadrático de épocas de amostragem dentro de dose. Os testes de hipótese "F" e "t" foram aplicados ao nível de 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No solo tratado em laboratório com 0.005 ppm, 0.01 ppm e 0.05 ppm, as porcentagens médias de recuperação da trifluralin foram, respectivamente, 88%, 90% e 94%. A menor contaminação, 0.005 ppm, foi considerado o limite de detecção do método.

Em condições de campo, nas amostras retiradas logo após a incorporação do produto (Quadro 2 e Fig. 1), nota-se que houve diferença percentual relativa entre as doses aplicadas e as remanescentes no solo. As quantias remanescentes variaram de 0.377 a 0.540 kg/ha, sendo maior na dose 0.801 kg/ha. Em termos percentuais, ocorreu aumento com o aumento da dose. Guenzi e Beard (1974) relataram que ocorre perdas significativas de pesticidas durante a aplicação e que a quantia perdida, é afetada pela

natureza do produto, formulação, condições atmosféricas, método de aplicação e tamanho da gota. No caso de trifluralin, sua alta pressão de vapor, fotodegradabilidade e fraca adsorção pelo solo pode ter contribuído para sua perda relativamente alta.

Quadro 2. Valores médios de resíduos, em kg/ha e em porcentagem relativa das perdas, para três doses de trifluralina aplicadas em latossolo roxo, cultivado com soja.

Epoca	Dose (kg/ha)		
	0.5 (100%)	0.8 (100%)	1.16 (100%)
Dias após a aplicação			
0	0.377 (29.4)	0.540 (32.6)	0.435 (59.3)
56	0.154 (71.2)	0.251 (68.7)	0.256 (76.0)
84	0.083 (84.5)	0.066 (91.8)	0.132 (87.4)
112	0.068 (87.3)	0.163 (79.6)	0.120 (88.8)
168	0.076 (85.8)	0.063 (92.1)	0.101 (90.5)
224	0.039 (92.7)	0.061 (92.4)	0.111 (89.6)

Embora Smith e Wiese (1973) tenham relatado que quando é incorporado, a perda por volatilização é pequena, acredita-se que nesse experimento, a perda ocorrida seja devido, principalmente, a esse fator em decorrência da temperatura do solo no momento da aplicação (24.6°C). Bode *et al.* (1973) notaram que há uma relação exponencial entre temperatura e coeficiente de difusão do trifluralin e este valor aumenta ao máximo quando o solo está com 8% - 15% de umidade. No momento da aplicação o solo estava com 9.9% de umidade. Segundo Hollist e Foy (1971) o aumento no teor de umidade parece bloquear os locais ativos de absorção do herbicida e o produto que em condições de solo seco ficava adsorvido pela matéria orgânica e pela argila, ficaria ligado ao solo com menos intensidade. Quando o solo perdia o excesso de água por evaporação,

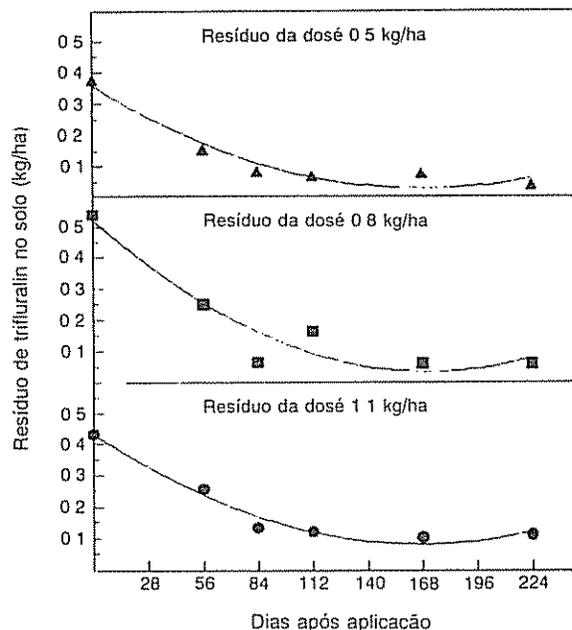


Fig. 1. Resíduo de trifluralin no solo (kg/ha), nas diferentes épocas de amostragem para as três doses aplicadas.

provavelmente, a densidade de vapor de trifluralin aumentava e esse se volatilizava.

