

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**INFLUÊNCIA DA VINHAÇA E DA PALHADA DE CANA-DE-
AÇÚCAR NA SORÇÃO DE HERBICIDAS APLICADOS EM
DIFERENTES SOLOS**

ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Campus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Agricultura).

BOTUCATU – SP

Julho – 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**INFLUÊNCIA DA VINHAÇA E DA PALHADA DE CANA-DE-
AÇÚCAR NA SORÇÃO DE HERBICIDAS APLICADOS EM
DIFERENTES SOLOS**

ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

Orientador: Prof. Dr. Caio Antonio Carbonari

Co-Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da UNESP – Campus
de Botucatu, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia (Agricultura).

BOTUCATU – SP

Julho – 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO
DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA
- LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Matos, Ana Karollyna Alves de, 1991-
M433i Influência da vinhaça e da palhada de cana-de-açúcar na
 sorção de herbicidas aplicados em diferentes solos / Ana
 Karollyna Alves de Matos. - Botucatu : [s.n.], 2014
 viii, 70 f. : tabs., fots. color., grafs.

 Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
 Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2014
 Orientador: Caio Antonio Carbonari
 Coorientador: Edivaldo Domingues Velini
 Inclui bibliografia

 1. Adsorção. 2. Cromatografia líquida. 3. Espectrometria
 de massa. I. Carbonari, Caio Antonio. II. Velini, Edivaldo
 Domingues. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de
 Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências
 Agronômicas. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "INFLUÊNCIA DA VINHAÇA E DA PALHADA DE CANA-DE-AÇÚCAR
NA SORÇÃO DE HERBICIDAS APLICADOS EM DIFERENTES SOLOS"

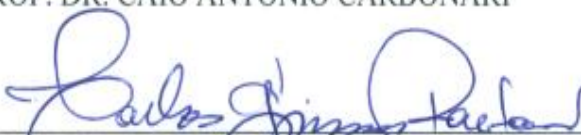
ALUNA: ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

ORIENTADOR: PROF. DR. CAIO ANTONIO CARBONARI

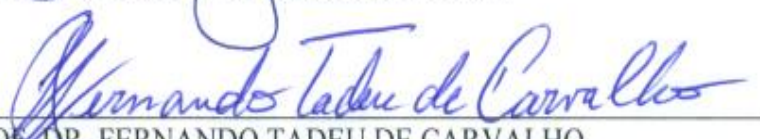
APROVADO PELA COMISSÃO EXAMINADORA:



PROF. DR. CAIO ANTONIO CARBONARI



PROF. DR. CARLOS GILBERTO RAETANO



PROF. DR. FERNANDO TADEU DE CARVALHO

Data da Realização: 10 de julho de 2014.

À minha mãe e tia, Maria Alves de Matos e Maria Ramalho de Moura, por serem meu chão, minha estrutura e minha maior motivação.

À minha avó, Ana Alves de Moura (*in memoriam*), pelo amor, apoio e precisos ensinamentos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor que é o meu rochedo, minha fortaleza, meu libertador, meu refúgio e minha cidadela, o Deus em quem confio, que me fortalece durante as tribulações e me conduz a vitória. O maior responsável por cada objetivo alcançado em meu viver.

A minha mãe Maria Alves de Matos e tia Maria Ramalho de Moura, que dedicaram todo seu amor e carinho, possibilitando e incentivando meu crescimento profissional. E pelos princípios e experiências imprimidas durante toda minha vida.

Ao Prof. Dr. Caio Antonio Carbonari por partilhar com generosidade sua sabedoria, pelo apoio e contribuições durante a execução deste projeto.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini por toda ajuda dispensada ao longo do trabalho.

Aos funcionários do laboratório de Matologia José Guilherme Cordeiro, José Roberto M. Silva e Marcelo L. Siono pelas preciosas colaborações durante a realização do experimento.

Aos meus inestimáveis amigos Jaqueline Malagutti Corsato e Magnun Antônio Penariol, pela grande amizade construída durante o período de pós-graduação, pelo apoio e valiosas colaborações.

Aos amigos e colegas de laboratório Giovanna Larissa Gimenes Cotrick Gomes, Gabrielle de Castro Macedo, Gilmar José Picoli Júnior, Diego Belapart, Plínio Saulo Simões, Edicarlos Batista de Castro e Renan Nascentes, pelos bons momentos de convívio e pela boa vontade ao cooperarem para conclusão das atividades práticas.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia/Agricultura e à Faculdade de Ciências Agrônômicas, pela oportunidade e formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Agradeço profundamente a todas as pessoas que entraram na minha vida, me inspiraram, comoveram e iluminaram com sua presença.

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
1 RESUMO	1
2 SUMMARY	3
3 INTRODUÇÃO	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
1.1 Controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar	8
1.2 Características físico-químicas dos herbicidas em cana-de-açúcar	10
1.3 Dinâmica de herbicidas no solo	13
1.4 Influência da vinhaça na dinâmica dos herbicidas no solo	19
1.5 Dinâmica de herbicidas na palhada.....	20
5 MATERIAL E MÉTODOS	25
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
7 CONCLUSÕES.....	60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
9 ANEXO.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados da análise química das amostras de solo utilizadas no experimento.	26
Tabela 2. Resultados da análise granulométrica das amostras de solos utilizadas no experimento.	27
Tabela 3. Resultado da análise química da vinhaça.	28
Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas para quantificação dos herbicidas.	32
Tabela 5. Curvas analíticas e faixas de concentração para cada herbicida analisado.....	33
Tabela 6. Massa molecular e íons secundários dos herbicidas analisados.	33
Tabela 8. Resultados das análises de regressão da massa de cada herbicida presente nas extrações e as frequências acumuladas, utilizando-se o modelo de Gompertz.	54
Tabela 9. Correlação da disponibilidade dos herbicidas na solução do solo, em função dos tratamentos e das características dos solos utilizados no experimento.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Solos dispostos em bandejas de isopor (A) e equipamento de pulverização dos herbicidas nos solos utilizados no experimento (B).	29
Figura 2. Saturação dos solos nos cartuchos com água destilada, água de palhada e vinhaça, para a extração da solução e o preparo das amostras para quantificação dos herbicidas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e espectrometria de massas.....	30
Figura 3. Extração da solução do solo por meio de solução extratora e preparo das amostras para a quantificação dos herbicidas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e espectrometria de massas.....	31
Figura 4. Cromatógrafo Líquido (Prominence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (3200 Q TRAP) – LC-MS/MS.	32
Figura 5. Cromatograma do amicarbazone com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	34
Figura 6. Cromatograma do imazapic com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	34
Figura 7. Cromatograma do diuron com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	35
Figura 8. Cromatograma do tebuthiuron com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	35
Figura 9. Cromatograma do clomazone com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Botucatu/SP, 2013.	36
Figura 10. Cromatograma do hexazinone com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	36
Figura 11. Cromatograma do sulfentrazone com os respectivos fragmentos na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	37
Figura 12. Concentração de amicarbazone disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	40
Figura 13. Concentração de imazapic disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	42
Figura 14. Concentração de diuron disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	44

Figura 15. Concentração de tebuthiuron disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	46
Figura 16. Concentração de clomazone disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	48
Figura 17. Concentração de hexazinone disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	50
Figura 18. Concentração de sulfentrazone disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.....	52
Figura 19. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de hexazinone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	55
Figura 20. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de amicarbazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	56
Figura 21. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de imazapic no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	56
Figura 22. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de tebuthiuron no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	57
Figura 23. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de sulfentrazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	58
Figura 24. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de clomazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	58
Figura 25. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de diuron no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.....	59

1 RESUMO

O sistema de produção com ou sem a presença de palhada, bem como, a aplicação de vinhaça nos canaviais, podem levar a alterações nas propriedades do solo e influenciar a disponibilidade dos herbicidas na solução do solo. Diante disto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da água, água após passar pela palha de cana-de-açúcar e vinhaça na disponibilidade na solução do solo dos herbicidas amicarbazone, clomazone, diuron, hexazinone, imazapic, sulfentrazone e tebuthiuron em diferentes solos. Adotou-se o esquema fatorial 3 x 31, com delineamento em blocos inteiramente casualizados com três repetições, sendo utilizadas 31 amostras de solos distintos quanto às características físicas e químicas e três tratamentos (água, água de lavagem de palha e vinhaça). As amostras de solo foram dispostas em bandejas e submetidas à aplicação dos herbicidas, em seguida foram acondicionadas em cartuchos plásticos e saturadas com água deionizada, água de lavagem de palha e vinhaça, permanecendo em repouso durante 18 horas sob refrigeração (8 ± 3 °C). Posteriormente, fez-se duas extrações, na primeira quantificou-se os herbicidas presentes na solução do solo e na segunda foi realizada a extração total do herbicida remanescente no solo para determinação da porcentagem de recuperação de cada herbicida testado. Para as quantificações utilizou-se um sistema LC-MS/MS, composto por um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC) acoplado ao espectrômetro de massas. O amicarbazone e o imazapic foram mais

disponibilizados na solução dos solos com a aplicação de água e água de lavagem de palha na maioria das amostras. Todavia, a adição de vinhaça promoveu uma maior disponibilização do diuron e tebuthiuron em todos os solos. O clomazone, hexazinone e sulfentrazone não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos. Os herbicidas com as maiores frequências de disponibilidade dos herbicidas nos solos foram o imazapic, hexazinone, amicarbazone e tebuthiuron. Entretanto, cerca de 6% do total aplicado de diuron foi disponibilizado na solução do solo.

Palavras-chave: adsorção, cromatografia líquida, disponibilidade de herbicidas, espectrometria de massas e HPLC.

INFLUENCE OF VINASSE AND STRAW OF CANE SUGAR ON THE SORPTION OF HERBICIDES IN DIFFERENT SOILS. Botucatu, 2014. 70f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

Adviser: CAIO ANTONIO CARBONARI

Co-adviser: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

2 SUMMARY

The production system with or without the straw as how the sugarcane vinasse application may cause some changes in the soil properties and may influence the availability of the herbicides in the soil solution. Based on that, the objective of this study was to evaluate the water influence after passing through the sugarcane straw and the vinasse, both correlated with the availability of the herbicides amicarbazone, clomazone, diuron, hexazinone, imazapc, sufentrazone and tebuthiuron in the soil solution in different kinds of soils. The factorial 3 x 31 with complete randomized block design, with three replications, was used with 31 physical and chemical different soil samples and three treatments (water, wash water straw and vinasse). The soil samples were arranged on trays and submitted to the herbicides application, then they were placed in plastic cartridges and

saturated with deionized water, wash water straw and vinasse, and remained resting for 18 hours under refrigeration (8 ± 3 °C). After that, two extractions were made: the first one quantifying the presence of the herbicides in the soil solution and in the second one the total extraction of herbicide remaining in the soil was taken to determine the recovery percentage of each herbicide tested. For quantifications it was used a LC-MS/MS system, compound of a High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) coupled with mass spectrometer. The amicarbazone and imazapic herbicides, in most samples, were more available in the soil solution with the water application and in the wash water straw. However, vinasse had promoted an increase availability of diuron and tebuthiuron in all soils. Clomazone, hexazinone and sulfentrazone showed no significative difference between the treatments. The herbicides with the highest frequency of availability of herbicides in soils were imazapic, hexazinone, amicarbazone and tebuthiuron. However, about 6% of the total of diuron applied was available in the soil solution.

Keywords: adsorption, liquid chromatography, availability of herbicides, mass spectrometry and HPLC.

3 INTRODUÇÃO

A colheita da cana-de-açúcar no Brasil está em plena transição, do sistema tradicional de colheita manual de cana inteira com queima prévia do canavial, para o sistema de colheita mecanizada de cana picada sem queima. A principal razão está no protocolo ambiental do setor sucroenergético, firmado em leis Federal e Estadual que estabelecem a eliminação do uso da queima da palha nos canaviais, garantindo a segurança e o bem-estar da população pela redução da emissão de dióxido de carbono e os demais impactos causados por esta prática.

No Estado de São Paulo, na safra de 2013/2014, até agosto, 88,8% da colheita foi mecanizada (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2014), deixando sobre o solo uma camada espessa de palhada que, dependendo das condições climáticas da região e da variedade utilizada, pode ser superior a 20 t ha⁻¹. A presença da palhada promove modificações químicas, físicas e biológicas no sistema agrícola, servindo como camada isolante do solo das amplitudes térmicas diurnas, reduzindo a evapotranspiração, enriquecendo o conteúdo de matéria orgânica do solo e favorecendo o desenvolvimento de microrganismos. Além disso, pode ter efeitos positivos no manejo de plantas daninhas promovendo modificações na comunidade infestante e, conseqüentemente, alterando o manejo e em alguns casos reduzindo os custos do manejo.

O acréscimo de matéria orgânica no sistema de cana crua é o principal componente que influencia na atividade dos produtos recomendados para a cana-de-açúcar. Quando associado à capacidade de troca catiônica dos solos correlaciona-se a atividade dos herbicidas de caráter iônico e não-iônico, pois, forma ligações hidrofóbicas com as moléculas, que são mais estáveis do que os componentes minerais (SILVA et al., 2007b). Desta forma, pode haver uma limitação da eficiência no controle das plantas daninhas devido à redução de sua disponibilidade na solução do solo, menos evidente que no sistema de plantio direto.

Os resíduos vegetais depositados sobre o solo atuam como uma barreira física que intercepta o herbicida aplicado, deixando-o vulnerável à degradação causada por processos como a volatilização e a fotodecomposição, até o momento em que ocorram precipitações ou irrigações que promovam a lixiviação e incorporação ao solo (LOCKE e BRYSON, 1997; NEGRISOLI et al., 2005). Outro possível impacto relacionado ao uso de herbicidas em cana crua é a alteração das propriedades físicas e químicas da água das chuvas ou de irrigações que transpõem a palhada, uma vez que ocorre a lavagem do herbicida e compostos da palha que pode modificar a dinâmica das moléculas no solo.

A agroindústria sucroalcooleira gera uma grande quantidade de resíduos com expressivo potencial poluidor. Contudo, alguns destes subprodutos podem ter uma aplicação posterior com vantagens econômicas, tais como, a torta de filtro, o bagaço e a vinhaça. A aplicação de vinhaça na fertirrigação de canaviais é uma prática muito difundida no país, tendo um grande potencial como fonte alternativa de potássio. As características da vinhaça são variadas, sendo normalmente rica em matéria orgânica e com composição mineral variável.

Dentre os efeitos positivos do seu uso destacam-se, a elevação temporária no pH, o aumento dos teores trocáveis (CTC) e disponibilidade de alguns nutrientes, melhoria na agregação do solo, aumento na retenção de água e no desenvolvimento da população microbiana do solo (SILVA e RIBEIRO, 1997). Contudo, dependendo do solo em que é utilizada os efeitos da vinhaça variam de acordo com o volume aplicado, o tempo de incubação no solo, as propriedades de adsorção de íons, a migração das bases, a exposição ao soluto existente na vinhaça e superfície de adsorção do solo, além das suas características inerentes (CAMARGO et al., 1984; SILVA et al., 2007a).

O aumento no teor do material orgânico, nas trocas de cátions e da macrofauna e microfauna podem alterar a dinâmica dos herbicidas utilizados nas áreas de

cultivo de cana-de-açúcar, possibilitando maior disponibilização do produto na solução do solo dependendo do período de incubação da vinhaça no solo e, consequentemente, sujeitando-o aos processos de transporte e degradação. Em alguns casos, a adição de vinhaça pode promover a movimentação das moléculas de herbicida às camadas mais profundas, bem como, acelerar o processo de mineralização.

A maioria das moléculas registradas para a cana-de-açúcar são aplicadas em pré-emergência, geralmente, apresentam alta mobilidade e efeito residual prolongado nos solos (PEÑAHERRERA-COLINA et al., 2005; BLANCO et al., 2010). Dentre os principais herbicidas utilizados estão o amicarbazone, o clomazone, a mistura formulada de diuron+hexazinone, o imazapic, o sulfentrazone e o tebuthiuron, aplicados principalmente em pré-emergência e com características físicas e químicas distintas.

As características do solo, tais como, o teor de matéria orgânica, minerais de argila, textura, pH, atividade microbiana e umidade, bem como, as condições ambientais como a temperatura, a pluviosidade e a luminosidade, relacionam-se, diretamente, com as propriedades físico-químicas das moléculas na regulação da dinâmica dos herbicidas no ambiente, especialmente nos solos. Dentre os principais atributos dos produtos que devem ser consideradas destacam-se a solubilidade, a pressão de vapor, a constante de ionização e o coeficiente de partição octanol-água.

Deste modo, o sistema de produção com ou sem a presença de palhada, tal como, a aplicação de vinhaça na fertirrigação dos canaviais podem levar a alterações das características físico-químicas do solo e do potencial de sorção das moléculas. A compreensão dos processos associados à sorção possibilita recomendações mais precisas quanto às doses a serem aplicadas, que podem ser ajustadas segundo às características do solo e do manejo da área. Havendo uma maior previsibilidade da extensão da movimentação e persistência dos herbicidas, tendo como consequência a oportunidade de redução dos custos de produção e dos riscos de contaminação ambiental.

Partindo deste pressuposto, o trabalho teve por objetivo avaliar influência da água, água após passar pela palha de cana-de-açúcar e vinhaça na disponibilidade na solução do solo dos herbicidas: amicarbazone, clomazone, diuron+hexazinone, imazapic, sulfentrazone e tebuthiuron, comumente usados na cultura da cana-de-açúcar em diferentes tipos de solo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) do mundo. Com área colhida na safra 2013/2014 de 8,81 milhões de hectares, processando uma quantidade de cerca de 658,8 milhões de toneladas. A região sudeste detém 63,3% da área plantada no país, sendo o Estado de São Paulo o maior produtor com 51,7% (4,5 milhões de hectare) da área colhida (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2014).

A cana-de-açúcar é uma planta altamente eficiente na utilização de recursos disponíveis para o seu crescimento e desenvolvimento, contudo, tem um desenvolvimento inicial lento quando comparada às plantas daninhas. Estas são mais adaptadas ao ambiente e em muitos casos utilizam os mesmos recursos limitantes do meio de forma eficiente (PROCÓPIO et al., 2003), tais como, água, luz e nutrientes. Fato este, que pode ocasionar queda na produção de até 82% com a alta incidência de *Brachiaria decumbens* (KUVA et al., 2001), enquanto o *Cyperus rotundus* e *Ipomoea hederifolia* resultam em perdas de 45,2% e 46%, respectivamente (DURIGAN et al., 2005; SILVA et al., 2009).

A interferência negativa oriunda da presença das plantas daninhas pode causar a depreciação na quantidade e qualidade da cana-de-açúcar, diminuindo o número de cortes viáveis e aumentar os custos de produção. Assim, destacam-se as plantas daninhas como um dos principais componentes do agroecossistema dos canaviais. Dentre, as espécies mais importantes em cana-planta e soca estão: a tiririca (*Cyperus rotundus*); capim-camalote (*Rottoboellia exaltata*); capim-elefante (*Pennisetum atropurpureu*); corda-de-viola (*Ipomoea grandifolia*); capim-fino (*Brachiaria mutica*); capim-colonião (*Panicum maximum*); grama-seda (*Cynodon dactylon*); capim-guiné (*Paspalum paniculatum*); siratro (*Macroptilium atropurpureu*); braquiária (*Brachiaria decumbens*); capim-colchão (*Digitaria insularis*); caruru (*Amaranthus hybridus*); serralhinha (*Emilia coccinea*) e capim colchão (*Digitaria* spp) (OLIVEIRA e FREITAS, 2008).

Contudo, ao longo dos anos com o uso da colheita mecanizada promoveu modificações na flora infestante, havendo a adaptação de algumas espécies, principalmente, com o aumento da infestação de trepadeiras do gênero *Merremia* e *Ipomoea* nas áreas (CORREIA et al., 2010). Entre as quais encontra-se *Ipomoea nil*, *Ipomoea quamoclit*, *Ipomoea hederifolia*, *Ipomoea grandifolia*, *Ipomoea purpurea* e *Merremia cissoides* (KUVA et al., 2007).

O processo de interferência das plantas daninhas é influenciado por fatores ligados à própria cultura (variedade, espaçamento e densidade de plantio), à época e extensão do período de convivência e aos fatores característicos das plantas daninhas (composição específica, densidade e distribuição) (PITELLI, 1985).

No caso da cana-de-açúcar, as características próprias da cultura favorecem o prolongamento do período de convivência, e consequente competição. Em cana-planta, o período crítico de prevenção da interferência (PCPI) em área infestada por capim-braquiária inicia-se aos 89 dias após o plantio e estendendo-se até 138 dias (KUVA et al., 2001). Enquanto nas soqueiras, o PCPI localiza-se de 30 a 100 dias na soca-seca e de 30 a 60 dias na soca-úmida após a emergência da cultura.

Em sistemas de produção intensivos como o da cultura da cana-de-açúcar, a alta produtividade obtida é mantida principalmente pelo uso de herbicidas com o intuito de reduzir possíveis interferências causadas pela presença das plantas daninhas, caracterizando-se como a principal ferramenta para o manejo destas espécies. No Brasil, cerca de 241 formulações estão registradas para uso nesta cultura, descritas pelo Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários, a maioria está recomendada para aplicação em pré-emergência

logo após a colheita (AGROFIT, 2014). Entre os herbicidas mais utilizados encontram-se o amicarbazone, o clomazone, a mistura de diuron+hexazinone, o imazapic, o sulfentrazone e o tebuthiuron.

1.2 Características físico-químicas dos herbicidas em cana-de-açúcar

O mecanismo de ação do amicarbazone é a inibição da fotossíntese das plantas daninhas, atuando na reação de Hill (fotossistema II), inibindo o transporte de elétrons entre a Q_a (quinona localizada na proteína de membrana D2) e a Q_b (quinona localizada da proteína de membrana D1), paralisando a fixação de CO_2 e a produção de ATP e $NADPH_2$, que são elementos imprescindíveis ao crescimento das plantas. A morte das plantas pode ocorrer devido a outros processos, tais como a peroxidação de lipídeos e proteínas, causando a desestruturação das membranas e degradação de clorofila (DAYAN et al., 2009).

