**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz**

**Comportamento ambiental e bioatividade sobre plantas daninhas
de herbicidas residuais aplicados sobre a palha de cana-de-açúcar
em diferentes condições hídricas do solo**

Paulo Vinicius da Silva

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba
2018**

Paulo Vinicius da Silva
Engenheiro Agrônomo

**Comportamento ambiental e bioatividade sobre plantas daninhas de
herbicidas residuais aplicados sobre a palha de cana de açúcar em
diferentes condições hídricas do solo**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI**
Co orientadora:
Prof. Dra. **PATRÍCIA ANDREA MONQUERO**

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Ciências. Área de concentração:
Fitotecnia

Piracicaba
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Silva, Paulo Vinicius da

Comportamento ambiental e bioatividade sobre plantas daninhas de herbicidas residuais aplicados sobre a palha de cana de açúcar em diferentes condições hídricas do solo / Paulo Vinicius da Silva. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2018.

144 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Sorção 2. Lixiviação 3. Dessorção 4. Coeficientes 5. Palha I. Título

AGRADECIMENTOS

- A minha irmã Priscila da Silva, pelo apoio incondicional em todas as etapas desse trabalho, por todo suporte e apoio psicológico, e por ser uma das minhas principais incentivadoras em todos os momentos de execução e planejamento desse trabalho, estando ao meu lado e torcendo, independente da distância.
- A minha mãe Maria Zélia dos Santos Silva, pela compreensão e constante apoio, se hoje finalizo esse trabalho foi em virtude desse apoio incondicional.
- À professora e amiga Dr. Patrícia Andrea Monquero, pela introdução na área da ciência das plantas daninhas e por me mostrar como um professor efetivamente pode influenciar de maneira positiva a vida de um aluno. Muito obrigado por esses 12 anos de orientação e por toda sua dedicação, paciência incentivo, broncas e por vibrar a cada conquista, se hoje eu finalizo esse doutorado e estou conquistando outras etapas em minha carreira, foigrande parte por todo seu apoio, ensinamentos e incentivo.
- Ao professor Dr. Pedro Jacob Christoffoleti, pela orientação e oportunidades ao longo do doutorado.
- Ao professor Dr. Scott Jay Nissen da Colorado State University, pela recepção na CSU, paciência e por todo auxílio e orientação na execução dos experimentos em seu laboratório.
- Ao professor Dr. Franck Dayan da CSU, pelo auxílio na execução do experimento de interceptação de palha de cana-de-açúcar.
- Aos professores Dr. Caio Carbonari e Dr. Edivaldo Velini da UNESP/Botucatu, pela orientação e ajuste nos métodos relativos aos experimentos de HPLC realizado no Brasil, além da recepção, paciência e oportunidade de utilizar o NUPAM em Botucatu-SP.
- À secretária da pós-graduação da fitotecnia Luciane Ap. Toledo, por todo apoio, paciência, suporte e por sua dedicação e auxílio em diversas etapas desse doutorado.
- Aos funcionários e técnicos da horticultura, por toda compreensão e auxílio na organização dos experimentos, em especial ao Aparecido Donizete Serrano, Horst Bremer Neto e Cleinton.