Embora Leitis e Crosby (1974) tenham relatado que as dinitroanilinas são muito instáveis sob luz, Messersmith *et al.* (1971) encontraram que em condições de campo, a incorporação do trifluralin minimiza a exposição à luz solar e o produto é pouco dissipado sendo o mesmo confirmado por Smith y Wiese (1973).

Observa-se ainda no a no Quadro 2, uma tendência de redução do resíduo ao longo do tempo até 112 dias, estabilização aos 168 dias e, aos 224 dias, redução do resíduo de 49.28% em relação à amostra anterior.

A maioria dos autores consultados não relatam perda de trifluralin por lixiviação. Campanhola *et al.* (1982) observaram que a lixiviação de trifluralin depende principalmente da dose aplicada, da natureza do solo e do regime de água. Esses autores observaram que para a dose 0.670 kg/ha a lixiviação foi desprezível mas, esta pode ser observada para a dose 1.1 kg/ha. De certa forma, isso explica as maiores perdas relativas para a dose de 1.1 kg/ha como mostra o Quadro 2. As amostragens iniciais

coincideram com maior precipitação na região (referente aos meses de novembro a janeiro).

A análise da variância para os resíduos de trifluralin (Quadro 3) mostrou interação significativa entre a dose aplicada e épocas de amostragem, indicando que os resíduos; pelo menos em uma época, se comportaram de modo diferente em relação às doses aplicadas. Isto justificou o estudo do efeito da época de amostragem dentro de cada dose (Quadro 3).

Quadro 3. Análise da variância do resíduo de trifluralin (kg/ha) em latossolo roxo, cultivado com soja.

Causa da variação	GL	SQ	F
(Modelo)	(26)	(1.4483)	(33.08)*
Dose	2	0.0551	16.35*
Epoca	5	1.2970	154.03*
Bloco	3	0.0152	3.00*
Dose x Bloco	6	0.0146	1.45ns
Dose x Epoca	10	0.0664	3.39*
Resíduo	45	0.0758	
Total	71		
Coefficiente da variação	23.89%		

* = Significativo nível de 5% de probabilidade.

ns = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Na decomposição do efeito de épocas dentro de doses em componente linear e quadrático, o teste F foi significativo para todas as doses (Quadro 4).

Nos modelos ajustados, o componente quadrático foi positivo mostrando que os resíduos mínimos de trifluralin foram de 0.034 kg/ha, 0.046, 0.088 kg/ha, para as doses 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha obtidos, respectivamente, aos 165, 167 e 163 dias (Fig. 1).

Probst *et al.* (1967) encontraram aos 43 dias após a aplicação, aproximadamente, 20% da trifluralin aplicado. Neste ensaio, aos 43 dias estima-se que os resíduos foram 39.6%, 38.4% e 25.8%, respectivamente, das doses 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha. Isso estaria indicando que os resíduos remanescentes permaneceram fortemente aderidos às partículas de solo e, portanto, menos sujeito a remoção.

Esse comportamento coincide com os apresentados por Ebeling (1963) que propuseram duas fases para o desaparecimento dos defensivos agrícolas: uma fase de degradação mais acentuada após a aplicação e uma fase de persistência em que os resíduos ligados desaparecem lentamente, estando menos sujeitos a fatores climáticos.

Segundo Schweizer e Holsteiner (1966) os responsáveis pela degradação da trifluralin seriam a volatilização e as decomposições químicas e microbianas. Savage (1971) no entanto, relata que a

Quadro 4. Efeitos lineares e quadráticos de épocas de amostragem (dias) dentro de dose para resíduo de trifluralin.

Doses de trifluralin (kg/ha)	Coeficientes de regressão			R ² de F	Valor
	Constante	linear	quadrático		
	(nível de sig. do teste t)				
0.5	0.359173 (1%)	-0.003950 (1%)	0.000012 (1%)	84.9	59.16*
0.8	0.520211 (1%)	-0.005676 (1%)	0.000017 (1%)	85.9	63.91*
1.1	0.433592 (1%)	-0.004239 (1%)	0.000013 (1%)	90.3	97.70*

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

degradação por microrganismos é da ordem de 3% - 5% e portanto não seria o principal fator de dissipação.