Este herbicida controla as principais plantas daninhas da cultura da cana-de-açúcar tanto mono como dicotiledôneas, sendo absorvido pelo sistema radicular e pelas folhas. É aplicado em pré-emergência e pós-emergência precoce com meia vida que varia de 90 a 180 dias dependendo das peculiaridades da área na qual é utilizado. Tem como características principais a elevada solubilidade em água (4600 mg L^{-1} à 25°C e $\text{pH} = 4$ a 9) e baixa a moderada capacidade de adsorção (K_{oc} de 23 a 37), o que leva a ser considerado um produto com alta mobilidade no solo. É um herbicida não volátil, pois apresenta pressão de vapor de $1,3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ à temperatura de 20°C . Deste modo, o mecanismo de degradação inicial é a atividade microbiana (TOLEDO et al., 2009).

O clomazone é um herbicida do grupo das isoxazolidinonas, atua em alguns sítios enzimáticos da rota da síntese dos pigmentos carotenoides, com isso ocorre a fotooxidação da clorofila em estado triplet surgindo o sintoma característico de albinismo (OLIVEIRA JR, 2011). É aplicado em pré-emergência para controle de diversas espécies de plantas daninhas, apresentando elevada solubilidade em água de 1100 mg L^{-1} , alta pressão de vapor de $1,92 \times 10^{-2}$, com alta capacidade de adsorção ($K_{oc} = 300$) e meia-vida de 56 dias no solo. O teor de matéria orgânica no solo é o fator principal que determina a sorção, sendo que a textura exerce um papel secundário, assim, é adsorvido por coloides em proporções relativamente elevadas, razão pela qual apresenta baixa lixiviação no perfil do solo. A

decomposição dá-se basicamente pela ação dos microrganismos, com pouca influência da hidrólise e fotólise (ALMEIDA e RODRIGUES, 1988).

A mistura formulada de diuron + hexazinone constitui o produto mais utilizado no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar provendo um incremento no controle. O diuron possui maior eficiência sobre as latifoliadas e o hexazinone controla principalmente as gramíneas. Ambos são herbicidas com mecanismo de ação que age no fotossistema II (PSII). O diuron pertence ao grupo dos derivados da ureia, com dinâmica no ambiente altamente dependente das características dos solos, sendo pouco móvel quando adsorvido aos coloides e à matéria orgânica (DIAS et al., 2003), em decorrência da sua baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1}), baixa pressão de vapor ($9,2 \times 10^{-6}$), alta capacidade de adsorção à fração orgânica do solo ($K_{oc} = 480$) e com meia-vida de aproximadamente 50 dias (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011).

O hexazinone, pertence à classe das triazinonas sendo registrado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar. Em solos com maior teor de argila e de matéria orgânica, apresenta dessorção intensa em relação à sorção, sendo comum a presença deste produto na solução do solo estando passível de lixiviação, devido a sua alta solubilidade (ARSEGO, 2009).

O imazapic é um herbicida que pertence ao grupo químico das imidazolinonas, com mecanismo de ação inibidor da síntese de aminoácidos de cadeia ramificada e sítio de atuação na enzima acetolactato sintase (ALS) (OLIVEIRA JR, 2011). A sua meia-vida no solo é maior que 180 dias, variando a partir das condições edafoclimáticas locais, sendo degradado principalmente devido a atividade microbiológica. É um herbicida de caráter ácido ($pK_a = 3,9$) e com solubilidade de 2200 mg L^{-1} a 25°C , assim, a sua mobilidade no solo muito influenciada pelo pH e matéria orgânica. Em diferentes tipos de solo o produto apresenta mobilidade intermediária. Solos com elevado conteúdo de matéria orgânica, pH com valores reduzidos e teor de argila e hidróxidos de ferro e alumínio a capacidade de sorção aumenta (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011).

O sulfentrazone é um herbicida seletivo recomendado para o controle de plantas daninhas anuais e aplicado em pré-emergência. A presença desta molécula nas plantas promove inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (Protox), envolvida na rota metabólica da síntese da clorofila e citocromos. Esta enzima converte o protoporfirinogênio-IX em protoporfirina-IX, com uso de oxigênio molecular. Desta forma, a ação do sulfentrazone leva ao acúmulo de protoporfirinogênio-IX no cloroplasto,

ocorrendo a sua difusão para o citoplasma onde com a presença de luz e oxigênio molecular há a formação de oxigênio singleto, responsável pela a peroxidação dos lipídeos das membranas e, posterior, morte da planta (JACOBS e JACOBS, 1984).

Além disso, é considerado um herbicida ácido fraco com constante de ionização (pK_a) igual a 6,56, com pressão de vapor de $1,07 \times 10^{-7}$ Pa à 25°C e solubilidade em água de 110 mg L^{-1} (GREY et al., 1997; RODRIGUES e ALMEIDA, 2011). A degradação microbiana é considerada o principal método de dissipação e dependendo do tipo de solo e das condições climáticas a meia-vida varia de 24 a 113 dias (OHMES et al., 2000).

O tebuthiuron pertence ao grupo químico dos derivados da ureia, portanto, age no fotossistema II. O produto possui um amplo espectro de controle de diversas espécies, devendo ser aplicado em pré-emergência das plantas daninhas anuais, com doses que variam de $1,6$ a $2,4 \text{ L ha}^{-1}$ em função das características físicas do solo. As principais características do ingrediente ativo são a solubilidade em água de $2,57 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C, pressão de vapor de $0,27 \text{ mPa}$ a 25°C e seu K_{oc} é 80 mg L^{-1} . A degradação do tebuthiuron ocorre, principalmente, via microbiana e as perdas por fotodecomposição e volatilização são insignificantes. O uso de doses recomendadas pode levar a meia-vida de 12 a 15 meses, de acordo com as características do solo (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011).

A maior parte da colheita de cana-de-açúcar ocorre no período semi-seco, exigindo a aplicação de herbicidas com propriedades que permitam o uso nestas condições, fundamentando-se em aspectos relacionados à sua dinâmica no solo. Os herbicidas utilizados devem apresentar moderada/alta solubilidade em água e fraca ou moderada adsorção ao solo. Desta forma, mesmo numa condição de baixa umidade no solo, parte do produto será desorvida para a solução e estará disponível para absorção pela radícula e/ou caulículo das plântulas (CORREIA e KRONKA, 2010). No entanto, adaptados à aplicação de herbicidas nesta época, os produtores de cana têm-se deparado com algumas adversidades no controle de plantas daninhas nos últimos anos, em virtude, da palha oriunda do corte mecanizado da cana-de-açúcar. A palha depositada na superfície do solo altera toda a dinâmica dos herbicidas, especialmente, os de pré-emergência com ação exclusiva no solo.

Neste sistema de colheita, dá-se a preferência pela escolha de produtos com alta solubilidade em água, hidrofílicos ou medianamente lipossolúveis, pouco ou não voláteis, com fraca ou moderada adsorção ao solo (VIDAL, 2002; RODRIGUES e

ALMEIDA, 2011; PROCÓPIO et al., 2008). Assim, com pequena quantidade de água ou irrigações (como por exemplo, a vinhaça), podem ser incorporados ao solo.

Portanto, não é importante apenas compreender a dinâmica dos produtos na palha, mas também, os processos envolvidos a partir de sua lixiviação até o solo e a sua chagada neste, devido às alterações promovidas pelos resíduos dos herbicidas nesse ambiente.

1.3 Dinâmica de herbicidas no solo

O uso recorrente de herbicidas em grandes áreas produtoras tem suscitado preocupações quanto à liberação inadequada desses compostos no ambiente. De modo particular, o uso intensivo de herbicidas visando o controle das plantas daninhas no cultivo de cana-de-açúcar, atingem áreas próximas ao cultivo e registra-se grande ocorrência de resíduos destes produtos, por ser uma cultura em que se emprega grande quantidade deste herbicida para o manejo de plantas daninhas (VIVIAN et al., 2007).

A maior parte do total dos herbicidas aplicados não atinge a superfície-alvo e acabam sendo lançados direta ou indiretamente ao solo, que atua como o principal receptor e acumulador desses compostos. Ao entrar em contato com o solo, os herbicidas podem permanecer na solução ou serem retidos pela matriz do solo, estando sujeito a três principais processos: retenção, transporte e transformação. A retenção envolve mecanismos como a absorção pelas plantas, a adsorção aos colóides do solo e a precipitação, influenciando direta ou indiretamente a intensidade do transporte (escoamento superficial, lixiviação e volatilização) e da transformação (degradação química, degradação biológica e fotodecomposição) (PRATA e LAVORENTI, 2000; SPADOTTO et al., 2003).

A sorção de herbicidas no solo engloba mecanismos específicos de dissipação, como a absorção, a precipitação e a adsorção, regulando o fenômeno de retenção e influenciando no transporte, na transformação e na biodisponibilidade dessas moléculas no solo. A adsorção é o processo no qual as moléculas de herbicida são retidas na superfície dos colóides do solo devido às atrações elétricas entre si e as partículas de solo, sendo reversível quando as moléculas do herbicida se desligam, retornando à solução do solo, processo este denominado de dessorção (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

A dinâmica do herbicida no solo não é regida por um único atributo específico capaz de ditar a sorção dos herbicidas no solo. Entretanto, as interações entre os

teores as características do solo e as propriedades físico-químicas das moléculas, representam um papel de destaque na capacidade de adsorção dos herbicidas. O teor de matéria orgânica, o valor do pH, assim como, o tipo e a quantidade de argila presentes nos solos são as características mais importantes dos solos ligadas a retenção dos herbicidas (SILVA et al., 2007b). Os solos tropicais são altamente intemperizados e apresentam elevado teor de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio. Além disso, apresentam predominância de minerais de argila do tipo 1:1, que têm cargas de atração que podem ser geradas em suas bordas, permitindo a adsorção de herbicidas catiônicos (MANCUSO et al., 2011).

A matéria orgânica é o principal componente que influencia na atividade dos herbicidas aplicados em solos tropicais, sendo a tendência de sorção de uma molécula à matéria orgânica determinada pelo coeficiente de sorção para carbono orgânico - K_{oc} (OLIVEIRA JR, et al. 2001). Juntamente com a capacidade de troca catiônica o teor de matéria orgânica favorece a adsorção de herbicidas (PRATA e LAVORENTI, 2000), principalmente, os de caráter básicos ou não-iônicos.

Os ácidos fúlvicos ou húmicos são compostos orgânicos comumente envolvidos nas interações de ligação do herbicida. Têm como função o incremento da área de superfície específica e a presença de grupos funcionais, tais como, carboxilas, hidroxilas e aminas (DE PAOLIS e KUKKONEN, 1997). A ligação às moléculas de herbicida pode ocorrer por sorção (forças de Van de Waal, pontes de hidrogênio ou hidrofóbicas), interações eletrostáticas (transferência de carga, doador ou receptor de íons), ligação covalente ou a combinação destas reações. Quando os herbicidas estão adsorvidos ocorre a redução da sua atividade biológica e mobilidade no solo (WEBER, 1980; BOLLAG et al., 1992).

As principais propriedades dos herbicidas são o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), a constante de ionização (pK_a), a solubilidade (S), a pressão de vapor (PV) e a meia-vida ($T_{1/2}$) (CHRISTOFFOLETI e LOPÉZ-OVEJERO, 2005).

O coeficiente de partição (K_{ow}) refere-se a proporção entre a quantidade do herbicida que migra para o solvente orgânico apolar (octanol) ou para um solvente polar (água), representando a intensidade da afinidade da molécula pela fase polar e apolar. Geralmente, os herbicidas apolares/hidrofóbicos ($K_{ow} > 10.000$), possuem uma maior capacidade de adsorção à fração orgânica dos coloides do solo, enquanto os polares/hidrofílicos ($K_{ow} < 10$) têm uma maior afinidade em relação à fração mineral (SILVA et al., 2007b).

A constante de ionização (pK_a) representa a capacidade de dissociação da molécula de herbicida, num determinado valor numérico de pH em que o produto apresenta 50% das moléculas na forma não-dissociada (molecular) e metade na forma dissociada (ionizada) (PROCÓPIO et al., 2003). De acordo com a constante de ionização, os herbicidas iônicos podem ser classificados em herbicidas ácidos ou herbicidas básicos (OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009).

Os ácidos fracos abrangem os grupos das sulfonilureias, sulfonamidas e imidazolinonas, que são ânions fracamente adsorvidos ao solo. Quando o pH da solução do solo diminui, o imazaquin e o imazethapyr aparecem nas formas associadas em maior proporção devido ao seu pK_a , aumentando a quantidade de compostos adsorvidos e diminuindo o herbicida biodisponível na solução do solo (LOUX et al., 1989; AICHELE e PENNER, 2005). O pH da solução do solo, juntamente com o teor de matéria orgânica, são os fatores que mais influenciam a dinâmica desses herbicidas.

O alachlor, tal como o diuron, é um herbicida não-ionizável neutro com capacidade de sorção geralmente correlacionada significativamente à quantidade de carbono orgânico. Com coeficiente de adsorção (K_d) variando de 0,53 a 5,51 e coeficiente de sorção para carbono orgânico (K_{oc}) de 74 a 150 em solos tropicais, com reduzida mobilidade a moderada no solo. Contudo, as bases fracas, tal como o hexazinone, que são predominantemente protonados a níveis de pH inferiores aos seus valores de pK_a , apresentou baixa sorção nos solos com valores de $K_d < 1,60 \text{ L kg}^{-1}$, variando de $0,13 \pm 1,58 \text{ L kg}^{-1}$, sendo também influenciado pela variação no conteúdo de carbono orgânico. (OLIVEIRA JR et al, 2001). Existem diversos relatos de detecção de hexazinone em análises de solo e água, decorrente da movimentação destas moléculas por *runoff* e lixiviação, restringido o seu uso nos Estados Unidos da América - EUA (MAYACK et al., 1982).

A solubilidade de um herbicida é expressa pela quantidade máxima com que este é dissolvido em água pura, a uma determinada temperatura, até que ocorra a saturação da solução. Os produtos altamente solúveis têm uma maior quantidade de grupos hidrofílicos em sua estrutura, estando mais disponíveis na solução do solo, em detrimento à retenção, sendo propensos à degradação e ao transporte, especialmente, a lixiviação. A solubilidade também pode ser correlacionada ao grau de ionização das moléculas, embora isso não sirva como regra geral (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

As imidazolinonas podem ser altamente propensas à contaminação das águas superficiais e subterrâneas, por sua alta solubilidade em água e alta persistência

no ambiente. Nos EUA, resultados de análises de 130 amostras coletadas de águas de córregos e rios, foram encontrados 16 ingredientes ativos de herbicidas pertencentes aos grupos das sulfonilureias, sulfonamidas e imidazolinonas, sendo detectados em 83% das amostras. A análise de outras 129 amostras de águas superficiais, revelou em 90% ou mais a presença de acetochlor, alachlor, atrazine, cyanazine e metolachlor. Dentre estas moléculas, a atrazine teve a maior concentração ($3,97 \mu\text{L}^{-1}$), seguida por metolachlor ($1,73 \mu\text{L}^{-1}$), acetolachlor ($0,411 \mu\text{L}^{-1}$) e alachlor ($0,045 \mu\text{L}^{-1}$) (BATTAGLIN et al., 2000).

A pressão de vapor corresponde a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com o líquido, a uma determinada temperatura. Indica o grau de volatilização da molécula, ou seja, a sua tendência de se perder para a atmosfera na forma de gás. As moléculas com elevada pressão de vapor têm baixa solubilidade em água e menor tendência à adsorção, podendo ser degradadas por fotólise.

A meia-vida é definida pelo tempo, em dias, necessário para que metade das moléculas do herbicida sejam dissipadas, abrangendo os processos de degradação, metabolização e formação de resíduo ligado (SILVA et al., 2007b). É normalmente usado como parâmetro que indica o período residual do produto e depende de fatores como o solo (textura, pH e teor de material orgânico), população microbiana (atividade e densidade), ambiente (radiação, temperatura e precipitação) e práticas culturais (sistema de semeadura e manejo).

Uma vez disponível na solução do solo o herbicida pode ser transportado, absorvido ou degradado. A lixiviação caracteriza-se como a principal forma de transporte, dá-se pelo movimento descendente dos produtos na matriz do solo por fluxo de massa, juntamente com a água do solo (ZAPPAROLI, 2009), e é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, permitindo que estes possam atingir sementes ou plantas em germinação. Em alguns casos, o produto pode controlar as plantas daninhas mesmo posicionado na superfície do solo (BACHEGA et al., 2009). Entretanto, a maioria dos herbicidas aplicados em pré-emergência usados em cana-de-açúcar apresentam alta mobilidade, podendo maximizar as chances de contaminação do lençol freático.

O amicarbazone quando aplicado em solo de textura arenosa ($1,05 \text{ kg ha}^{-1}$) com pouco conteúdo de carbono orgânico (15 g dm^{-3}) e baixa capacidade de troca catiônica ($3,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) apresentou elevada lixiviação a partir da lâmina de 60 mm de água, constatando menor efeito residual. Observou-se o controle total das plantas até uma profundidade de solo de 5-10 cm quando foi utilizada uma lâmina de irrigação 20 mm e 10-

15 cm de profundidade com uma lâmina de 40 mm. Em solo argiloso com a aplicação de 1,40 kg ha⁻¹ de amicarbazone, lâminas de 20 a 80 mm de água reduziram a biomassa da espécie bioindicadora (*Cucumis sativus*) até a profundidade de 5-10 cm, com o uso deste herbicida (POSSAMAI et al., 2013). Com base nesses resultados, concluíram que as amostras de solo com textura arenosa têm maior movimentação das moléculas amicarbazone em comparação com solos com textura argilosa. Em geral, o amicarbazone apresentou efeitos residuais mais elevados em amostras de solo com textura argilosa, independente da dose aplicada.

Negrisoni et al. (2007b) verificaram excelente controle com 1,40 Kg ha⁻¹ de amicarbazone sobre *Brachiaria plantaginea*, *B. decumbens* e *Ipomoea grandifolia* após simulação de chuva de 2,5 mm. O controle de *B. decumbens* aos 14, 21, 28, 35, 42, 49 e 56 dias após a aplicação (DAA) foi considerado excelente (cerca de 90%).

O sulfentrazone pode ser lixiviado para camadas mais profundas no perfil do solo, dependendo da quantidade de chuva e o período decorrido após sua aplicação. Rodrigues et al. (1999) verificaram que o herbicida ultrapassou a camada de 10 cm com lâmina de irrigação de 20 mm após 24 horas da pulverização. Em Nitossolo Vermelho foi encontrado até 7,5 cm de profundidade, enquanto em Neossolo Quartzarênico até 12,5 cm, mesmo quando as colunas de solo foram submetidas a 90 mm de precipitação (ROSSI et al., 2003).

Bachega et al. (2009) observaram que o sulfentrazone mesmo com a adição de adjuvante, não foi capaz de reduzir a matéria seca de plântulas de *Ipomoea nil* na camada superficial até 2,5 cm sob precipitação de 67 mm. Os resultados sugeriram que devido aos baixos valores de pH do solo (4,9) em todas as camadas, aliado ao baixo potencial de lixiviação do herbicida, reduziram a movimentação. Herbicidas como o sulfentrazone apresentam maior dissociação quando o pH do solo é menor do que o pK_a do herbicida (6,56), reduzindo a sua eficiência no campo (ALVES et al., 2004).

O clomazone + hexazinone (1 e 0,25 kg ha⁻¹) aplicado no topo de colunas de PVC preenchidas com solo Argiloso Distroférico de textura média (com 710 g kg⁻¹ de areia; 80 g kg⁻¹ de silte; 210 g kg⁻¹ de argila e 13 g dm⁻³ de matéria orgânica) foi detectado abaixo de 20 cm no perfil do solo somente quando foi simulado 160 mm de água, evidenciando expressiva suscetibilidade à lixiviação desta mistura. O efeito supressor da mistura clomazone+hexazinone foi superior ao do ametryne na camada mais superficial das colunas de solo (0-10 cm), independentemente da quantidade de água percolada. O

clomazone tem solubilidade moderada (1100 mg L^{-1}), é adsorvido por coloides do solo em proporções altas, acarretando em baixo potencial de lixiviação, enquanto o hexazinone tem alta solubilidade em água (32.000 mg L^{-1}) e baixa sorção, sugerindo que houve segregação das moléculas no perfil do solo, onde o clomazone, provavelmente, atuou mais fortemente nos primeiros centímetros do perfil e o hexazinone pode ter sido mais efetivo nas camadas abaixo de 10 cm de profundidade do solo (PASSOS et al., 2011).

Em trabalhos realizados por Inoue et al. (2008) o diuron apresentou alta estabilidade no solo argiloso, mesmo com a dose máxima. As lâminas de água superiores a 60 mm promoveram sua movimentação nas amostras de solo arenoso, entretanto para o de textura argilosa, independentemente da quantidade aplicada, a movimentação do herbicida se restringiu à camada superficial (0-5 cm), recomendando-se aplicações de doses elevadas para os solos argilosos ou ricos em matéria orgânica em pré-emergência, devido à maior sorção do produto.

Souza et al. (2001) aplicaram 1000 mL de solução de tebuthiuron, que continham $10,36 \text{ mg L}^{-1}$ de ingrediente ativo, equivalente a três vezes a dosagem usada no campo ($2,5 \text{ kg ha}^{-1}$), no topo de colunas de Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Neossolo Quartzarênico (RQ). O volume de solução utilizado corresponde a uma lâmina de água de 57 mm. A recuperação do produto na solução foi de 10,2% do total aplicado nos primeiros 60 cm de profundidade da coluna com RQ, mostrando que 89,8% do total aplicado ficou retido na coluna. No LVdf, houve uma recuperação de apenas 0,023%, ficando praticamente todo o produto retido nos primeiros 10 cm de solo da coluna. No LVd, 98,96% do produto aplicado ficou retido nos primeiros 20 cm de solo da coluna. No solo RQ houve lixiviação de tebuthiuron até 60 cm de profundidade; no LVd, até 20 cm, e no LVdf, até 10 cm. No LVdf, com maior teor de carbono orgânico na primeira camada (0-10 cm), não houve lixiviação no perfil além dessa camada. No RQ, os teores baixos de matéria orgânica, que provocaram menor adsorção, contribuíram para a lixiviação mais profunda do produto no solo.