- Ao professor Dr. Ricardo Victoria Filho, por auxílio em algumas etapas desse experimento.
- À Mirella Faninelli Ortiz, pela ajuda para realização do Estágio de Pesquisa no Exterior na Colorado State University, inclusive na execução dos experimentos de radiação e principalmente por todo esforço para tornar minha adaptação mais rápida e fácil em Fort Collins, além da amizade e companhia constante. Meu muito obrigado por toda sua ajuda e apoio.
- À Shannon Clark, pela paciência e parceria na execução dos experimentos, esforço para melhorar o meu inglês e oportunidades de acompanhar diversas viagens de campo, as quais me possibilitaram entender um pouco do sistema de manejo de plantas daninhas em áreas naturais.
- Aos amigos Marcelo Figueiredo, Beatriz Bachur, Mateus Hamade e Alfonso De Lara, pela companhia em Fort Collins e todo apoio nos EUA, seja na execução dos experimentos ou nos momentos de lazer.
- Ao Dereck Sebastian, pela amizade e por me passar todos os protocolos relacionados ao herbicida indaziflam, constante preocupação e apoio em relação às minhas atividades no Weed Lab, além das diversas oportunidades proporcionadas durante a minha estadia em Fort Collins.
- À amiga Estela Maris Inacio, pela amizade, auxílio e apoio na execução dos experimentos relacionados ao doutorado e a outros desenvolvidos nesse período na ESALQ.
- À Aline Ferreira Dias de Jesus (Jeka), pela amizade desde a época de graduação e por permanecer do meu lado durante várias etapas difíceis desse doutorado.
- Ao amigo Henrique Milagres, pela ajuda, amizade e pelo auxílio na execução de praticamente todos os capítulos dessa tese.
- Aos amigos Roque Dias, Felix Bariusso, François, Luca Surigan, Lucas Pastoriza, Fernando, Rafael Yuji e Francisco Jardini, pelo auxílio na realização dos experimentos seja em Piracicaba ou em Botucatu.
- À república HK, pela recepção na ESALQ, auxílio na minha instalação e adaptação em Piracicaba. Além do constante auxílio nos experimentos realizados na Escola, durante um importante e longo período da execução desse trabalho, vocês foram literalmente meus braços e pernas e sem a ajuda de vocês muitas atividades aqui presentes não teriam sido realizadas, a todos vocês o meu muito obrigado.

- Ao grupo de estudos de Ciências Agrárias (GECA), pelo auxílio na minha formação como pesquisador e docente. Em especial a Nagilla Moraes.
- Ao Paulo Henrique Vieira dos Santos (Gnomo), aluno de graduação da UFSCar, pela ajuda na execução do meu experimento de doutorado desde o seu primeiro ano de graduação, sem sua ajuda a execução do primeiro capítulo não teria sido possível.
- Ao amigo Félix Bariusso, pela amizade e ajuda em várias partes desse doutorado.
- À UNIFEOB e todos os meus alunos e colegas dessa instituição, por me darem a primeira oportunidade para atuar como professor e orientador. Em especial aos amigos Fernanda de Fátima, Silvia Blumer e Diogo Araújo.
- Ao NUPAM, da UNESP de Botucatu, pela oportunidade de realização dos experimentos relativos a HPLC no Brasil, principalmente ao Saulo, Beto e Ana Carolina.
- Universidade Federal de São Carlos, pela formação como Engenheiro Agrônomo e posteriormente mestre, sendo uma das minhas principais referências profissionais, representando um lugar que eu sempre posso voltar para procurar auxílio acadêmico e/ou aprimoramento profissional. Principalmente a todos os professores e funcionários do Departamento de Recursos Naturais (DRNPA), a aos professores Dr. Márcio Soares, Dr. Claudinei Fonseca, Dra. Leonor Assad, ao técnico agrícola Ernesto Faveta e a técnica administrativa Camila Arruda.
- À ESALQ-USP e ao programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, pela oportunidade de realização desse doutorado.
- Colorado State University, pela oportunidade de realização do doutorado sanduíche em Fort Collins.
- À Bayer USA, pelo financiamento de parte dessa pesquisa.
- À FAPESP e CAPES, pelo financiamento dessa pesquisa através da bolsa de doutorado como consta no processo nº 2014/12127-8, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	10
1INTRODUÇÃO	13
REFERÊNCIAS	15
2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
REFERÊNCIAS	21
3 OBJETIVOS	25
CAPITULO 1: LIXIVIAÇÃO DE AMICARBAZONE, IMAZAPIC, SULFENTRAZONE E TEBUTHIURON, EM FUNÇÃO, DE DIFERENTES QUANTIDADES DE PALHA E PERÍODOS DE SECA	27
RESUMO	27
ABSTRACT	27
1 INTRODUÇÃO.....	28
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
2.1 Localização de Realização dos Experimentos.....	31
2.2 Montagem do Experimento	31
2.3 Aplicação dos herbicidas e simulação de chuva.....	33
2.4 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas residuais através da metodologia de bioensaio.	34
2.5Análise Estatística.....	35
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3 Conclusões	55
REFERÊNCIAS	56
CAPITULO 2. SORÇÃO DE HERBICIDAS RESIDUAIS EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	59
RESUMO	59
ABSTRACT.....	59
1 INTRODUCAO.....	60
2 Material e Métodos	62
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4 CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS	101