CONCLUSOES

- As perdas iniciais de trifluralin após a aplicação são elevadas e foram influenciadas pela dose, aumentando com a mesma.
- O resíduo de trifluralin remanescente no solo apresenta comportamento conforme curva quadrática em relação às épocas de amostragem, tendendo para um mínimo aos 165, 167 e 163 dias após a aplicação para as doses 0.5, 0.8 e 1.1 kg/ha.
- Na amostragem realizada aos 224 dias ainda restava 10% do produto aplicado.

LITERATURA CITADA

- BARDSLEY, C.E.; SAVAGE, K.E.; WALKER, J.C. 1968. Trifluralin behaviour in soil. II. Volatilization as influenced by concentration, time, soil moisture content, and placement. *Agronomy Journal* 60:89-92.
- BLANCO, H.G.; NOVO, M.C.S.S.; COELHO, R.R.; OLIVEIRA, D.A. 1982. Comportamento do herbicida trifluralin em solos. III. Persistencia em solo arenoso cultivado com soja, na região de Pirassununga, estado do São Paulo. *Biológico* 48:217-221.
- BLANCO, H.G.; NOVO, M.C.S.S.; COELHO, R.R.; OLIVEIRA, D.A. 1981. Comportamento do herbicida trifluralin em solos. II. Persistencia em solo barrento cultivado com soja nas condições de Pirassununga, estado de São Paulo. *Biológico* 47:339-345.
- BLANCO, H.G.; NOVO, M.C.S.S.; COELHO, R.R.; CHIOBA, S. 1984. Comportamento do herbicida trifluralin em solos. IV. Persistencia em latossolo roxo cultivado com soja. In *Seminário Nacional de Pesquisa de Soja* (3., 1984, Campinas, SP, Bra.). Anais. Londrina, PR. EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Soja. p. 599-606.
- BODE, L.E.; DAY, C.L.; GEBHARDT, M.R.; GOERING, C.E. 1973. Production of trifluralin diffusion coefficients. *Weed Science* 21(5):489.
- CAMPANHOLA, C.; BROMILOW, R.H.; LORD, K.A.; RÜEGG, E.F. 1982. Comportamento de metribuzin e trifluralina no solo e sua absorção por soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 17(4):565-571.
- DECKER, O.D.; GRIGGS, R.D. 1980. Determination of trifluralin in agricultural crops and soils. Greenfield, Lilly Research Laboratories, 7 p. (Datilografado)
- EBELING, W. 1963. Analyses of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence and effectiveness of pesticides. *Residue Review* 3:35-163.
- GUENZI, W.D.; BEARD, W.E. 1974. Volatilization of pesticides. In *Pesticides in soil and water*. W.D. Guenzi (Ed.) Soil Science Society of America. p. 107-122.
- GROVER, R. 1974. Adsorption and desorption of trifluralin, triallate and diallate by various adsorbents. *Weed Science* 22:405-408.
- HOLLIST, R.L.; FOY, C.L. 1971. Trifluralin interactions with soil constituents. *Weed Science* 19:11-16.
- LEITIS, E.; CROSBY, D.G. 1974. Photodecomposition of trifluralin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 22(5):842-848.
- McMALL, H.G.; BORRY, R.W.; McCULLY, M.G.; MERKLE, M.G. 1972. Adsorption and desorption of picloram, trifluralin and paraquat by ionic and nonionic exchange resins. *Weed Science* 20:285-290.
- MESSERSMITH, C.G.; BURNSIDE, O.C.; LAVY, T.L. 1971. Biological and non-biological dissipation of trifluralin from soil. *Weed Science* 19(3):285-290.
- PARKA, S.J.; TEPE, J.B. 1969. The disappearance of trifluralin from field soils. *Weed Science* 17:119-123.
- PROBST, G.W.; GOLAB, T.; HERBERG, R.J.; HOLZER, F.J.; PARKA, S.J.; CHANS, C. VAN DER; TEPE, J.B. 1967. Fate of trifluralin in soils and plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15(2):592-599.
- SAVAGE, K.E. 1971. Nitratin and trifluralin persistence in soil. *Weed Science* 19(3):285-290.
- SCHWEIZER, E.E.; HOLSTEIN, JR., J.T. 1966. Persistence of five cotton herbicides in four southern soils. *Weed* 14(1):22-26.
- SMITH, D.T.; WIESE, A.F. 1973. Delayed incorporation of trifluralin and nitratin. *Weed Science* 21(1):163-169.