Estes estudos revelam que maior teor de argila e incremento de matéria orgânica do solo reduzem a concentração de herbicida presente na solução do solo, demonstrando, que a quantidade destes componentes é proporcional ao potencial de sorção.

1.4 Influência da vinhaça na dinâmica dos herbicidas no solo

A vinhaça é o subproduto oriundo da destilação da fermentação do álcool de cana-de-açúcar. É um efluente de destilarias com grande capacidade de contaminação e alto valor fertilizante, que têm como principal constituinte a matéria orgânica sob a forma de ácidos orgânicos e altas concentrações de cátions (potássio, cálcio e magnésio), sendo variável de acordo com a origem do mosto (FREIRE e CORTEZ, 2000).

É comumente utilizada na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar, que além de suprir parte das necessidades nutricionais da planta, soluciona grave problema de poluição hídrica gerado pelo lançamento deste efluente em águas superficiais. Acredita-se que para cada litro de álcool produzido são gerados entre 10 a 18 litros de vinhaça (PIACENTE, 2005).

As aplicações da vinhaça podem promover diferentes modificações no solo, tais como, a elevação do pH; o aumento da disponibilidade de alguns íons; aumento da capacidade de troca catiônica (CTC); o aumento da capacidade de retenção de água; a melhoria da estrutura física do solo e o aumento da população e atividade microbiana no solo (SILVA e RIBEIRO, 1997; SILVA et al., 2007a).

Nos primeiros dias após a aplicação o pH sofre uma redução considerável. Posteriormente, eleva-se devido a introdução de cátions presentes na vinhaça e pelo aumento do potencial de redução, com consumo de íons H^+ (receptores finais de elétrons), que é oriundo da anaerobiose provocada pelo consumo de oxigênio na degradação da matéria orgânica (CAMARGO et al., 1984).

A adição de vinhaça altera as propriedades químicas e condições físicas do solo, proporcionando melhoria na fertilidade e na qualidade da matéria orgânica do solo, promovendo a mobilização de nutrientes em virtude da maior solubilidade originária pelo resíduo líquido. Os efeitos mais pronunciados ocorrem na camada de 20-40 cm de profundidade, havendo o aumento na fração de ácidos fúlvicos devido ao transporte desta fração às camadas mais profundas do solo (CANELLAS et al., 2003).

Embora os efeitos da matéria orgânica na dinâmica de herbicidas sejam amplamente discutidos, não existem relatos quanto à influência da adição da vinhaça no solo sobre a dinâmica dessas moléculas. No entanto, esta prática pode contribuir com uma maior persistência dos herbicidas, em virtude do aumento da sorção gerada pelas modificações nas características dos solos (PRATA et al., 2000).

Lourencetti et al. (2008) alertam que em áreas onde há a aplicação de vinhaça, deve-se dar atenção especial aos produtos de degradação dos herbicidas. Os autores sugerem que o conteúdo de carbono orgânico, a quantidade de nutrientes disponíveis e a estabilidade das moléculas alteram a degradação dos herbicidas. Geralmente, a adição de matéria orgânica mediante o uso de fertilizantes aumenta a adsorção dos herbicidas, reduzindo sua mobilidade no perfil do solo. Entretanto, a aplicação de vinhaça pode resultar no aumento da lixiviação dos herbicidas causada pela elevação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido na solução do solo que complexa essas moléculas, servindo como veículo para o arraste às camadas mais profundas do solo (SINGH, 2003).

Buscando elucidar o efeito deste subproduto na dinâmica do herbicida ametryne (3 kg i.a. ha⁻¹), Prata et al. (2001) utilizaram amostras de solo arenoso e argiloso que receberam a aplicação de vinhaça (0, 100 e 200 m³ ha⁻¹), e observaram que a adição de vinhaça contribuiu para o aumento da atividade microbiana e do pH dos solos. Todavia, não interferiu na capacidade de sorção da ametryne nem promoveu a formação de metabólitos no processo de degradação do herbicida, o que pode ser explicado pelo fato do resíduo ser formado principalmente de glicerol, substância que é rapidamente mineralizada pelos microrganismos. Em trabalho semelhante, Prata et al. (2000) aplicando as mesmas doses de vinhaça observou que o resíduo não proporcionou aumento na quantidade sorvida do herbicida diuron (3,2 kg i.a. ha⁻¹) ao longo de 120 dias, período em que conduziu o experimento.

Tofoli (2004) estudou o potencial de lixiviação do herbicida tebuthiuron (500 g i.a. L⁻¹) aplicado sobre 10 t ha⁻¹ de palha, posteriormente, realizando a simulação de 20 mm de chuva e 20 mm de vinhaça, um dia após a aplicação. Verificou que a utilização de vinhaça na simulação de chuva, proporcionou um aumento de 16,35% na quantidade de tebuthiuron lixiviada da palha para o solo (760,34 g i.a. ha⁻¹) quando comparado a água utilizada para esta finalidade (653,45 g i.a. ha⁻¹), concluindo que a utilização deste resíduo favorece a lavagem da palha e carrega quantidades maiores do herbicida para o solo.

1.5 Dinâmica de herbicidas na palhada

Durante décadas, era comum no cultivo de cana-de-açúcar a realização da queima da palha para facilitar a colheita manual. Contudo, devido à pressão

exercida por movimentos de proteção ambiental e pela sociedade, no Estado de São Paulo, o artigo 10 da lei nº 11.241/2002 inferiu às usinas e aos produtores a adoção da mecanização, para que futuramente ocorra a extinção de áreas com queima da palha. Desta forma, as áreas cobertas pela palhada resultante da colheita propiciaram o surgimento de um novo sistema de produção denominado cana-crua. A não queima prévia da palhada proporciona benefícios agrônômicos, econômicos e ambientais.

Na colheita manual, em decorrência da queima da palha há emissão de dióxido de carbono e de outros gases, que potencializam o efeito estufa na atmosfera terrestre, além da difusão da fuligem. A cana submetida a queima fica suscetível às perdas de sacarose por exsudação e às lesões que levam ao ataque de microrganismos que promovem a rápida deterioração (PEREIRA e TORREZAN, 2007).

A presença da palha sobre o solo pode atuar como uma barreira física para o uso de herbicidas com ação preferencial ou exclusiva no solo (ROSSI et al., 2013). Desta forma, a palhada intercepta o herbicida aplicado, sujeita-o à degradação (volatilização e/ou fotodecomposição) até o momento que seja lixiviado para o solo (LOCKE e BRYSON, 1997). Com a presença dos resíduos culturais é possível que ocorra a redução da eficiência dos herbicidas aplicados, pois os herbicidas podem apresentar uma capacidade de adsorção de grandes quantidades principalmente quando têm baixa solubilidade em água, ou seja, baixa polaridade (RODRIGUES, 1993).

O incremento no teor de matéria orgânica no solo no sistema de cana-crua pode favorecer a maior adsorção das moléculas, conseqüentemente, aumentando a população e variedade de microrganismos edáficos que pode somar e trazer ao sistema novos processos para metabolização das moléculas de herbicida (VELINI e NEGRISOLI, 2000; CORREA, 2005). Deste modo, alguns estudos têm sido conduzidos sobre a interação entre herbicidas e a palhada, a fim de tentar compreender os processos que envolvem a retenção, o transporte, a transformação e o controle de plantas daninhas.

Cavenaghi et al. (2007) avaliaram a interceptação do herbicida amicarbazone (1400 g ha^{-1}) por 0, 1, 2,5; 5, 7,5; 10, 15 e 20 t ha^{-1} de palha de cana-de-açúcar, bem como, a influência de simulações de chuva de 2,5; 5, 10, 15, 20, 35 e 65 mm, um dia após a aplicação (DAPC) e o efeito dos intervalos de tempo entre a aplicação do herbicida e a primeira de chuva na lixiviação do herbicida (0, 1, 7, 15 e 30 dias) em 10 t de palha ha^{-1} . Com a presença de 5 t ha^{-1} de palha houve a interceptação de 73% do herbicida no momento da aplicação, sendo nula a transposição em quantidades superiores de cobertura.

O estudo demonstrou que o aumento da quantidade de palha diminuiu a quantidade de herbicida lixiviado pela ação da chuva simulada, principalmente para valores de 15 e 20 t de palha de cana-de-açúcar ha⁻¹. Quanto maior o intervalo de tempo entre a aplicação do herbicida e a primeira chuva, menor é a lixiviação total do produto. Em relação às chuvas aos 7 e 14 DAPC foram observadas pequenas quantidades extraídas do herbicida. No caso, a simulação dos primeiros 20 mm de chuva foi capaz de lixiviar grande parte do herbicida retido pela palha, removendo 76%, 75%, 63% e 58% da quantidade aplicada em 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹ de palha, respectivamente.

O herbicida clomazone quando aplicado sobre cobertura de trigo, mais de 40% da quantidade do herbicida não atingiu a superfície do solo, deste modo, o produto pode ter sido interceptado pela palhada, sofreu volatilização ou ambos (MILLS et al., 1989). Os autores observaram ainda que no sistema convencional a persistência e a meia-vida do clomazone foi maior que no sistema de plantio direto, caracterizando uma aceleração na sua dissipação neste último caso. Rodrigues (1993) utilizando quantidades variáveis de cobertura morta (0, 375, 750, 1500, 3000 e 6000 kg ha⁻¹) e doses do herbicida (0,0; 0,5; 0,75 e 1,0 kg ha⁻¹), concluiu que o clomazone mostrou evidências de interceptação pela palha de trigo, o que não ocorreu com a utilização do imazaquin.

Carbonari et al. (2010) observaram baixos níveis de controle aos 153 DAA com aplicação de diferentes doses de clomazone + hexazinone (720 + 180; 800 + 200; 880 + 220 e 1000 + 250 g ha⁻¹) e imazapic (147 g ha⁻¹) com ou sem palha, indicando que o residual do produto presente no solo não foi suficiente para promover o controle de algumas espécies. Foram obtidos bons níveis de controle para *M. cissoides*, *E. heterophylla*, *I. nil* e *B. decumbens* para a associação de clomazone + hexazinone. Para *I. quamoclit* somente clomazone + hexazinone nas maiores doses, na presença e ausência de palha (880 + 220 e 1000 + 250 g ha⁻¹) e o imazapic aplicado sobre a palha promoveram níveis satisfatórios de controle.

A aplicação da mistura formulada de diuron + hexazinone em quantidades de palha superior a 7,5 t ha⁻¹ apresentaram uma interceptação superior a 95% da quantidade aplicada. Simulações de precipitações totais de 100 mm durante 28 dias após a aplicação com intervalos de sete dias entre uma e outra (20 mm em cada), promoveram o movimento descendente de 78 a 49% do diuron e 81 a 41% do hexazinone (VELINI et al., 2004).

Monquero et al. (2007) estudando o comportamento da mistura de diuron + hexazinone com duas doses diferentes (1170 + 330 g i.a. ha⁻¹ e 1330 + 160 g i.a. ha⁻¹) aplicados sobre cinco quantidades de palha de cana-de-açúcar 0, 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹, reportaram que a presença de 15 e 20 t ha⁻¹ de palha reduziram a população de *Euphorbia heterophylla*. Com uma quantidade de 15 t ha⁻¹, houve redução na eficácia do herbicida. Houve redução significativa da eficácia de diuron + hexazinone (330 + 160 g i.a. ha⁻¹) controlando apenas 30% do bioindicador, enquanto a primeira dose apresentou um controle satisfatório de 90% de *E. heterophylla*. Contudo, com 20 t ha⁻¹ de palha nenhum dos herbicidas foi eficaz. Os resultados sugerem que há uma maior predisposição da mistura à retenção pela palha, não atravessando em quantidade suficiente para realizar o controle da espécie bioindicadora.

Simoni et al. (2006) observaram que o herbicida imazapic (147 g ha⁻¹) teve bom desempenho tanto na ausência quanto na presença de palha (10 e 20 t ha⁻¹) e causou redução das variáveis estudadas, independentemente da intensidade de chuva. A intensidade de chuva de 10 mm não foi suficiente para transpor o herbicida sulfentrazone (800 g ha⁻¹) na quantidade de 20 t ha⁻¹ de palha, havendo um maior número de bulbos de *Cyperus rotundus* nessa condição. Já a intensidade de 20 mm foi suficiente para lixiviar o herbicida até mesmo na maior quantidade de palha. O herbicida sulfentrazone suportou mais a permanência na palha, pois apresentou melhor eficácia em relação ao imazapic, quando a chuva foi simulada 168 horas após a aplicação dos herbicidas. Quando a chuva foi simulada 24 horas após a aplicação dos herbicidas, estes apresentaram diferença em relação à testemunha, porém não diferenciaram entre si.

Negrisoni et al. (2007a) verificaram que o tebuthiuron (1000 g i.a. ha⁻¹) apresentou melhores índices de controle das espécies de plantas daninhas utilizadas (*B. decumbens* e *B. plantaginea*), quando após a aplicação sobre a palha (5 t ha⁻¹) houve a simulação de 2,5 e 30 mm de chuva e nos tratamentos em que o herbicida foi aplicado diretamente no solo desnudo ou recoberto com palha. Atribuindo estes resultados a possibilidade do herbicida ter atingido o solo, através da aplicação direta sobre este ou lixiviação causada pela chuva. Esses resultados demonstram a importância e a necessidade da ocorrência de chuva após aplicação do herbicida sobre a palha, podendo lixiviar quantidade suficiente de tebuthiuron da palha para o solo, o que pode ser explicado ainda pela absorção preferencial do produto via radicular.

Ao avaliar a concentração média, inicial e final em amostras de solos coletadas em canaviais com sistema de cana crua e queimada submetidas a aplicação de tebuthiuron, Zapparoli (2009) constatou que com a presença de palha foram encontradas concentrações de 40,76 inicial e 8,44 ng g⁻¹ final, enquanto no solo descoberto 56,57 e 5,71 ng g⁻¹, respectivamente. Após um ciclo da cultura constatou-se no sistema de cana crua 20,72% da dose inicial enquanto no sistema de cana queimada apenas 10,09%, mostrando assim maior residual do produto no sistema com palha.

A presença de palhada de trigo sobre o solo diminuiu a quantidade de oryzalin detectado no mesmo. Níveis de palha de 2,2 ou 4,5 t ha⁻¹, reduziram a concentração do herbicida no solo em cerca de 15 ou 43 %, após irrigação com 1,3 cm de água, interferindo diretamente na dissipação da molécula, que apresentou menor tempo de meia-vida, sendo, 40,25 dias com a palhada e 65,5 dias para solo descoberto. Além disso, a ocorrência de baixos ou elevados volumes de precipitação ou irrigação em áreas com cobertura, favorecem às perdas por degradação, volatilização ou lixiviação (BANKS e ROBINSON, 1984).

A capacidade de um herbicida residual atingir o solo em sistemas de cultivo com cobertura, depende das características do produto (solubilidade e volatilidade); fatores como a quantidade e origem da cobertura morta; período e volume da primeira irrigação ou chuvas após a aplicação, bem como as irrigações subsequentes; e as condições climáticas durante e após a aplicação.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), pertencente ao Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus de Botucatu/SP. Para a realização do trabalho adotou-se o esquema fatorial 3 x 31, com delineamento em blocos inteiramente casualizados com três repetições, sendo utilizados três tratamentos (água, água de lavagem de palha e vinhaça) e 31 amostras de solos distintas quanto às características físicas e químicas.

As amostras de solos utilizadas foram fornecidas pelo laboratório de análises de solos do Departamento de Recursos Naturais/Área de Ciência do Solo da FCA/UNESP – Botucatu. Nas Tabelas 1 e 2 estão descritos os resultados das análises química e granulométrica dos solos.

Tabela 1. Resultados da análise química das amostras de solo utilizadas no experimento.

Solo	pH CaCl ₂	M.O. g dm ⁻³	P _{resina} mg dm ⁻³	Al ³⁺	H ⁺ Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%
				Mmolc dm ³							
1	3,8	36	7	15	116	0,7	4	4	9	125	7
2	3,7	45	88	16	148	0,8	4	4	9	157	6
3	3,8	38	8	15	136	0,7	4	4	9	145	6
4	4,0	36	8	12	92	0,7	7	5	13	105	12
5	3,8	34	7	14	113	0,7	3	2	6	119	5
6	3,9	39	7	18	126	0,5	5	5	10	137	8
7	3,9	35	13	15	125	0,6	3	2	6	131	5
8	3,8	34	7	16	132	0,5	2	2	5	137	3
9	3,9	37	7	17	126	0,7	2	2	5	131	4
10	3,8	39	8	18	140	0,8	3	3	7	148	5
11	4,0	37	8	12	128	0,6	5	4	10	138	7
12	4,0	34	9	14	110	0,7	8	5	14	124	11
13	3,8	33	12	17	125	0,6	3	3	6	132	5
14	3,9	33	8	15	108	0,6	3	2	6	114	5
15	3,9	35	15	18	126	0,7	6	6	12	139	9
16	4,0	27	7	16	113	0,8	6	6	13	126	10
17	3,9	31	9	18	126	1,0	5	5	11	137	8
18	3,9	30	16	16	124	0,8	4	4	9	133	7
19	3,9	29	7	15	123	0,9	4	4	9	132	7
20	3,9	30	8	13	106	0,6	5	5	11	117	9
21	3,8	46	9	13	128	0,7	6	6	13	141	9
22	4,0	39	6	18	132	0,9	7	5	13	145	9
23	4,1	25	5	9	84	0,8	7	4	12	96	13
24	4,8	15	5	1	28	0,7	19	3	23	51	44
25	3,9	13	4	8	48	0,5	2	1	3	52	7
26	4,0	12	10	7	36	0,2	2	1	3	39	7
27	4,1	9	2	5	29	0,3	3	1	4	33	13
28	4,0	9	3	6	38	0,2	3	1	5	43	11
29	4,4	15	4	4	45	0,6	12	2	15	60	25
30	5,0	11	14	0	20	0,7	19	3	22	42	53
31	4,1	43	7	9	104	0,9	8	6	15	118	12

Tabela 2. Resultados da análise granulométrica das amostras de solos utilizadas no experimento.

Solo	Granulometria g Kg ⁻¹			Textura do solo
	Areia	Argila	Silte	
1	671	215	114	média
2	680	261	59	média
3	675	295	30	média
4	712	247	41	média
5	704	242	54	média
6	636	308	56	média
7	656	186	158	média
8	712	231	57	média
9	663	272	65	média
10	584	340	76	média
11	561	338	101	média
12	763	138	99	arenosa
13	754	200	46	média
14	751	200	49	média
15	704	182	114	média
16	789	148	63	arenosa
17	723	22	55	média
18	742	201	57	média
19	734	218	48	média
20	747	197	56	média
21	636	301	63	média
22	481	386	133	argilosa
23	658	247	95	média
24	885	97	18	arenosa
25	875	101	24	arenosa
26	906	63	31	arenosa
27	890	69	41	arenosa
28	884	74	42	arenosa
29	854	119	27	arenosa
30	900	77	23	arenosa
31	557	355	88	argilosa

A palhada de cana-de-açúcar foi coletada em campo, cortada em pequenos pedaços e acondicionada em um conjunto de suporte móvel de PVC circular com área de 0,04906 m², acoplado a um funil e um recipiente plástico para a coleta da água de lavagem da palha. Colocou-se a quantidade de 98,125 g em cada unidade, correspondendo à 20 t ha⁻¹, esta quantidade foi definida com base no cálculo da área do recipiente para preenchimento com a quantidade exata de palha, sobre a qual simulou-se 20 mm de chuva,

volume suficiente para transpor a palha (CAVENAGHI et al., 2007) e saturar todos os cartuchos. Os tratamentos com água utilizaram água deionizada com pH de 7,21 e tensão superficial de 72,85 mN, enquanto para água de lavagem de palha estes valores foram 7,83 e 72,25 mN, respectivamente.

A vinhaça aplicada foi coletada em um canal de irrigação de uma usina próxima à Botucatu, sendo analisada quanto as suas características físicas e químicas (Tabela 3).

Tabela 3. Resultado da análise química da vinhaça.

N	P₂O₅	K₂O	Ca	Mg	S	pH	MO	C
g L⁻¹								
0,5	0,1	5,1	1,0	0,5	0,8	4,2	22,0	12,0
Na	Cu μ	Fe	Mn	Zn	C/N	Dens.	CE	TS^{1/}
mg L⁻¹						ton m⁻³	mS	mN
						Cm		
176	0,0	23,0	6,0	1,0	24/1	1,0	15,7	58,24

^{1/} Tensão superficial.

Os herbicidas amicarbazone (1400 g i.a. ha⁻¹), clomazone (1400 g i.a. ha⁻¹), diuron (1404 g i.a. ha⁻¹), hexazinone (396 g i.a. ha⁻¹), imazapic (122,5 g i.a. ha⁻¹), sulfentrazone (800 g i.a. ha⁻¹) e tebuthiuron (1200 g i.a. ha⁻¹) foram aplicados em conjunto, numa única calda para todos usando as respectivas doses máximas de registro.

Os solos foram dispostos em bandejas de isopor com área equivalente à 110,25 cm² (Figura 1A). A pulverização dos herbicidas sobre os solos dispostos nas bandejas foi realizada por um sistema de pulverização com controle da velocidade e pressão de trabalho do laboratório NUPAM, constituído por barra de pulverização com quatro pontas de jato plano TeeJet XR 11002 VS, espaçadas de 0,5 m e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície das unidades experimentais. Esta barra move-se acoplada a um carrinho tracionado por meio de correntes e engrenagens, com auxílio de um motor elétrico ajustado por um modulador de frequência.