CAPÍTULO 3.INTERCEPTAÇÃO, ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HERBICIDAS RESIDUAIS EM PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR	105
1 INTRODUÇÃO	106
2MATERIAL E MÉTODOS	108
2.1 Local de Realização	108
2.2 Coleta e Recepção do Palha de Cana-de-Açúcar.....	108
2.3 Experimento de Sorção e Desorção de Herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar	109
2.4 Experimenro de Interceptação de Herbicidas Residuais pela Palha de Cana-De-Açúcar	112
2.5 Métodos Para Detecção De Herbicidas em HPLC-MS / MS	117
2.6 Análise estatística	120
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	121
3.1 Sorção e Dessorção de Herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar	121
3.2 Interceptação de Herbicidas Residuais em Palha de Cana-de-Açúcar	128
4 CONCLUSÃO.....	138
REFERÊNCIAS.....	139
5 CONCLUSAO GERAL.....	142

RESUMO

Comportamento ambiental e bioatividade sobre plantas daninhas de herbicidas residuais aplicados sobre a palha de cana-de-açúcar em diferentes condições hídricas do solo

Herbicidas aplicados nos sistemas de cana-de-açúcar, diretamente no solo ou sobre palha, ficam disponíveis a fenômenos de transporte, retenção e transformação. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a lixiviação e sorção de herbicidas residuais em solos com diferentes características físico-químicas e em palha de cana-de-açúcar. Para tal, foram realizados quatro experimentos. O primeiro relativo à lixiviação, através da metodologia de bioensaios, seguindo o esquema fatorial $8 \times 2 \times 2$, em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, sendo oito profundidades do perfil do solo, dois períodos de seca (0 e 30 dias após a aplicação dos tratamentos – DAT) e duas quantidades de palha, esse fatorial foi adotado de forma individual para os herbicidas amicarbazone ($1225 \text{ g i.a. ha}^{-1}$); imazapic ($147 \text{ g i.a ha}^{-1}$), sulfentrazone ($800 \text{ g i.a ha}^{-1}$) e tebuthiuron ($900 \text{ g i.a ha}^{-1}$). Os herbicidas foram aplicados no topo de colunas de solo montadas em tubos de PVC com 0 e 10 t ha^{-1} de palha, esses tratamentos foram submetidos aos três diferentes períodos de seca (0 e 30 DATs), ao final dessas épocas foi realizada uma simulação de chuva de 30 mm e realizada a semeadura de *Cucumis sativus* (planta bioindicadora), as avaliações de fitotoxicidade foram efetuadas aos 7, 10 e 15 dias após a emergência - DAE, aos 15 DAE foram realizadas as avaliações de massa seca e altura da parte aérea das plantas. O segundo experimento consistiu na determinação de coeficientes de adsorção e dessorção (K_d e K_{oc}) em 15 solos com diferentes características físico-químicas, para os herbicidas indaziflam, imazapic e amicarbazone. Foi utilizada a metodologia de herbicidas rádio marcados com C^{14} , aplicou-se cinco diferentes concentrações dos herbicidas frios (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 ppm), associados aos diferentes solos e herbicidas rádio marcados nas concentrações de 0,24 KBq de indaziflam, 0,26 KBq de imazapic ou 0,20 KBq de amicarbazone, de forma individual em cada unidade experimental. A concentração dos herbicidas rádio marcados presentes no sobrenadante foi determinada por espectroscopia de cintilação líquida (LSS) e por diferença entre a quantidade inicialmente aplicada e a presente na solução do solo, determinando-se adsorção. Através do mesmo processo também foi avaliada a dessorção dos herbicidas em quatro dias de análise. O terceiro experimento avaliou a adsorção de indaziflam, imazapic e amicarbazone em palha de cana-de-açúcar. Um estudo típico e equilíbrio em lotes foi conduzido para determinar adsorção e dessorção em diferentes concentrações dos herbicidas. A palha de cana-de-açúcar (0,27 g) foi combinada com três concentrações dos herbicidas (0,125, 0,5 e 1 ppm) mais os herbicidas radiomarcados nas seguintes quantidades: 0,24 KBq de indaziflam, 0,26 KBq imazapic e 0,20 KBq de amicarbazone. Após o estabelecimento do equilíbrio que foi de 24 horas para os três herbicidas, foi determinada a quantidade de herbicida adsorvida na palha de cana-de-açúcar. Após a análise da adsorção, a solução presente nas unidades experimentais foi descartada e repostada por uma solução de cloreto de cálcio, e a dessorção foi então analisada após 24 horas, durante o período de um dia para amicarbazone, cinco dias para indaziflam, e não foi realizada análise de dessorção para o herbicida imazapic. Um quarto experimento, abordou a interceptação de herbicidas pela palha de cana-de-açúcar