O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h⁻¹, o que correspondeu a 45,0 Hertz no modulador de frequência, com consumo de calda correspondente a 200 L ha⁻¹, sob pressão constante de 150 kPa, pressurizado por ar

comprimido (Figura 1B). No momento da aplicação a temperatura foi de 22,1°C com umidade relativa do ar de 72%.

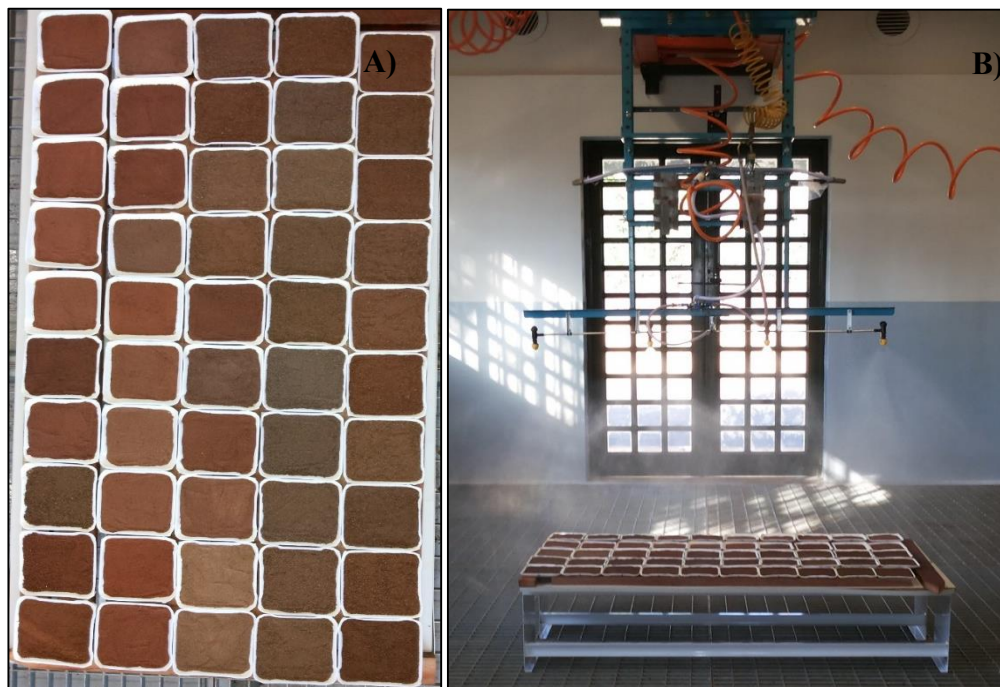


Figura 1. Solos dispostos em bandejas de isopor (A) e equipamento de pulverização dos herbicidas nos solos utilizados no experimento (B).

Após a pulverização, cada amostra de solo foi homogeneizada em sacos plásticos e, em seguida, pesou-se 4 g de cada amostra sendo acondicionada em cartuchos plásticos com volume total de 10 mL, constituídos por uma pastilha porosa para retenção de partículas de solo e acoplados a um compartimento para a coleta da solução (CARBONARI, 2009). Logo após, os cartuchos foram saturados com água deionizada ou com água de lavagem de palha ou com vinhaça conforme cada tratamento, a saturação foi determinada de acordo com observações visuais. A quantidade variou de 1,0 a 1,2 mL para os solos de textura média e de 0,8 a 1,2 mL para os argilosos e arenosos. Depois de saturados os solos permaneceram em repouso durante 18 horas sob refrigeração (8 ± 3 °C).

Para a extração da solução do solo, os cartuchos foram centrifugados a 3270 G, a 15°C por 3 minutos (centrífuga Hettich Zentrifugen). Coletou-se toda a solução presente no coletor e filtrando com seringas plásticas de 3 ml equipadas com filtro Millex - HV (membrana de PVDF 0,45 μ m e 13,0 mm diâmetro) em “eppendorf” de 2,0 mL. A solução foi diluída cinquenta vezes em frascos do tipo “vials” de 2,0 mL (20 μ L de solução

+ 980 μ L de água deionizada), os quais foram lacrados e armazenados em refrigerador (8 ± 3 °C) até o momento da quantificação dos herbicidas por cromatografia e espectrometria de massas. A sequência do processo de extração da solução de solo encontra-se na Figura 2.



Figura 2. Saturação dos solos nos cartuchos com água destilada, água de palhada e vinhaça, para a extração da solução e o preparo das amostras para quantificação dos herbicidas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e espectrometria de massas.

Os cartuchos contendo os respectivos solos saturados submetidos à primeira extração foram armazenados em freezer (-20 °C) e, posteriormente, utilizados para a extração total do herbicida remanescente no solo. O método utilizado foi desenvolvido e validado no laboratório do NUPAM, no qual usou-se uma solução extratora de cloreto de cálcio que permitiu recuperar a quantidade de herbicida remanescente em cada cartucho de solo (TRINDADE, 2014)¹. Para determinar os coeficientes de extração para cada herbicida foi realizado um teste prévio. A solução coletada em tubos falcon de 50 mL foram filtradas com seringas plásticas de 3 ml providas de filtros Millex e transferidas para “eppendorf” de 2 mL. Posteriormente, foram diluídas dez vezes em frascos do tipo “vials” de 2 mL (100 μ L de solução + 900 μ L de água deionizada), os quais foram lacrados e armazenados sob refrigeração (8 ± 3 °C) até o momento da determinação dos herbicidas por cromatografia e espectrometria de massas (Figura 3).

¹ Trindade, (2014) – dados não publicados.



Figura 3. Extração da solução do solo por meio de solução extratora e preparo das amostras para a quantificação dos herbicidas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e espectrometria de massas.

Para a quantificação dos herbicidas foi utilizado um sistema LC-MS/MS descrito por Gomes (2011), composto por um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC), Shimadzu, modelo Prominence UFLC. Equipado com duas bombas LC-20AD, injetor automático SIL-20AC, degazeificador DGU-20A5, com sistema controlador CBM-20A e forno CTO-20AC. O HPLC foi acoplado ao espectrômetro de massas 3200 Q TRAP (Applied Biosystems), híbrido triplo quadruplo, que apresenta alta sensibilidade e reprodutibilidade, com baixo ruído e medição simultânea de vários compostos, bem como, mantém uma relação constante entre a intensidade do sinal (área do pico cromatográfico) e a concentração dos diferentes compostos expressa em unidades molares. Constituído por coluna de C18, marca Synergi 2,5 μ Hydro-RP 100Å, dimensões 50 x 4,6 mm e o volume de injeção foi de 20 μ L (Figura 4).



Figura 4. Cromatógrafo Líquido (Prominence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (3200 Q TRAP) – LC-MS/MS.

As condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos herbicidas no modo de ionização positivo estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas para quantificação dos herbicidas.

Coluna Analítica	Synergi 2,5 μ - Hydro-RP 100 Å (50 x 4,60 mm)
Fase	Fase A água 0,5% ácido acético Fase B metanol 0,5% ácido acético
Gradiente	0 - 1 minutos: 80% Fase A e 20% Fase B 1 - 5 minutos: 5% Fase A e 95% Fase B 5 - 8 minutos: 5% Fase A e 95% Fase B 8 - 10 minutos: 80% Fase A e 20% Fase B 10 - 12 minutos: 80% Fase A e 20% Fase B
Fluxo	0,4 mL min ⁻¹

O modelo linear utilizado nas equações das curvas analíticas obtidas para os herbicidas ajustou-se perfeitamente para descrever o relacionamento entre a resposta do detector (y) e a concentração (x) do herbicida, com um alto coeficiente de correlação ($r^2 > 0,9954$). Desta forma, pode ser representada pela equação da regressão linear: $y = ax + b$, onde, b é a intersecção da curva analítica e a é a inclinação da reta. As curvas analíticas e as faixas de concentração para cada herbicida analisado estão representadas na Tabela 6.

Tabela 5. Curvas analíticas e faixas de concentração para cada herbicida analisado.

Analitos	Dados de calibração		Intervalo linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Equação da reta	r^2	
Amicarbazone	$y = 6,31^{+004} x + 6,03^{+004}$	0,9964	0,78125 à 200
Clomazone	$y = 1,93^{+004} x + 1,38^{+004}$	0,9954	0,78125 à 400
Diuron	$y = 318 x + 171$	0,9967	1,56 à 400
Hexazinone	$y = 2,98^{+004} x + 2,72^{+003}$	0,9982	0,78125 à 400
Imazapic	$y = 6,45^{+003} x + 550$	0,9998	0,78125 à 400
Sulfentrazone	$y = 2,2^{+003} x + 470$	0,9954	0,78125 à 200
Tebuthiuron	$y = 2,41^{+004} x + 9,88^{+003}$	0,9978	0,78125 à 400

Para uma identificação inequívoca que permita a quantificação do composto, é necessário monitorar mais do que um íon molecular e as transições iônicas provenientes da fragmentação dos analitos, garantindo a sensibilidade e a especificidade necessárias para a quantificação dos mesmos (QUEIROGA, 2014). A massa molecular e os fragmentos gerados a partir de cada molécula estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Massa molecular e íons secundários dos herbicidas analisados.

Composto	Massa Molecular	Íons Secundários (Fragmentos)
Amicarbazone	505,308	165,3
		264,2
		183,3
Clomazone	240,2	125,1
		89,1
		99,1
Diuron	234,034	72,0
		73,1
		174,0
Hexazinone	253,299	171,2
		71,2
		85,2
Imazapic	276,136	163,2
		69,1
		86,1
Sulfentrazone	386,950	110,2
		146,1
		273,1
Tebuthiuron	229,252	172,3
		116,1
		62,0

A detecção dos herbicidas pode ser observada pelas áreas de picos representadas nos cromatogramas, onde verificou-se uma boa resposta do detector. O tempo

de retenção na coluna cromatográfica para os diferentes herbicidas, foi: amicarbazone (6,23 minutos); imazapic (5,34 minutos); diuron (6,84 minutos); tebuthiuron (6,46 minutos); clomazone (6,91 minutos); hexazinone (6,46 minutos); e sulfentrazone (6,29 minutos). As Figuras de 5 a 11 apresentam cromatogramas dos padrões analíticos dos herbicidas em teste na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

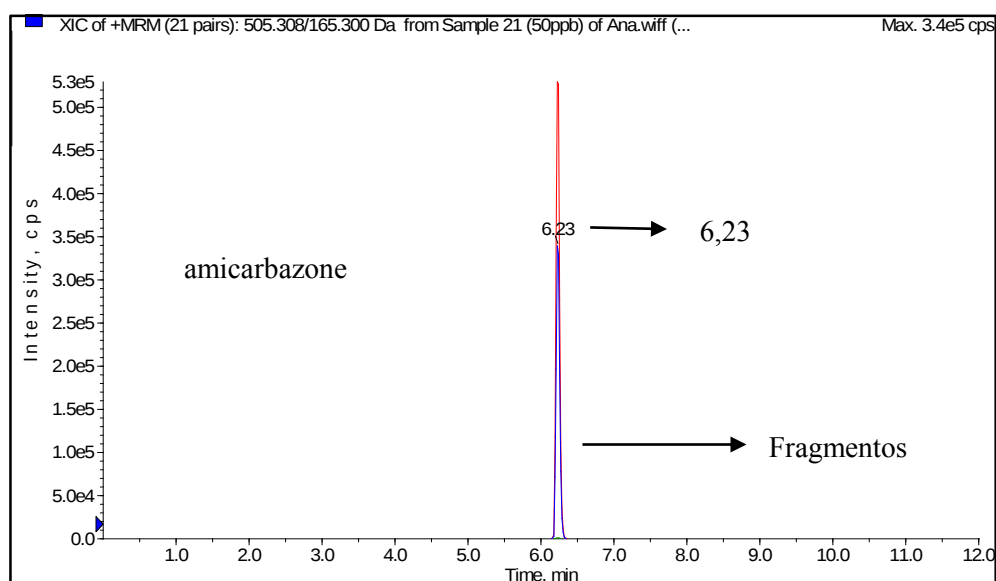


Figura 5. Cromatograma do amicarbazone com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

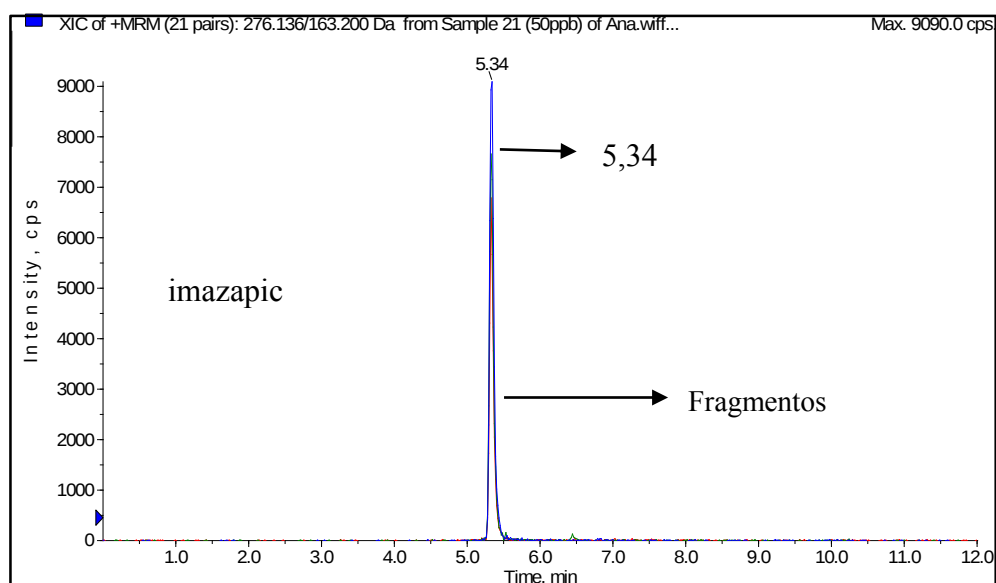


Figura 6. Cromatograma do imazapic com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

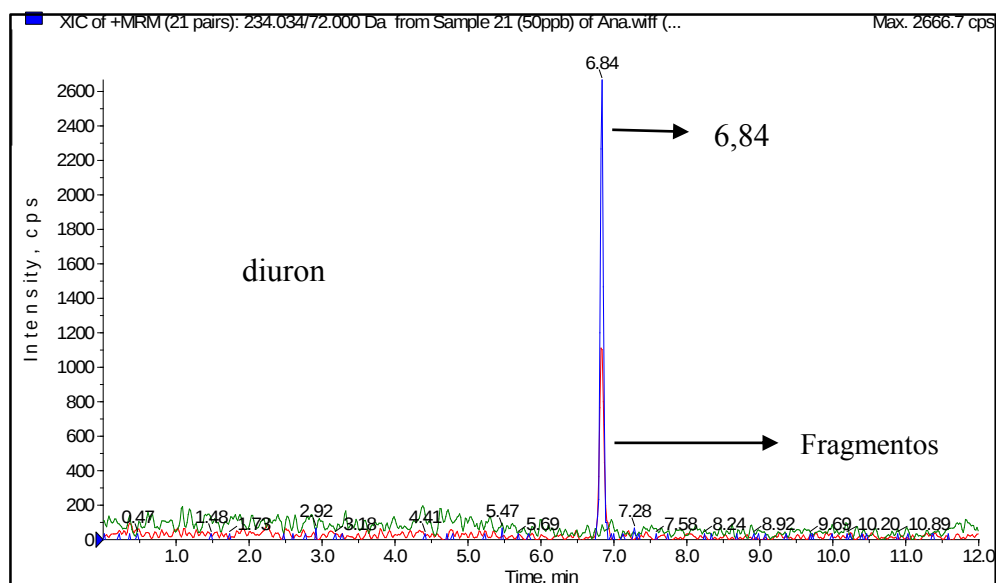


Figura 7. Cromatograma do diuron com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

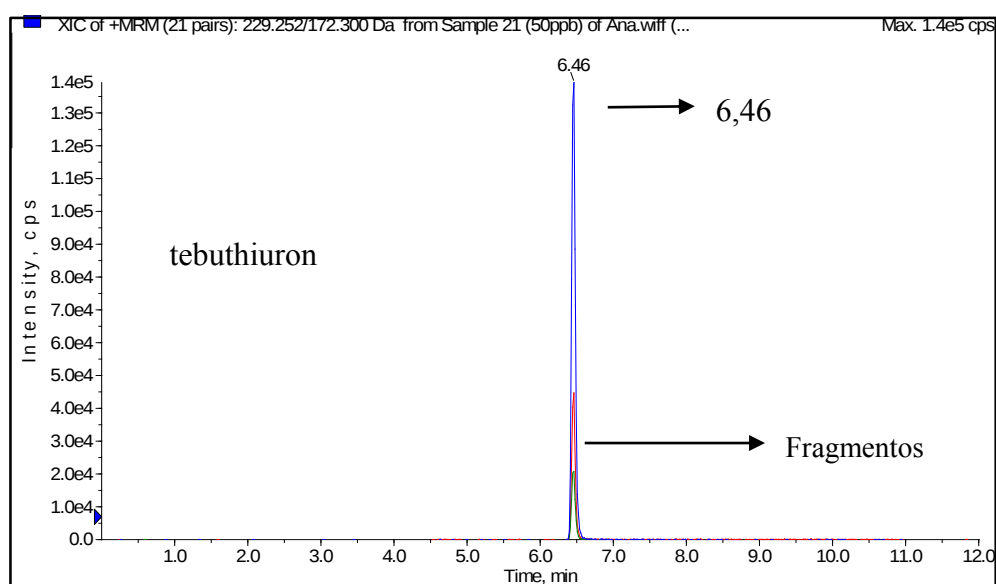


Figura 8. Cromatograma do tebuthiuron com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

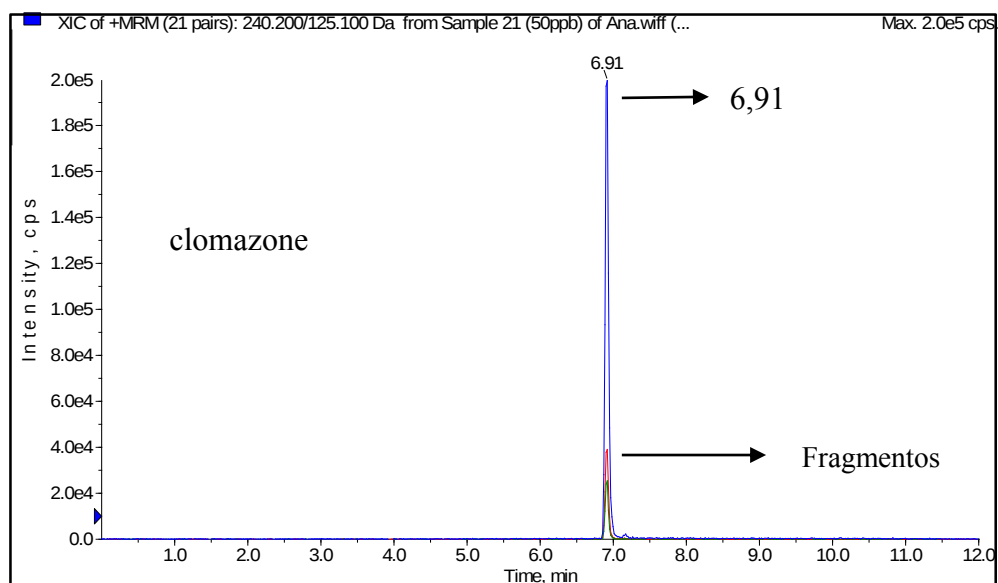


Figura 9. Cromatograma do clomazone com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Botucatu/SP, 2013.

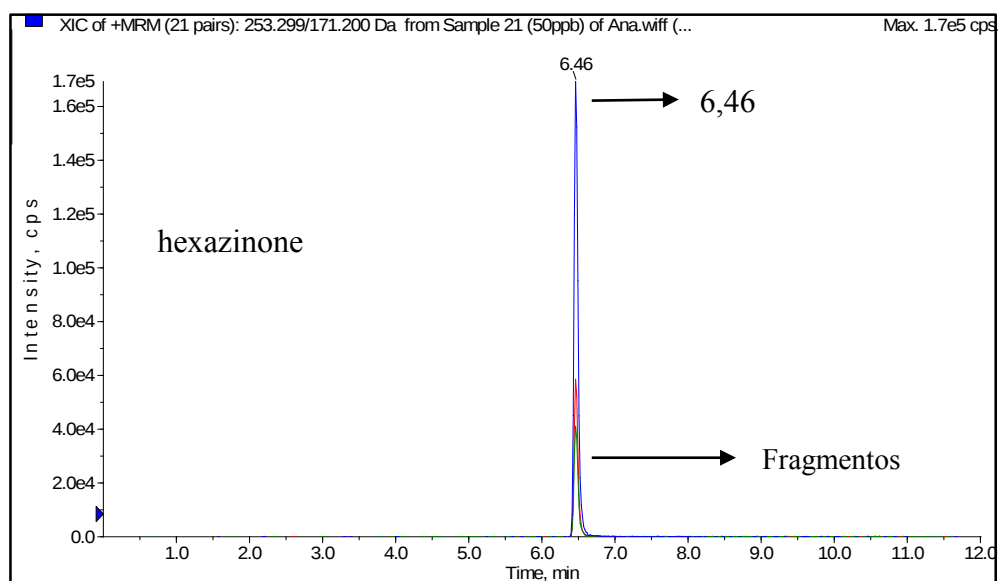


Figura 10. Cromatograma do hexazinone com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

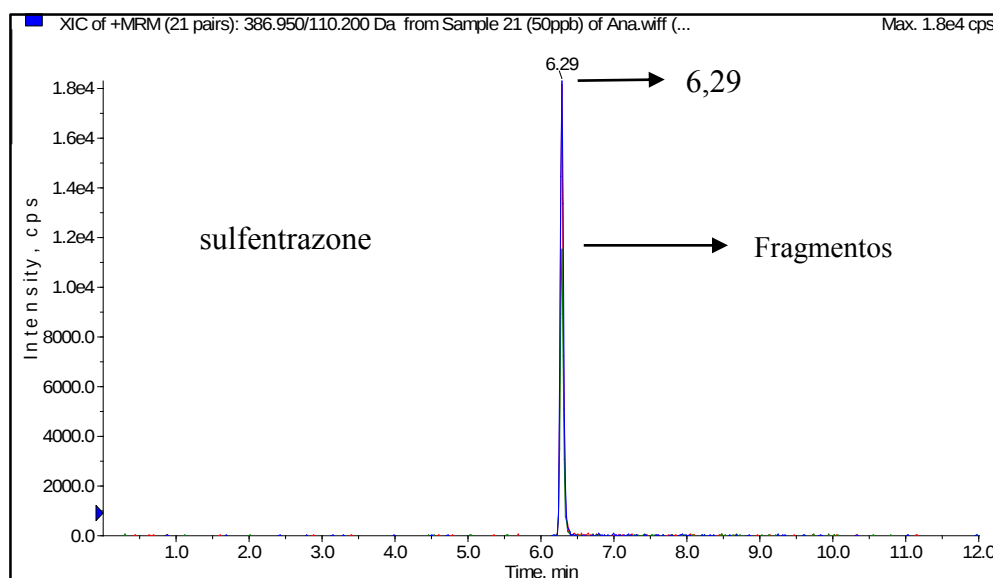


Figura 11. Cromatograma do sulfentrazone com os respectivos fragmentos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os modelos de regressão linear utilizados mostraram bons ajustes para as concentrações dos herbicidas na solução do solo, as linhas de tendência foram apresentadas quando o coeficiente de correlação (r^2) observado foi superior a 0,70.

Através da soma da massa de cada um dos herbicidas na solução de solo na primeira extração e a massa de cada herbicida extraída na segunda extração, foi possível determinar o total de cada herbicida no solo e, assim, calcular a porcentagem de disponibilidade da primeira extração para cada solo e para cada tratamento.

As porcentagens de disponibilidade dos herbicidas em cada uma das amostras, considerando-se cada cartucho uma repetição, foram ajustados pelo modelo de Gompertz, utilizando-se o programa estatístico SAS (Statistical Analysis System), proposto por Velini (1995):

$$\{F = e^{\left[a - e^{(-b \cdot c \cdot x)} \right]}\}$$

Onde: F representa a frequência acumulada da disponibilidade do herbicida em porcentagem; a é a assíntota máxima da curva em que adotou-se o valor de 4,60517; $e^a = 100$; o deslocamento da curva ao longo do eixo x é representado pelo módulo do parâmetro a e; a inclinação ou concavidade da curva em relação à frequência acumulada, pelo parâmetro c.

Além disso, para melhor visualização, optou-se por apresentar as frequências não-acumuladas, que correspondem à derivada da primeira do modelo de acordo com a equação:

$$\{FN = c * e^{[a - b - c * X - e^{(-b - c * X)}]}\}$$

Para facilitar a visualização das informações, a derivada da primeira corresponde à moda da deposição da solução pulverizada nos alvos específicos. As frequências acumuladas e não-acumuladas do modelo de Gompertz permitem a interpretação dos resultados do total de disponibilização de cada herbicida testado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo atua como o principal acumulador dos herbicidas aplicados, ao entrarem em contato com este estão sujeitos a processos físico-químicos que regem a disponibilização na solução ou retenção destas moléculas no solo.

Os herbicidas testados apresentaram respostas distintas quanto a disponibilidade na solução do solo em função do tratamento utilizado. Os modelos de regressão linear demonstraram bons ajustes, permitindo a visualização das diferenças entre a interação entre os tratamentos nas diversas amostras de solos, com bons coeficientes de correlação.

Na Figura 12A a quantidade de amicarbazone extraída na solução foi semelhante entre os tratamentos com água deionizada e água de palhada. Assim, a saturação dos cartuchos com as águas teve maior eficácia na disponibilização das moléculas na solução do solo, sendo detectadas em concentrações de até 12 ng g^{-1} . A adição de vinhaça disponibilizou 30 e 32% a menos de amicarbazone nos solos, quando comparada a água e água de palhada, sendo recuperado entre 1 e 12 ng g^{-1} do herbicida (Figuras 12B e 12C).

A saturação dos solos com vinhaça apresentou um coeficiente de correlação baixo e isto se deve ao comportamento atípico de dez tipos de solo (22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31 – Tabelas 1 e 2), em que uma menor quantidade de herbicida esteve presente na solução do solo.

A maioria destes solos são de textura arenosa, havendo ainda dois argilosos e um médio, com teor de matéria orgânica e argila variável, 9 a 43 g dm⁻³ e 63 a 386 g kg⁻¹, respectivamente. Na análise de correlação (Tabela 9 - ANEXO), não existe uma relação funcional entre as variáveis que esclareçam a redução do potencial de sorção com a presença de vinhaça.

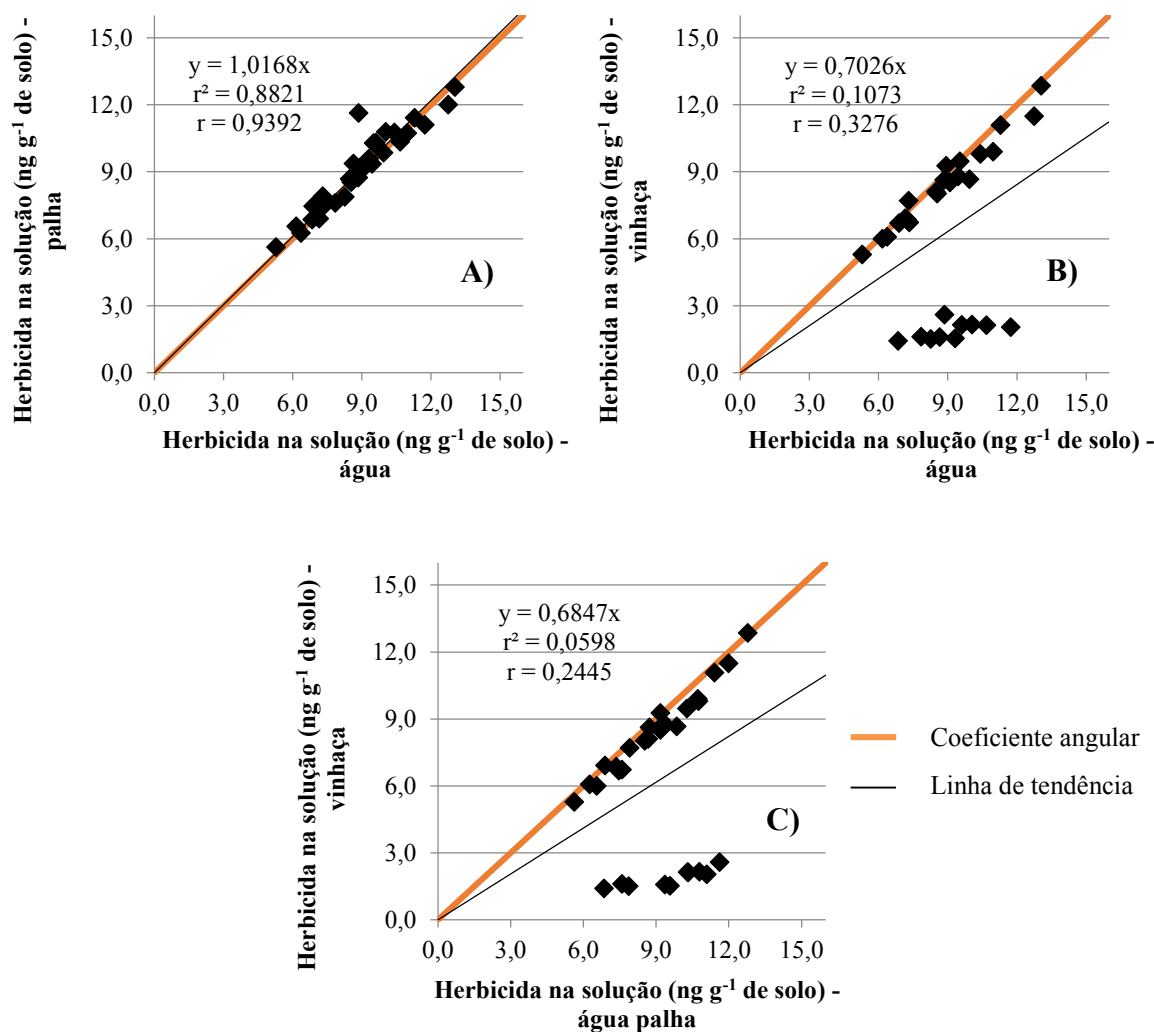


Figura 12. Concentração de amicarbazone disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

A maior disponibilidade do amicarbazone nas amostras de solo saturadas com água e água de palhada neste estudo, pode estar relacionada com a alta solubilidade do herbicida (4600 mg L⁻¹). Os produtos altamente solúveis como o amicarbazone têm um grande número de grupos hidrofílicos, característica que lhe garante

maior poder de dissociação na solução do solo, estando propensos ao transporte e a degradação (GOSS, 1992).

A alta solubilidade aliada ao baixo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e reduzida taxa de fotodegradação do amicarbazone, permitem realização de aplicações em época seca sobre o solo ou palha (CORREIA et al., 2010), proporcionando boas porcentagens de controle de plantas daninhas na cana-de-açúcar. A alta mobilidade do amicarbazone possibilita a transposição do produto na palha mesmo com a presença 20 t de ha^{-1} , lâminas de 20 mm são responsáveis pela saída de amicarbazone aplicado ($1400 g ha^{-1}$), lixiviando até 58%, ou seja, $814 g ha^{-1}$ do total aplicado (CAVENAGHI et al., 2007).

A redução da disponibilidade do amicarbazone em algumas amostras de solo nos tratamentos com vinhaça, pode ter ocorrido devido as alterações nas características dos solos resultantes da ação da vinhaça. Brito et al. (2009), verificaram que o uso deste subproduto da cana-de-açúcar nos solos aumenta a concentração de íons potássio, reduz o sódio e eleva o pH, mas com relação ao carbono orgânico não houve diferença significativa, muito embora os teores possam variar entre os horizontes das diferentes classes de solo (Nitossolo, Argissolo e Espodossolo), independente da dosagem de vinhaça aplicada.

A dosagem elevada de vinhaça utilizada nos cartuchos pode ter favorecido a sorção do amicarbazone nos solos. Deste modo, mesmo com a alta mobilidade em solo arenoso (POSSAMAI et al., 2013), a presença deste subproduto pode reduzir a lixiviação e estender o período residual deste herbicida.

Em amostras de solos com baixo teor de matéria orgânica altas concentrações de amicarbazone são disponibilizadas no solo, enquanto nas amostras com maior quantidade de matéria orgânica a disponibilização do herbicida na solução do solo é reduzida para aproximadamente 40% (MANZANO, 2013).

Os modelos de regressão utilizados apresentaram alta correlação entre os tratamentos com a aplicação de água deionizada e água de lavagem de palhada (r^2 0,9528). Observou-se alta na disponibilidade de imazapic na solução do solo nas diversas amostras saturadas com água e água de palhada, encontrando-se até $2,6 ng g^{-1}$ de imazapic (Figura 13A). A água de palhada disponibilizou 4% menos herbicidas do que os tratamentos com água deionizada.

A aplicação de vinhaça disponibilizou 75% menos imazapic quantidades do que os tratamentos com água deionizada e 73% a menos do que os solos saturados com água de palhada (Figuras 13B e 13C). Esta diferença foi mais acentuada em

amostras de dez tipos diferentes de solos em que apenas concentrações inferiores à $0,050 \text{ ng g}^{-1}$ do herbicida estavam disponíveis na solução do solo. Dentre estas amostras, encontram-se solos com características muito distintas, tais como, a textura (arenoso, médio e argiloso), o pH (3,9 – 4,8), o teor de argila (9 a 43 g dm^{-3}) e a matéria orgânica ($63 \text{ a } 386 \text{ g kg}^{-1}$).

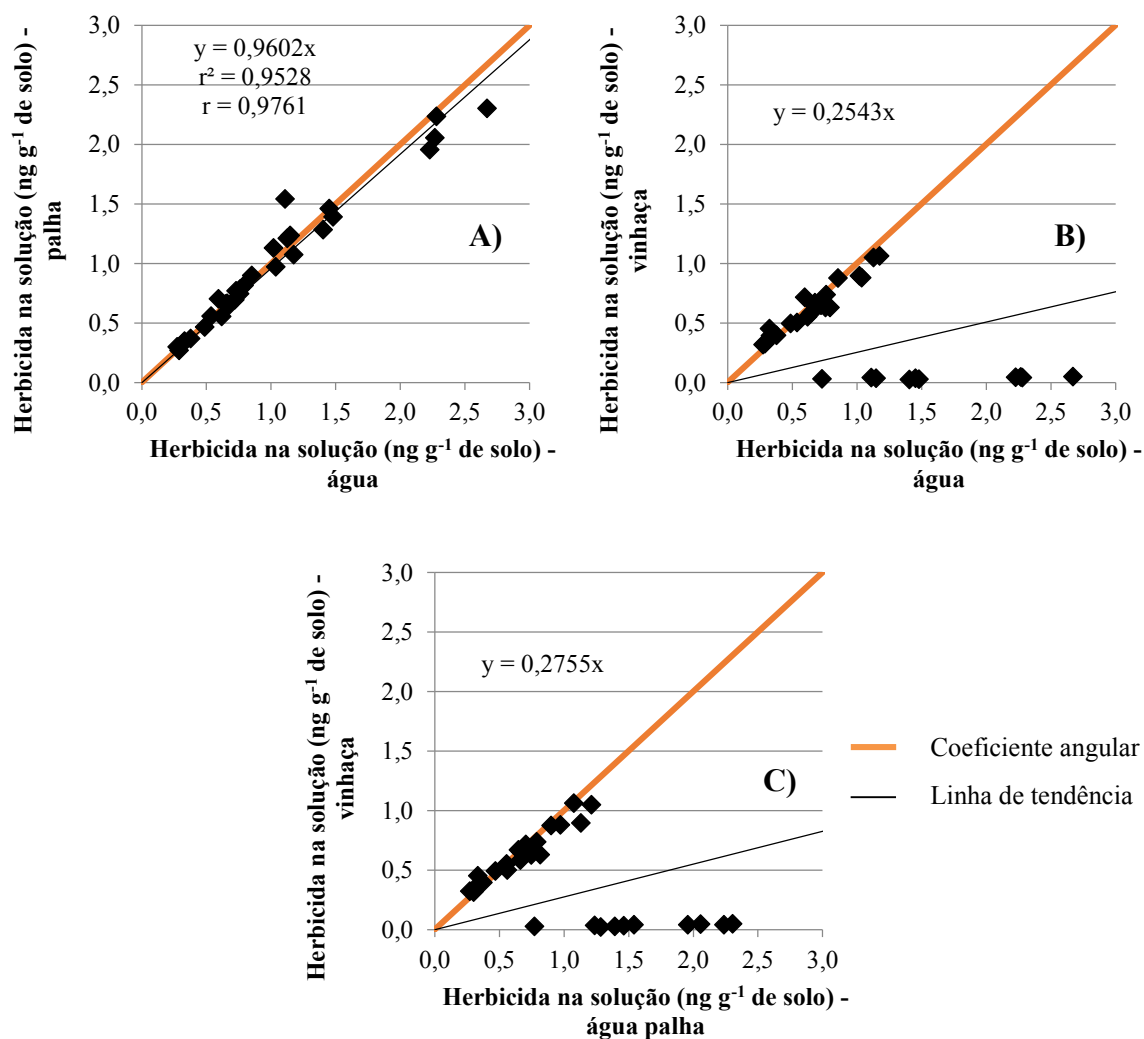


Figura 13. Concentração de imazapic disponível na solução do solo (ng g^{-1}), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

A aplicação de água deionizada e água de palhada disponibilizaram maiores concentrações de imazapic nas amostras de solo, este fato pode estar ligado ao menor coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Desta forma, a molécula apresenta um maior número de grupos polares em sua composição, sendo denominado hidrofílico,

característica que lhe confere uma maior afinidade em relação à fração mineral e torna-os mais propensos à lixiviação (SILVA et al., 2007b).

Em solo de textura franco-arenosa com pH 4,5, com baixo teor de carbono orgânico (5, 19 g dm⁻³) e argila (100 g kg⁻¹), o imazapic pode ser lixiviado até a camada de 15-20 cm de profundidade com aplicação de 40 mm de lâminas de água (INOUE et al., 2007).

A menor disponibilização do imazapic oriunda da adição de vinhaça em alguns solos, pode ser resultante da interação entre a redução do pH do solo nos primeiros dias após a aplicação de vinhaça (CAMARGO et al., 1984) e a constante de ionização da molécula (pK_a). O imazapic é um herbicida de caráter ácido com pK_a de 3,9, assim, quando é aplicado em solos com pH próximo à neutralidade, a forma aniônica (COOH⁻) do imazapic passa a dominar diminuindo a força de atração entre as moléculas e as cargas predominantes no solo (SILVA et al., 2007b; KRAEMER et al., 2009; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

SOUZA et al. (1999), constataram que a aplicação de herbicidas ácidos em solo com pH 5,21, pode haver a dissociação do íon H⁺ do grupo carboxílico do anel da imidazolinona, presentes na molécula do herbicida. Nesta condição, há a predominância das cargas negativas dos herbicidas, que interagem com os sítios positivos da matéria orgânica ou cátions metálicos, como, óxidos de ferro reduzindo a sua disponibilidade, aumentando a sorção (FIRMINO et al., 2008).

Em geral, a sorção de herbicidas ácidos fracos é inferior as bases fracas ou não-ionizáveis, devido aos valores mais baixos de coeficiente de adsorção (K_d) e coeficiente de sorção para carbono orgânico (K_{oc}) (OLIVEIRA JR et al., 2001). Assim, sofrem maior influência do pH do solo quando comparado à matéria orgânica e ao K_d.

Portanto, as modificações em características do solo como a capacidade de troca catiônica e redução do pH resultantes da adição de vinhaça, podem ter promovido uma adsorção mais intensa do imazapic nos dez tipos de solo.

Os modelos de regressão linear demonstraram bons ajustes para os resultados de disponibilidade do diuron na solução do solo, apresentando uma alta correlação entre os tratamentos.

A aplicação de água deionizada e água de lavagem de palha não interferiram na disponibilidade do diuron na solução do solo, sendo extraídas concentrações semelhantes nas amostras de solo, aproximadamente 4,43 ng g⁻¹ do herbicida (Figura 14A).

Contudo, em alguns casos a saturação das amostras com água disponibilizou cerca de 5% a menos de diuron em comparação à água de palhada.

A vinhaça promoveu o aumento da concentração do diuron na solução do solo, disponibilizando 28% mais herbicida que os solos saturados com água deionizada e 35% que os tratamentos com água de palhada (Figuras 14A e 14B). Foram extraídas concentrações de até 5,263 ng g⁻¹ de diuron nos solos.

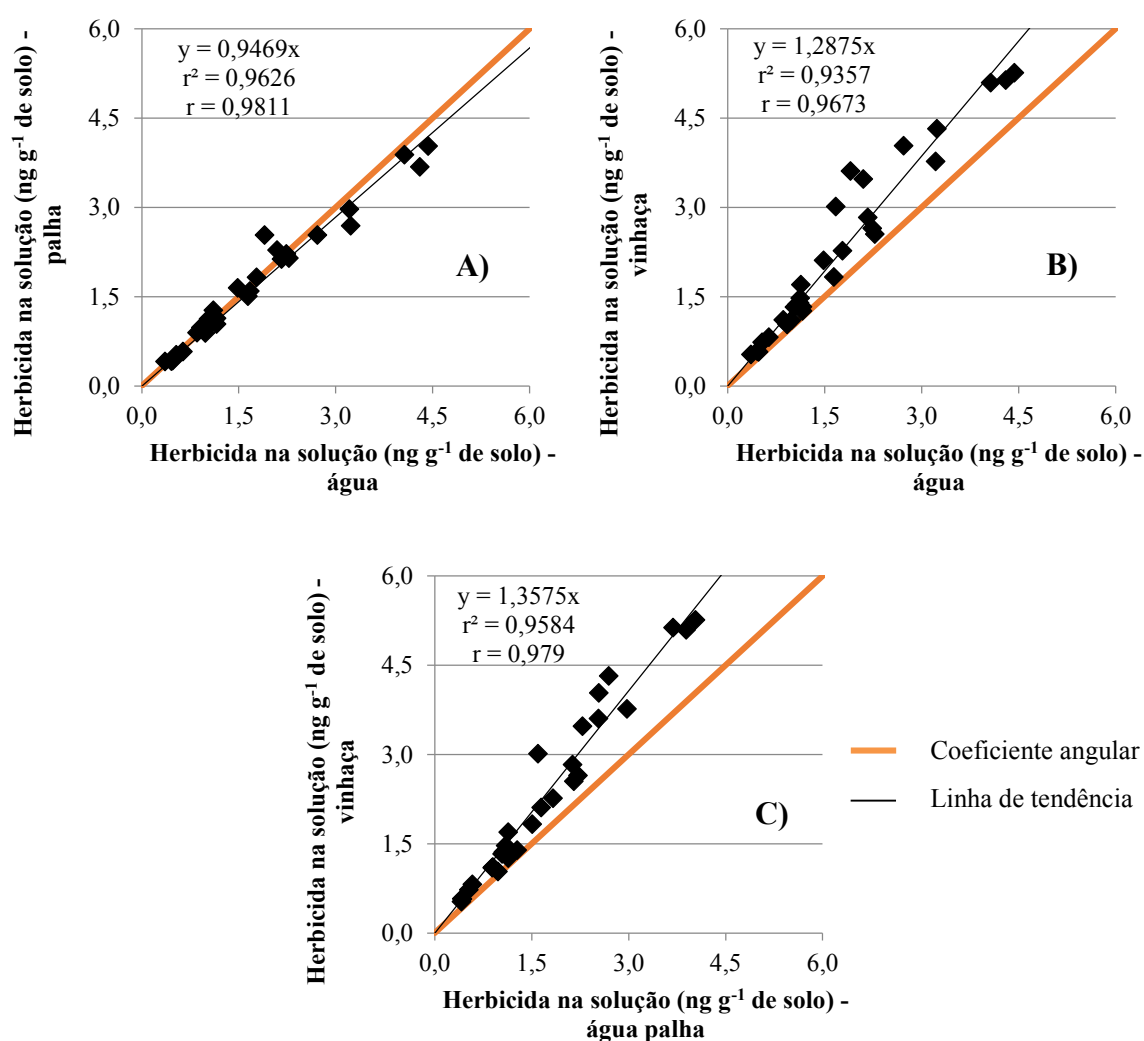


Figura 14. Concentração de diuron disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

O diuron é um herbicida não-iônico, portanto, não reage com a água e não apresenta carga elétrica, independentemente do pH do meio (OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009). O diuron é uma molécula não-iônica, que apresenta valor da

solubilidade em água de 42 mg L^{-1} e K_{ow} de 589 (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011), o que lhe confere característica hidrofóbica com maior atração a fração mineral solo e a orgânica. Estas características podem estar associadas a pouca interferência da água deionizada e água de palhada na disponibilidade do diuron nos solos estudados.

O uso de materiais orgânicos reduzidos e solúveis em água, tal como a vinhaça, podem contribuir com a aceleração da mineralização de herbicidas nos solos, enquanto a adição de materiais mais estabilizados, como as substâncias húmicas, está mais relacionada com o aumento da persistência dessas moléculas no solo (PRATA e LAVORENTI, 2000).

Prata et al. (2000) observaram que a sua aplicação não proporcionou o aumento no teor carbono das amostras de solo. Este resultado foi atribuído a sua rápida mineralização após quatro dias da aplicação. Assim, não interferiu na adsorção do diuron aplicado no solo, que aos 120 dias da aplicação do herbicida pôde ser extraído do solo, o que indicou baixa tendência à formação de resíduo ligado (PRATA et al., 2001).

A adição de vinhaça disponibiliza quantidades consideráveis de potássio no solo com alta capacidade de adsorção (SILVA et al., 2012), que em soluções ácidas tende a intensificar a competição entre cátions e os íons H^+ pelos sítios de sorção (NICOCELLI et al., 2012). De maneira semelhante, Spark e Swift (2002) verificaram que o ácido fúlvico aplicado no solo, compete pelos sítios de adsorção entre o 2,4-D e a fração orgânica solúvel, disponibilizando o herbicida na solução do solo, reduzindo a sorção.

A vinhaça usada na saturação dos solos pode ter formado complexos com as moléculas do herbicida, bem como, ter atuado como um competidor pelos sítios de sorção. Deste modo, grande parte do diuron aplicado estava disponível na solução do solo, estando sujeito aos processos como a lixiviação ou absorção, oferecendo riscos ao ambiente e à cultura da cana-de-açúcar.

Na Figura 15A observa-se que a saturação dos solos com água deionizada e água de lavagem de palhada não apresentou diferenças significativas na quantidade de tebuthiuron na solução do solo, sendo extraídos até $14,43 \text{ ng g}^{-1}$ do herbicida. Apenas na amostra de solo 31 com textura argilosa o tratamento com água de palhada disponibilizou uma maior concentração do produto, $13,820 \text{ ng g}^{-1}$.

Ao comparar-se a vinhaça aos demais tratamentos, verificou-se maiores quantidades do herbicida na solução do solo, principalmente, nas amostras com

textura arenosa. A aplicação de vinhaça disponibilizou 17% a mais de tebuthiuron do que a água deionizada (Figura 15B) e 16% para a água de palhada (Figura 15C).

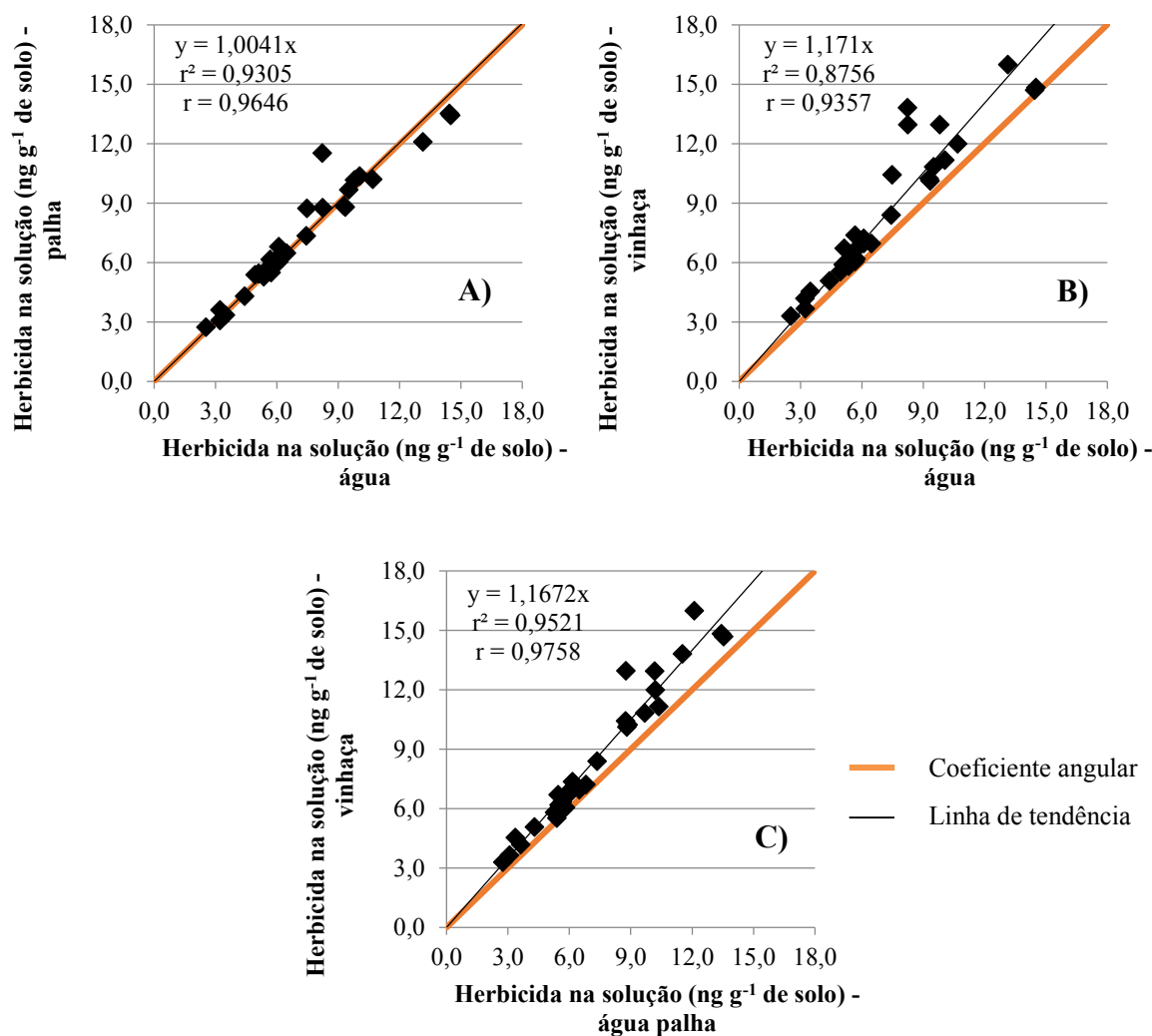


Figura 15. Concentração de tebuthiuron disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

O tebuthiuron é um herbicida não-ionizável, com alta solubilidade em água (2,57 g L⁻¹) e baixo coeficiente de adsorção para carbono orgânico (K_{oc}) (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011). Estas características lhe conferem baixa capacidade de adsorção aos coloides do solo, sendo considerado um produto com elevado potencial de lixiviação.

Estudo realizado por Chang e Stritzke (1977) constaram que a adsorção do tebuthiuron está relacionada à matéria orgânica e argila, depois de seis extrações

sucessivas 40% do tebuthiuron aplicado permaneceu adsorvido em solo com maior quantidade de matéria orgânica (4,8%), mas menos de 1% foi adsorvido em solo com 0,3% de carbono orgânico. Deste modo, o tebuthiuron teve maior mobilidade no solo com baixo teor matéria orgânica e argila.

Lourencetti et al. (2012) observaram que a adição de vinhaça aumentou os valores do coeficiente de adsorção (K_d) e da constante de Freundlich (K_f) para o diuron (3,69 L kg⁻¹ e 4,814) e hexazinone (0,378 L kg⁻¹ e 1,149) em solo arenoso, somente o tebuthiuron apresentou maior sorção no solo argiloso (0,71 L kg⁻¹ e 0,623). A maior adsorção ao solo argiloso, reduziu a concentração do herbicida na solução do solo e estendeu a meia-vida ($T_{1/2}$) para até 128 dias.

Consequentemente, a maior disponibilização do tebuthiuron nos solos selecionados para este estudo nos tratamentos com vinhaça, pode estar relacionada a fatores inerentes à molécula, como a baixa capacidade de sorção do herbicida, bem como, a possível competição pelos sítios de adsorção com os íons presentes na vinhaça.

Na Figura 16A é possível observar que para a maioria das amostras o tratamento com água de palhada disponibilizou 2% a mais de clomazone do que as amostras de solo saturadas com água deionizada, sendo extraídos cerca de 9,363 ng g⁻¹.

Nos solos tratados com vinhaça houve uma maior disponibilização do clomazone na solução do solo, extraindo-se 5% a mais do herbicida que as amostras saturadas com água e 2% para água de palhada (Figuras 16B e 16C).

O clomazone é um herbicida não-iônico com mobilidade intermediária no solo em virtude de suas características, tais como, alta solubilidade em água (1100 mg L⁻¹), elevada pressão de vapor (1,92 x 10⁻² Pa à 25°C), meia-vida de 24 dias e coeficiente de sorção para carbono orgânico (K_{oc} de 300 mL g⁻¹) (INOUE et al., 2003; RODRIGUES e ALMEIDA, 2011).

A alta pressão de vapor característica do clomazone torna-o altamente suscetível a dissipação por processos como a volatilização. Mervosh et al. (1995) observaram que 84 dias após a aplicação a 35°C cerca de 7,2% do total do produto havia sido volatilizado. Os efeitos deste processo na dissipação do clomazone podem ser intensificados em solos com maior teor de água, porque, a volatilização ocorre principalmente a partir da solução do solo.

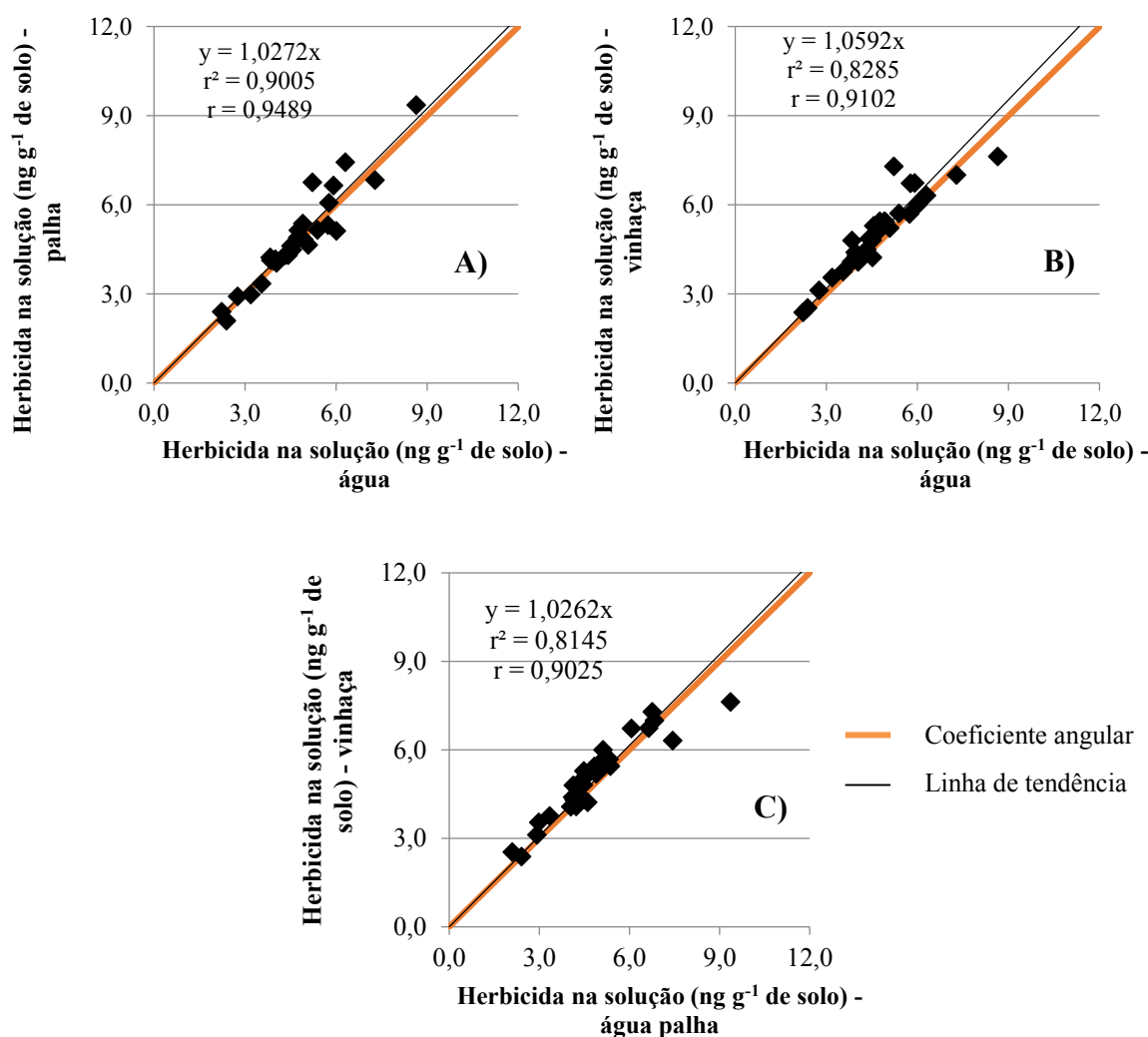


Figura 16. Concentração de clomazone disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

Cumming et al. (2002) detectaram a presença do clomazone em diferentes solos 365 dias após aplicação, com concentrações de cerca de 1% do total aplicado. A dissipação do herbicida foi acelerada em solos com pH elevado (5,6) e maior teor de umidade (22%), sugerindo, que nestas condições houve o favorecimento da atividade microbiana.

A adsorção do clomazone nos solos é influenciada, principalmente, pela quantidade de matéria orgânica, que em conjunto com a capacidade de troca catiônica

(CTC) e o teor de argila favorecem retenção do produto por ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009).

Em geral, os solos argilosos possuem maior capacidade de adsorção das moléculas, assim, é importante considerar o tipo de argila predominante para compreender a dinâmica do herbicida no solo. A variação das argilas e a formação dos conjuntos argilo-minerais apresentam diferentes possibilidades de adsorção do clomazone a essas partículas (SILVA et al., 2007b).

Os solos com a predominância de argilas como a montmorilonita do tipo 2:1 (expansível), têm maior superfície específica e elevada capacidade de adsorção do clomazone, devido a formação de forças de atração de grande intensidade entre as camadas expansíveis, permitindo que o herbicida penetrem e expandam. Entretanto, as argilas do tipo 1:1 como a caulinita (não-expansível), têm cargas de atração que podem ser geradas em suas bordas pela dissociação de prótons H^+ , permitindo a adsorção de herbicidas catiônicos. (LOUX et al., 1989; WEBER, 1980; SILVA et al., 2007b; OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

No entanto, neste estudo disponibilização do clomazone na solução do solo não apresentou diferença significativa entre os tratamentos com água deionizada, água de palhada e vinhaça. Além disso, estes resultados não apresentaram nenhuma correlação com as características físicas e químicas das amostras de solo (Tabela 9 – ANEXO).

A disponibilidade do hexazinone nos solos apresentou pouca diferença entre os tratamentos. Na Figura 17A, as concentrações de hexazinone disponibilizadas na solução dos solos foi 2% maior com a água de lavagem de palha do que com a aplicação de água deionizada. A adição de vinhaça nos solos disponibilizou, aproximadamente, 6% a mais do que os tratamentos com a água e 4% do que a água de palhada, sendo extraídas quantidade de até $7,237 \text{ ng g}^{-1}$ de hexazinone nas amostras (Figuras 17B e 17C).

O hexazinone é uma base fraca com pK_a de 2,2, com alta solubilidade em água (33000 mg L^{-1} à 25°C), baixo coeficiente de sorção para carbono orgânico (K_{oc} de 34 mL g^{-1}) e meia-vida de 30 a 90 dias. Desta forma, apresenta relativa persistência no solo e fraca adsorção, permanecendo em maior quantidade a solução do solo (INOUE et al., 2003; CHRISTOFFOLETI e LOPÉZ-OVEJERO, 2005).

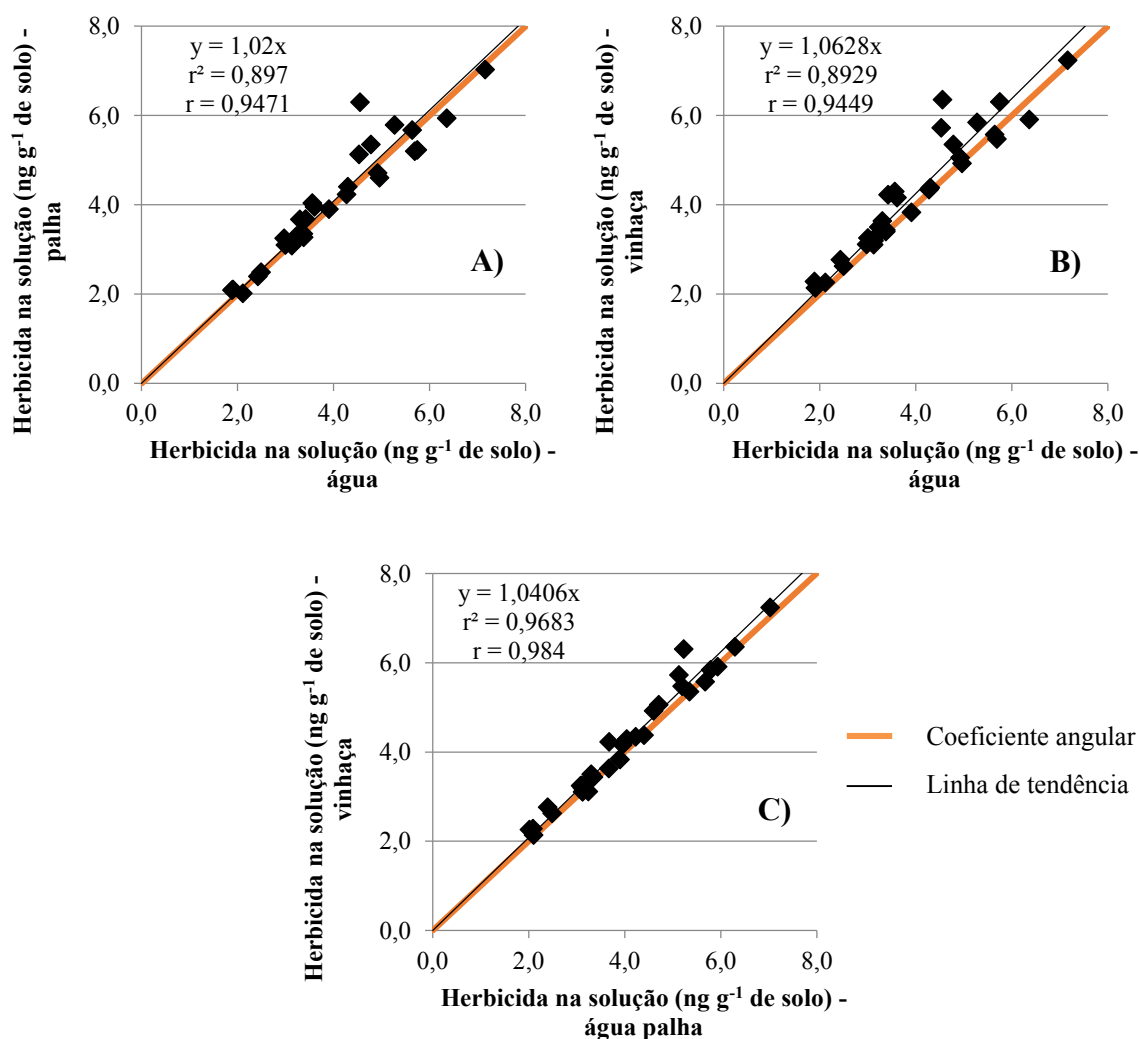


Figura 17. Concentração de hexazinone disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

Koskinen et al. (1996) avaliaram a sorção dos herbicidas hexazinone, sulfometuron-methyl e tebuthiuron em seis solos em diferentes profundidades de coleta (0-5, 5-10, 15-20, 65-70 e 90-95 cm) e concluíram que o hexazinone teve baixa capacidade de sorção, encontrando-se baixos valores de coeficiente de sorção (K_d de 0,0011 a 1,10 L kg⁻¹) estavam correlacionadas com o teor de carbono orgânico e argila nos solos.

Arsego (2009) constatou que a porcentagem de sorção para o hexazinone variou de 19,35 (arenoso) a 46,83% (argiloso) do total aplicado. No solo arenoso, houve a liberação de 43,42% do total que foi sorvido, ou seja, o processo de dessorção foi mais intenso nos solos com menor quantidade matéria orgânica (24 g dm⁻³) e argila (6%). Portanto, os valores observados do coeficiente de sorção (K_d) e do coeficiente de sorção para

carbono orgânico (K_{oc}) indicaram que dentre as características do solo, o teor de argila foi a propriedade mais correlacionada com a sorção do hexazinone.

Os estudos realizados por Manzano (2013) apontaram uma maior importância da matéria orgânica para a sorção do hexazinone, pois nos solos mais pobres houve uma alta disponibilidade do herbicida na solução do solo, declinando em aproximadamente 15% nas amostras com incremento de matéria orgânica superiores a 30 g dm^{-3} .

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a adição de vinhaça apresentou pouca influência na disponibilidade do hexazinone nos solos quando comparada aos tratamentos com água e água de lavagem de palhada. Isto pode estar relacionado à alta solubilidade da molécula.

A disponibilidade do sulfentrazone apresentou pouca variação entre os tratamentos com a aplicação de água deionizada e água de palhada, sendo extraídas concentrações de até $6,20 \text{ ng g}^{-1}$ do herbicida (Figura 18A). Com a saturação dos solos com vinhaça houve um declínio na disponibilidade do sulfentrazone de até 7% em comparação com os tratamentos com água e 8% para os com aplicação de água de lavagem de palha (Figuras 18A e 18B).

Grey et al. (1997) observaram que as proporções entre o sulfentrazone detectado na solução do solo estava correlacionado fatores como o tipo de solo, a concentração inicial e os valores de pH. Além disso, o valor do K_d do herbicida diminuiu à medida que o pH do solo aumentou.

Ohmes e Mueller (2007) verificaram que a adsorção do sulfentrazone reduziu com o aumento do teor de matéria orgânica no solo, para cada unidade de matéria orgânica houve um decréscimo de 0,19 no coeficiente de adsorção do herbicida. Isto, pode ocorrer devido a maior influência exercida pelo pH e mineralogia dos solos, quando comparado aos efeitos do carbono orgânico. Assim, em média 85% do total aplicado encontrava-se disponível na solução do solo.

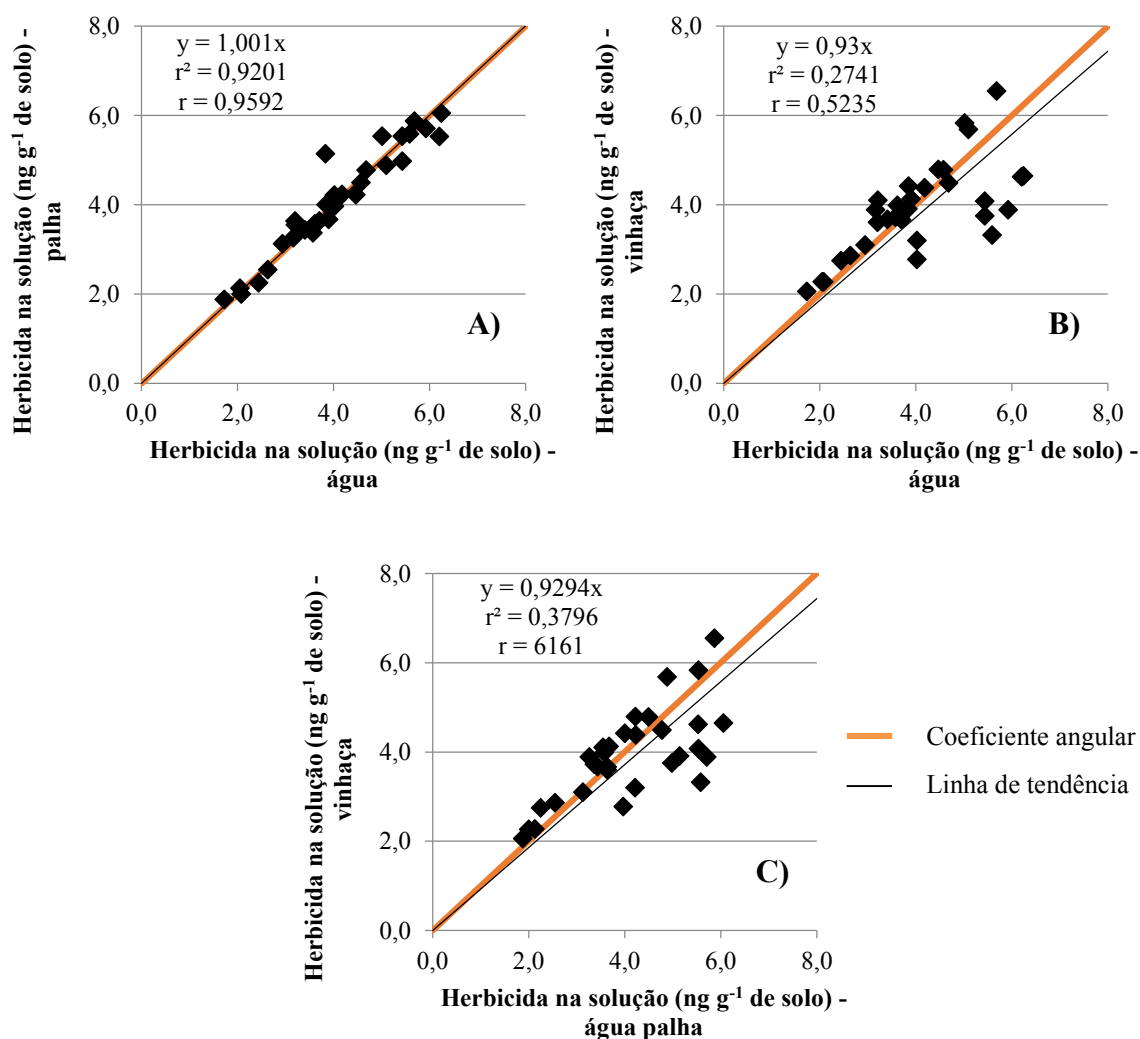


Figura 18. Concentração de sulfentrazone disponível na solução do solo (ng g⁻¹), em função da aplicação de água, água de palhada ou vinhaça.

O sulfentrazone é um ácido fraco com pK_a igual à 6,56, por conseguinte, o pH é o fator determinante na dinâmica deste herbicida no solo. De forma geral, quanto maior o valor do pH em relação ao coeficiente de ionização, menor a sorção do produto (SILVA et al., 2007b).

A extensão da adsorção de herbicidas de caráter ácidos em solos da Espanha, caracterizados pelo menor conteúdo de matéria orgânica (0,3 - 1,0%) e diferentes teores de argila (3 - 66%), estava fortemente correlacionada à quantidade de argila dos solos. No caso do 2,4-D, a presença de carbonato de cálcio no solo foi de fundamental importância para sorção, pois existe a possibilidade de que o herbicida seja adsorvido por estes íons (VILLAYERDE et al., 2008).

A meia-vida do sulfentrazone em solo com textura arenosa pode variar de 24 a 113 dias. A degradação microbiana caracteriza-se como o principal mecanismo de dissipação do herbicida, pois em solo autoclavado a atividade microbiana pode ser reduzida, estendendo a meia-vida do sulfentrazone em até 198 dias após a aplicação (OHMES et al., 2000).

A degradação do sulfentrazone foi, de modo geral, mais rápida em Latossolo Vermelho Distroférico típico e com maior umidade (capacidade de campo de 80%). Este comportamento deve-se ao favorecimento da atividade e proliferação microbiana pelos maiores teores de matéria orgânica do solo e pela maior disponibilidade de água (BRUM et al., 2013).

A sorção deste herbicida é influenciada, principalmente, pelo pH e pela mineralogia dos solos (GREY et al., 2000; OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009). Contudo, a adição de matéria orgânica pode favorecer as condições para a degradação microbiana, mas ao que se refere a disponibilização do produto na solução, não foi possível observar nenhum efeito significativo causado pela presença de vinhaça nos solos.

Os dados originais das somas dos herbicidas na solução do solo, somados a massa extraída na segunda extração (utilizando-se solução extratora) foram submetidos aos ajustes proporcionados pelo modelo de Gompertz. A partir desses ajustes, foram confeccionadas as curvas de frequência acumulada e não-acumulada, em função da disponibilização dos herbicidas nos diferentes solos.

Os resultados da análise de regressão, os coeficientes de determinação, os valores de F da regressão, assim como os valores das constantes utilizadas no modelo, para a disponibilização dos herbicidas nas amostras de solo e as frequências acumuladas, encontra-se na Tabela 8. Os coeficientes de determinação (R^2) foram bastantes elevados, estando entre 0,9692 (amicarbazone) e 0,9982 (diuron). Os valores de soma de quadrado de resíduo foram moderados (desvios da regressão), indicando elevada precisão nos ajustes efetuados pelo uso desse modelo, principalmente, para o diuron e tebuthiuron.

As maiores variações na quantidade de massa extraídas dos herbicidas estão associadas a menores valores para o parâmetro “C” do modelo de Gompertz. As menores medidas de posição, média e mediana, foram obtidos pelos herbicidas diuron e clomazone. Os maiores valores desses parâmetros foram apresentadas para hexazinone e amicarbazone.

Independente da medida de posição (média e mediana) utilizada ficou evidenciado que houve a disponibilização de uma maior quantidade de massa do herbicida hexazinone (55,98%). Tal molécula, é altamente solúvel, característica esta que favorece o processo de dessorção do solo e grande risco de mobilização no perfil deste. Os menores valores das concentrações dos herbicidas na solução ocorreram para o diuron de modo independente à medida utilizada, disponibilizando em média 7,47% do total aplicado.

Para os outros herbicidas, o amicarbazone apresentou uma maior disponibilidade média de 42,33% nos solos, seguido pelo imazapic (35,09%), tebuthiuron (32,48%), sulfentrazone (25,46%) e clomazone (16,50%).

Tabela 7. Resultados das análises de regressão da massa de cada herbicida presente nas extrações e as frequências acumuladas, utilizando-se o modelo de Gompertz.

Modelo		AMI	CLO	DIU	HEX	IMA	SUL	TEB
Valores das constantes	A	4,60517	4,60517	4,60517	4,60517	4,60517	4,60517	4,60517
	B	-5,786539	-3,888901	-2,462882	-6,744112	-2,51162	-4,419895	-3,315129
	C	0,141802	0,264171	0,403007	0,129202	0,084155	0,192119	0,12058
S Q Resíduo		7165,08	1343,66	424,69	992,35	1580,89	1932,53	612,22
F regressão		17935,03	96238,77	304781,27	130357,80	81776,10	66871,26	211383,13
R²		0,9692	0,9942	0,9982	0,9957	0,9932	0,9917	0,9974
Nº repetições		279	279	279	279	279	279	279
Média		42,332919	16,503300	7,474841	55,982535	35,098212	25,4621248	32,487857
Mediana		44,384267	16,328633	6,902214	55,349480	34,273999	25,372126	30,097627

** Significativo a 1% de probabilidade.

Y = Frequência acumulada (%); X = massa de cada herbicida extraída; a, b e c são os valores das constantes do modelo.

As porcentagens de disponibilidade dos herbicidas em cada uma das amostras, considerando-se cada cartucho uma repetição, foram ajustados pelo modelo de Gompertz e a representação gráfica destes dados encontra-se nas Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24, nos quais estão apresentados com as curvas da frequência acumulada e não-acumulada.

O hexazinone, o amicarbazone, o imazapic e o tebuthiuron foram os herbicidas que apresentaram as maiores frequências com valores elevados de disponibilização nos solos.

A medida de moda corresponde ao valor observado com maior frequência, e é determinado pelo ponto máximo da primeira derivada do modelo. Desta forma, as maiores quantidades de massa destes herbicidas extraídas das amostras foram 52,21%, 40,81%, 30,30% e 28,97%, respectivamente. O comportamento intermediário ocorreu com o sulfentrazone e o clomazone.

As maiores disponibilidades foram encontradas com os herbicidas amicarbazone, imazapic e tebuthiuron, havendo uma grande variação na quantidade recuperada. Os resultados obtidos para o amicarbazone e imazapic estão de acordo com o comportamento observado nos dados de disponibilidade na solução dos solos, onde, algumas amostras ocorreram uma maior diferença entre os tratamentos com água e água de lavagem de palha comparados aos com vinhaça.

A disponibilidade do hexazinone e imazapic teve grande variação entre os distintos solos, encontrando-se entre 35 a 80% e 6 a 74%, respectivamente, do herbicida aplicado nas amostras (Figuras 19 e 21). O comportamento moderado na distribuição da quantidade de herbicida na solução foi observado para o amicarbazone (24 a 74%), o tebuthiuron (16 a 58%) e o sulfentrazone (13 a 45%).

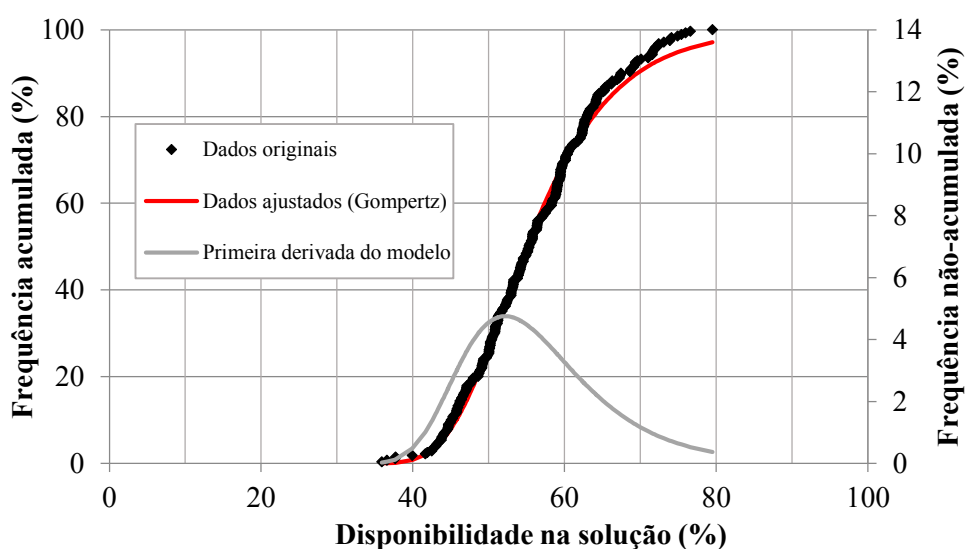


Figura 19. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de hexazinone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

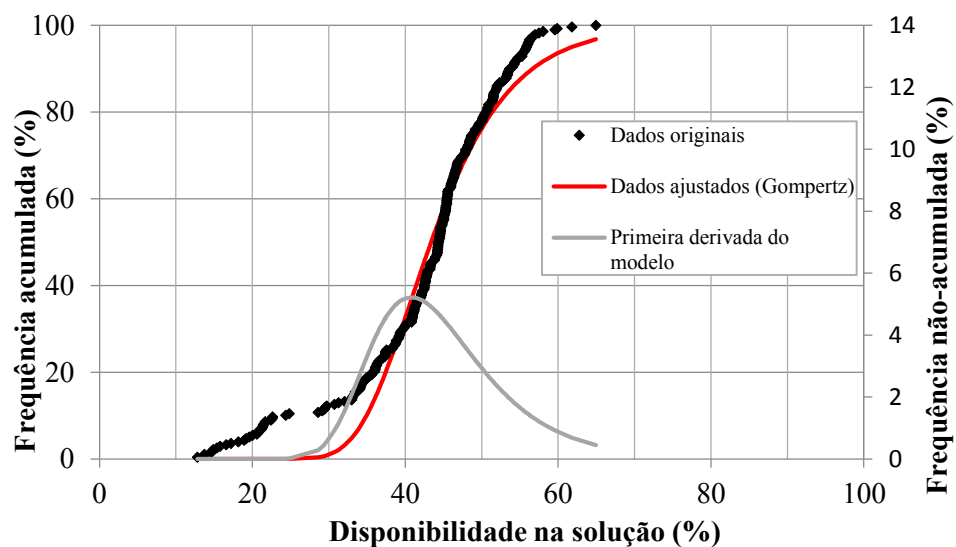


Figura 20. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de amicarbazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

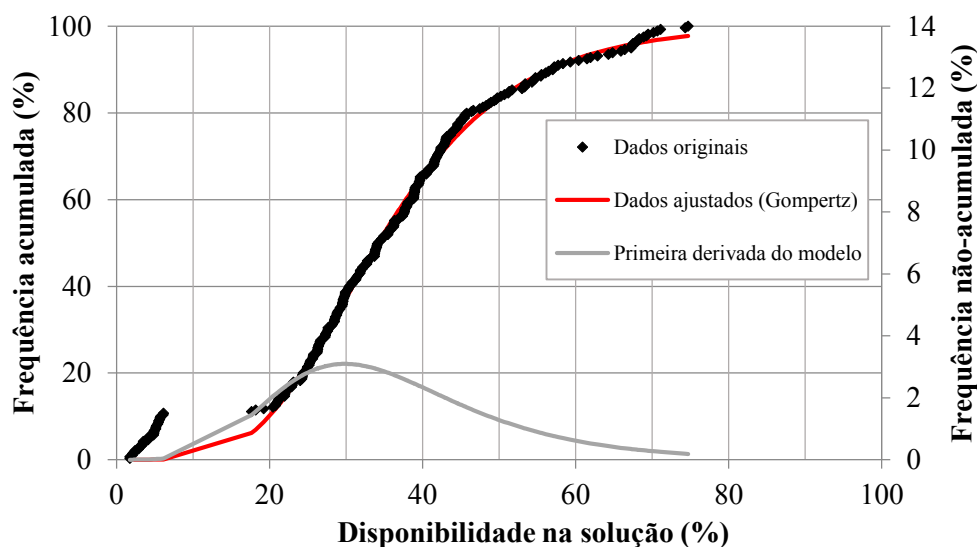


Figura 21. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de imazapic no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

O clomazone e o diuron demonstraram menor diferença na disponibilidade do herbicida na solução do solo, variando de 6 a 29% e 2 a 15%, respectivamente (Figura 24 e 25).

Souza et al. (2001), observaram que em Neossolo Quartzarênico a recuperação do tebuthiuron na solução foi de 10,2% do total aplicado nos primeiros 60 cm de profundidade em coluna de solo, mostrando que 89,8% do total aplicado ficou retido na coluna. No Latossolo Vermelho, houve uma recuperação de apenas 0,023%, ficando praticamente todo o produto retido nos primeiros 20 cm de solo da coluna (98,96%).

A análise da Figura 25, indica que a aplicação do diuron demonstraram as menores concentrações do herbicida na solução do solo. O valor mais frequente para este herbicida nos solos, independentemente, do tratamento utilizado foi 6,91%.

As diferenças entre as propriedades físicas e químicas dos herbicidas, associadas aos tratamentos, bem como, as características das amostras de solo, foram responsáveis pela variação nas frequências da massa disponível dos herbicidas.

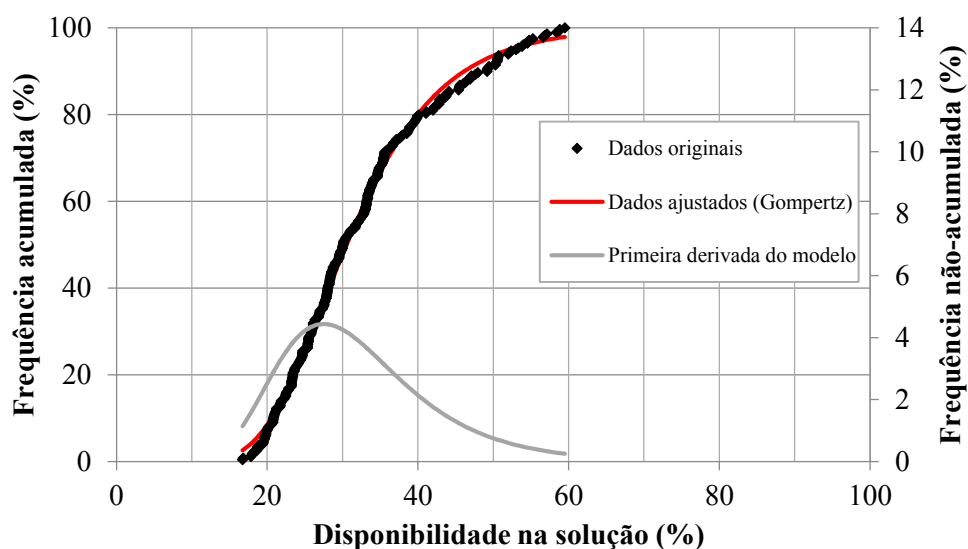


Figura 22. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de tebuthiuron no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

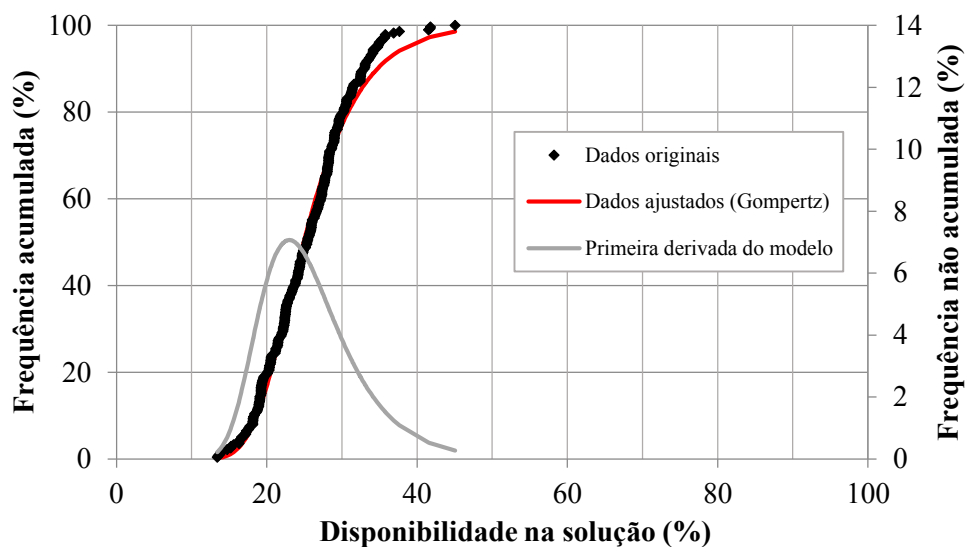


Figura 23. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de sulfentrazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

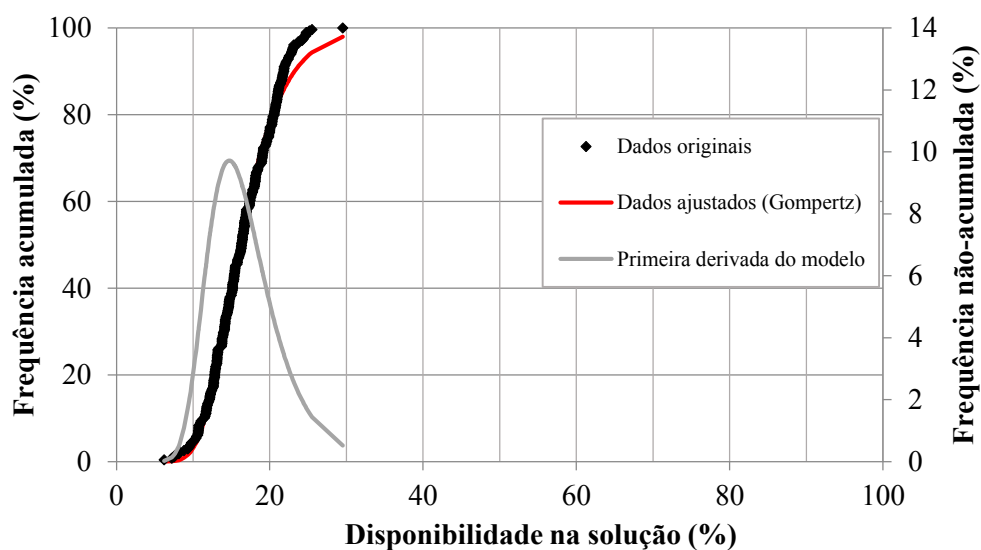


Figura 24. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de clomazone no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

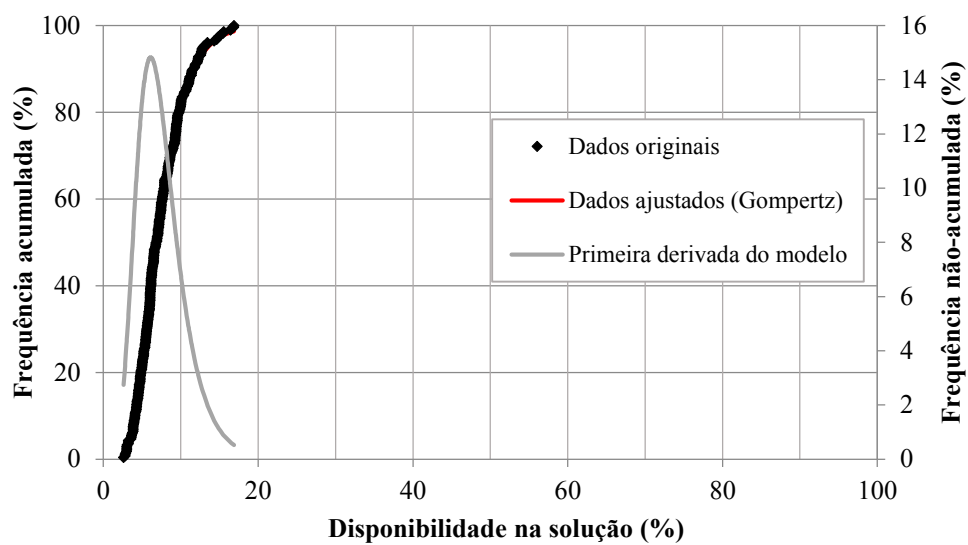


Figura 25. Representação das frequências acumulada e não acumulada da disponibilidade de diuron no solo (%), em função da saturação do solo com água, água de palhada ou vinhaça.

7 CONCLUSÕES

A água de palhada e a vinhaça influenciaram na sorção dos herbicidas em diferentes tipos de solo, mas isso foi dependente das características da molécula, das propriedades dos solos e da interação entre eles;

A aplicação de água deionizada e água de lavagem de palha disponibilizou maiores concentrações de amicarbazone e imazapic na solução do solo, enquanto a vinhaça promoveu maior retenção destes nas amostras de solo;

A vinhaça reduziu a capacidade de sorção do diuron e tebuthiuron nos solos, aumentando a sua concentração na solução solo;

A disponibilidade do clomazone, hexazinone e sulfentrazone não foi alterada em função da saturação do solo com água, água de palha ou vinhaça;

O hexazinone, amicarbazone e imazapic estiveram disponíveis em maiores concentrações nos solos;

O amicarbazone, o tebuthiuron e o sulfentrazone apresentaram concentrações intermediárias de disponibilização;

O diuron esteve disponível em menores concentrações nos solos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SISTEMA DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS - AGROFIT. **Informações do registro de agrotóxicos e afins constantes – MAPA**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: mai. 2014.

AICHELE, T. M.; PENNER, D. Adsorption, desorption, and degradation of imidazolinones in soil. **Weed Technology**, Champaign, v.9, n.1, p.154-159, 2005.

ALMEIDA, F.S.; RODRIGUES, B.N. **Guia de Herbicidas**. 2.ed. Londrina: Livrocere, 1988. 603p.

ALVES, P.L.C.A.; MARQUES JÚNIOR., J.; FERRAUDO, A.S. Soil attributes and the efficiency of sulfentrazone on control of purple nutsedge (*Cyperus rotundus* L.). **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.61, n.3, p.319-325, 2004.

ARSEGO, I.B. **Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes**. 2009. 66f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Produção Vegetal)-Faculdade Ciências Agronomia, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2009.

BACHEGA, T.F. et al. Lixiviação de sulfentrazone e amicarbazone em colunas de solo com adição de óleo mineral. **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, n.2, p.363-370, 2009.

BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The fate of oryzalin applied to straw-mulched and nonmulched soils. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.32, n.2, p.269-272, 1984.

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. **The Science of the Total Environment**, Oxford, v. 248, n.2-3, p.123-133, 2000.

BLANCO, F.M.G.; VELINI, E.D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, Campinas, v.69, n.1, p.71-75, 2010.

BOLLAG, J.M.; MYERS, C.J.; MINARD, R.D. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.123-124, n.1, p.205-217, 1992.

BRITO, F.L.; ROLIM, M.M.; PEDROSA, E.M.R. Efeito da aplicação de vinhaça nas características químicas de solos da zona da mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v.4, n.4, p.456-462, 2009.

BRUM, C.S.; FRANCO, A.A.; SCORZA JUNIOR, R.P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.17, n.5, p.558-564, 2013.

CAMARGO, O.A. et al. Alterações de características químicas de um Latossolo Roxo distrófico incubado com resíduos da indústria álcool-açucareira. **Bragantia**, Campinas, v.43, n.1, p.125-139, 1984.

CANELLAS, L.P. et al. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.27, n.1, p.935-944, 2003.

CARBONARI, C.A. **Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar**. 2009. 101f. Tese (Doutorado em Agronomia/ Proteção de Plantas)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

CARBONARI, C.A. et al. Eficácia da associação entre os herbicidas clomazone e hexazinona no controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Maringá, v.9, n.1, p.17-25, 2010.

CAVENAGHI, A.L. et al. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.4, p.831-837, 2007.

CHANG, S.S.; STRITZKE, J.F. Sorption, Movement, and Dissipation of Tebuthiuron in Soils. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.25, n.2, p.184-187, 1977.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LOPÉZ-OVEJERO, R.F. **Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Autores, 2005. 49p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar Safra 2013/2014**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_10_00_57_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_13.pdf>. Acesso em: mai. 2014.

CORREA, T.M. **Dinâmica e eficácia de trifloxysulfuron sodium + ametryne aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum ssp.*)**. 2005. 102p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Proteção de Plantas)-Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

CORREIA, N.M.; BRAZ, B.A.; FUZITA, W.E. Eficácia de herbicidas aplicados nas épocas seca e úmida para o controle de *Merremia aegyptia* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.28, n.3, p.631-642, 2010.

CORREIA, N.M.; KRONKA JR, B. Eficácia de herbicidas aplicados nas épocas seca e úmida para o controle de *Euphorbia heterophylla* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.28, n.4, p.853-863, 2010.

CUMMING, J.P.; DOYLE, R.B.; BROWN, P.H. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.50, n.3, p.405-409, 2002.

DAYAN, F.E.; TRINDADE, M.L.B.; VELINI, E.D. Amicarbazone, a New Photosystem II Inhibitor. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.57, n.6, p.579-583, 2009.

DE PAOLIS, F.; KUKKONEN, J. Biding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. **Chemosphere**, Oxford, v.34, n.8, p.1693-1704, 1997.

DIAS, N.M.P. et al. Absorção e translocação do herbicida diuron por espécies suscetível e tolerante de capim-colchão (*Digitaria spp.*). **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.293-300, 2003.

DURIGAN, J.C.; TIMOSSI, P.C.; CORREIA, N.M. Densidades e manejo químico da tiririca na produtividade de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.23, n.3, p.463-469, 2005.

FIRMINO, L.E. et al. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, Viçosa, v.26, n.2, p.395-402, 2008.

FREIRE, W.J.; CORTEZ, L.A.B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

GOMES, G.L.G.C. **Alterações metabólicas de plantas de milho submetidas à aplicação de glyphosate e fosfito**. 2011. 97p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Proteção de Plantas)-Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.4, p.701-708, 1992.

GREY, T.L.; WALKER, R.H.; HANCOCK, H.G. Sulfentrazone Adsorption and Mobility as Affected by Soil and pH. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.45, n.5, p.733-738, 1997.

GREY, T.L. et al. Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation- saturated soils. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.48, n.2, p.239-247, 2000.

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

INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.547-555, 2007.

INOUE, M.H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v.30, p.631-638, 2008.

JACOBS, J.M.; JACOBS, N.J. Protoporphyrinogen oxidation, an enzymatic step in heme and chlorophyll synthesis: partial characterization of the reaction in plant organelles and comparison with mammalian and bacterial systems. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v.229, n.1, p.312-319, 1984.

KOSKINEN, W.C.; STONE, D.M.; HARRIS, A.R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.9, p.1681-1689, 1996.

KUVA, M.A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. II – Capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*). **Planta Daninha**, Viçosa, v.19, n.3, p.323-330, 2001.

KUVA, M.A. et al. Fitossociologia de comunidades de plantas daninhas em agroecossistema cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.501-511, 2007.

KRAEMER, A.F. et al. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas – revisão. **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, n.3, p.629-639, 2009.

LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interaction in reduced tillage and plant residues management systems. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.45, n.2, p.307-20, 1997.

LOURENCETTI, C.; MARCHI, M.R.R.; RIBEIRO, M.L. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. **Talanta**, London, v.77, n.5, p.701-709, 2008.

LOURENCETTI, C.; MARCHI, M.R.R.; RIBEIRO, M.L. Influence of sugar cane vinasse on the sorption and degradation of herbicides in soil under controlled conditions. **Journal of Environmental Science and Health Part B - Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, New York, v.47, n.10, p.949-958, 2012.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Adsorption of Clomazone on Soils, Sediments, and Clays. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.37, n.3, p.440-444, 1989.

MANCUSO, M.A.C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). **Revista Brasileira de Herbicidas**, Maringá, v.10, n.2, p.151-164, 2011.

MANZANO, L.M. **Recomendação de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar baseada no potencial de sorção do solo e seu impacto econômico**. 2013. 53f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2013.

MAYACK, D.T. et al. Impact of hexazinone on invertebrates after application to forested watersheds. **Archives of environmental contamination and toxicology**, New York, v.11, n.2, p.209-217, 1982.

MERVOSH, T.L.; SIMS, G.K.; STOLLERT, E.W. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.43, n.2, p.537-543, 1995.

MILLS, J.A.; WITT, W.W.; BARRET, M. Effects of tillage on the efficacy and persistence of clomazone in soybean (*Glycine max*). **Weed Science Society of America**, Champaign, v.37, n.2, p.217-222, 1989.

MONQUERO, P.A. et al. Eficácia de herbicidas em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar no controle de *Euphorbia heterophylla*. **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.613-619, 2007.

NEGRISOLI, E. et al. Deposition and leaching of tebuthiuron on sugar cane straw applied with and without alkyl polyglycoside adjuvant. **Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v.40, n.1, p.207-214, 2005.

NEGRISOLI, E. et al. Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.621-628, 2007a.

NEGRISOLI, E. et al. Controle de plantas daninhas pelo amicarbazone aplicado na presença de palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.603-611, 2007b.

NICOCELLI, L.M. et al. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas à aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.16, n.7, p.754-760, 2012.

OHMES, G.A.; HAYES, R.M.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone Dissipation in a Tennessee Soil. **Weed Technology**, Champaign, v.14, n.1, p.100-105, 2000.

OHMES, G.A.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone Adsorption and Mobility in Surface Soil of The Southern United States. **Weed Technology**, Champaign, v.21, n.3, p.796-800, 2007.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Ompipax, 2011. cap. 11, p. 263-304.

OLIVEIRA, A.R.; FREITAS, S.P. Levantamento fitossociológico de plantas daninhas em áreas de produção de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.26, n.1, p.33-46, 2008.

OLIVEIRA JR, R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v.41, n.2, p.97-110, 2001.

OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo – Parte II**. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 15, p.188-244.

OLIVEIRA JR, R.S. Mecanismo de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Ompipax, 2011. cap. 7, p. 141-192.

PASSOS, A.T.M.; FOLONI, J.S.S.; FAGAN, E.R. Lixiviação no solo de herbicidas em razão da percolação de água. **Científica**, Jaboticabal, v.39, n.1/2, p.85-93, 2011.

PEÑAHERRERA-COLINA, L.A.; SOUZA, I.F.; GUILHERME, L.R.G.; BUENO FILHO, J.S.S. Persistência biológica de ametryn, diuron e oxyfluorfen. **Revista de Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.5, p.980-987, 2005.

PEREIRA, L.L.; TORREZAN, H.F. Colheita mecanizada da cana-de-açúcar. SEGATO, S.V.; PINTO, A.S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J.C.M. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: Alexandre de Sene Pinto, 2007. cap. 5, p.189-248.

PIACENTE, F.J. **Agroindústria canavieira e o sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá**. 2005. 181p. Dissertação (Mestrado em Economia/Desenvolvimento Econômico) - Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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

POSSAMAI, A.C.S. et al. Potencial de lixiviação e efeito residual de amicarbazone em solos de texturas contrastantes. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.34, n.5, p.2203-2210, 2013.

PRATA, F. et al. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v.24, n.1, p.217-223, 2000.

PRATA, F. et al. Degradação e sorção de ametryne em dois solos com a aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n.7, p.975-981, 2001.

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

PROCÓPIO, S.O. et al. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. 150p.

PROCÓPIO, S.O. et al. Manejo e controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. 2.ed. Passo Fundo: EMBRAPA Trigo, 2008. 780p.

QUEIROGA, C. L. Analisadores de massa: QTRAP. In: _____. **Espectrometria de massas: princípios e aplicações**. Disponível em: <<http://www.espectrometriademassas.com.br/capitulos/assuntos/assunto.asp?codcapitulo=8&codassunto=44&numero=8>>. Acesso em: 15 jul. 2014.

RODRIGUES, B.N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, Viçosa, v.11, n.1/2, p.21-28, 1993.

RODRIGUES, B.N. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone. **Planta Daninha**, Viçosa, v.17, n.3, p.445-458, 1999.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina: Grafmarke, 2011. 696p.

ROSSI, C.V.S.; ALVES, P.L.C.A.; MARQUES JÚNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, Viçosa, v.21, n.1, p.111-120, 2003.

ROSSI, C.V.S. et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v.31, n.1, p.223-230, 2013.

SILVA, A.J.N.; RIBEIRO, M.R. Caracterização de um Latossolo Amarelo sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar no estado de Alagoas: propriedades químicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, n.1, p.677-684, 1997.

SILVA, M.A.S.; GRIEBELER, N.P.; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.1, p.108-114, 2007a.

SILVA, A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007b. cap. 5, p. 189-248.

SILVA, I.A.B. et al. Interferência de uma comunidade de plantas daninhas com predominância de *Ipomoea hederifolia* na cana-soca. **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, n.2,

p.265-272, 2009.

SILVA, N.F. et al. Distribuição de solutos em colunas de solo com vinhaça. **Irriga**, Botucatu, Edição especial. p.340-350, 2012.

SINGH, N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.32, n.5, p.1743-1749, 2003.

SIMONI, F. et al. Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.24, n.4, p.769-778, 2006.

SOUZA, A.P. et al. Lixiviação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química. II. método analítico. **Planta Daninha**, Viçosa, v.17, n.2, p.245-262, 1999.

SOUZA, M.D. et al. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.4, p.1053-1061, 2001.

SPADOTTO, C.A.; MATALLO, M.B.; GOMES, M.A.F. Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v.13, p.103-110, 2003.

SPARK, K.M.; SWIFT, R.S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of the Total Environment**, Oxford, v.298, n.1-3, p.147-161, 2002.

TOFOLI, G.R. **Deposição e lixiviação do herbicida tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar**. 2004. 55 p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Proteção de Plantas), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

TOLEDO, R.E.B. et al. Eficácia do herbicida amicarbazone aplicado sobre a palha ou no solo no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, n.2, p.319-326, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Revisão de safra 2012/2014**.

Disponível em:

<<http://www.unicadata.com.br/arquivos/pdfs/2013/10/5b1e9bbec7c31d1b435d5d839b548ceb.pdf>>. Acesso em: mai. 2014.

VELINI, E.D. **Estudos e desenvolvimento de métodos experimentais e amostrais adaptados à matologia**. 1995. 250f. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal)- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 1995.

VELINI, E.D. et al. Dinâmica de Velpar K (hexazinona+diuron) em palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004, p.55.

VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana-crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22, Foz do Iguaçu, 2000. **Palestras...** Londrina: SBCPD, 2000, p.148-164.

VIDAL, R. **Ação dos herbicidas**. Porto Alegre: Edição do Autor, 2002. 89p.

VILLAVARDE, J.; KAH, M.; BROWN, C.D. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science**, Oxford, v.64, n.1, p.703–710, 2008.

VIVIAN, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.111-124, 2007

WEBER, J.B. Adsorption of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, and fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and a sandy loam soil. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.28, n.5, p.478-483, 1980.

ZAPPAROLI, R.A. **Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar**. 2009. 71f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Proteção de Plantas)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

9 ANEXO

Tabela 8. Correlação da disponibilidade dos herbicidas na solução do solo, em função dos tratamentos e das características dos solos utilizados no experimento.

	pH	M.O.	P	Al ³⁺	H ⁺ Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%	S	Are ^{1/}	Arg ^{2/}	Sil ^{3/}	AMI	CLO	DIU	HEX	IMA	SUL	TEB
pH	1,000																					
M.O.	-0,595	1,000																				
P	-0,198	0,312	1,000																			
Al³⁺	-0,798	0,778	0,189	1,000																		
H⁺Al	-0,725	0,918	0,292	0,929	1,000																	
K	-0,024	0,561	0,188	0,407	0,542	1,000																
Ca	0,911	-0,298	-0,057	-0,615	-0,477	0,247	1,000															
Mg	-0,118	0,613	0,115	0,413	0,519	0,661	0,212	1,000														
SB	0,731	-0,016	-0,006	-0,373	-0,203	0,476	0,934	0,538	1,000													
CTC	-0,647	0,931	0,296	0,901	0,992	0,610	-0,368	0,595	-0,082	1,000												
V%	0,971	-0,526	-0,080	-0,762	-0,669	0,032	0,945	-0,044	0,786	-0,582	1,000											
S	-0,598	0,806	0,210	0,725	0,815	0,311	-0,447	0,219	-0,284	0,794	-0,570	1,000										
Are^{1/}	0,473	-0,872	-0,100	-0,661	-0,802	-0,553	0,257	-0,537	0,006	-0,814	0,472	-0,699	1,000									
Arg^{2/}	-0,403	0,803	0,112	0,512	0,686	0,398	-0,211	0,424	-0,009	0,696	-0,391	0,602	-0,898	1,000								
Sil^{3/}	-0,321	0,523	0,029	0,480	0,523	0,304	-0,206	0,358	-0,036	0,526	-0,362	0,558	-0,683	0,443	1,000							
AMI	-0,467	0,136	0,043	0,429	0,297	-0,109	-0,499	-0,034	-0,436	0,249	-0,469	0,290	-0,034	-0,062	0,115	1,000						
CLO	0,097	-0,114	-0,024	-0,080	-0,057	-0,020	0,008	-0,098	-0,024	-0,063	0,068	-0,086	0,140	-0,093	-0,192	0,197	1,000					
DIU	0,491	-0,730	-0,294	-0,730	-0,802	-0,431	0,312	-0,311	0,139	-0,799	0,437	-0,714	0,540	-0,473	-0,293	-0,219	-0,053	1,000				
HEX	0,176	-0,202	-0,023	-0,186	-0,162	-0,067	0,075	-0,155	0,020	-0,164	0,142	-0,199	0,205	-0,152	-0,171	0,110	0,673	0,037	1,000			
IMA	-0,382	0,222	0,003	0,406	0,361	0,054	-0,396	0,011	-0,319	0,328	-0,381	0,292	-0,167	0,160	0,082	0,607	0,379	-0,282	0,456	1,000		
SUL	-0,065	-0,136	0,043	0,027	-0,028	-0,143	-0,184	-0,141	-0,206	-0,055	-0,090	-0,059	0,157	-0,133	-0,125	0,504	0,689	-0,006	0,742	0,692	1,000	
TEB	0,312	-0,256	-0,089	-0,287	-0,247	-0,071	0,179	-0,147	0,105	-0,240	0,281	-0,267	0,203	-0,140	-0,213	-0,052	0,688	0,121	0,845	0,407	0,732	1,000

^{1/} Areia, ^{2/} Argila e ^{3/} Silte.