mediante a simulação de chuvas em diferentes precipitações (3, 6, 12 e 24 mm). Os herbicidas foram aplicados em duas quantidades de palha de cana-de-açúcar, as quais foram espalhadas de forma uniforme sobre uma tela de aço inoxidável (5 t ha^{-1} e 10 t ha^{-1}), em seguida, essa tela foi colocada sobre um recipiente de vidro. As simulações de chuva ocorreram aos 0 horas, 24 horas e sete dias após a aplicação dos tratamentos. Para o herbicida amicarbazone aos 0 DAT sem palha, a lixiviação do herbicida amicarbazone foi notada até os 25 cm, sendo os efeitos fitotóxicos mais expressivos observados nos primeiros 15 cm, já nas aplicações de 30 DAT, nos tratamentos com palha e sem palha a lixiviação foi notada até os 10 cm, com maior fitotoxicidade nos primeiros 5 cm. Na lixiviação tebuthiuron e imazapic e sulfentrazone a permanência do produto sobre a palha de cana-de-açúcar durante 30 DAT tornou a lixiviação desses herbicidas menor. Para o herbicida sulfentrazone a presença de palha impactou de maneira mais expressiva na lixiviação desse herbicida que o período de seca. Para imazapic e amicarbazone, os valores de K_d foram baixos devido à sua alta solubilidade em água; no entanto, a adsorção de imazapic foi fortemente influenciada pelo pH do solo, e para amicarbazone a adsorção e dessorção foi influenciada pela matéria orgânica e pH dos solos. Para indaziflam, K_d foi correlacionado negativamente com o teor de argila, mas foi positivamente correlacionado com a matéria orgânica. A adsorção de indaziflam foi superior a 80% em todas as concentrações, enquanto que a adsorção de imazapic foi inferior a 7% em todas as concentrações. A adsorção de amicarbazone foi inferior a 20% em todas as concentrações. A dessorção de indaziflam foi de 30%, 28,5% e 27,5% a 0,125, 0,5 e 1 ppm, respectivamente, após 5 dias. A dessorção máxima para amicarbazone foi observada a 1 ppm com 11%. Para o indaziflam, após um período de sete dias após a aplicação dos herbicidas sobre a palha de cana-de-açúcar simulou-se uma precipitação de 24 mm resultando na remoção de apenas 25% do herbicida interceptado. Para o herbicida imazapic a palha de cana-de-açúcar não apresentou uma barreira expressiva para interceptação desse produto. Dessa forma, as características dos herbicidas, como a solubilidade em água e K_{ow} , podem ser utilizadas para determinar a sua dinâmica em sistemas de produção de cana-de-açúcar, sendo que os atributos lixiviação, sorção em palha e em solo, podem direcionar a uma predileção do comportamento agrônomo e destino ambiental de herbicidas residuais. Dessa forma, pode-se concluir que a presença de palha na superfície do solo atrelada aos diferentes períodos de seca pode afetar a mobilidade desses herbicidas no ambiente. Conclui-se que as características físico-químicas dos herbicidas associadas com os atributos do solo podem direcionar a dinâmica de adsorção e dessorção dos herbicidas. As características dos herbicidas, como a solubilidade em água e K_{ow} , podem ser utilizadas para determinar a dificuldade de remoção dos herbicidas em palha de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Sorção; Lixiviação; Dessorção; Coeficientes; Palha

ABSTRACT

Behaviour and environmental bioactivity on weeds of herbicides residual applied on sugarcane residues in different soil with water conditions

Herbicides applied to sugar cane systems, directly on the soils or by residues, are available to transport, retention and transformation phenomenon. In this context, the objective of this work was to evaluate the leaching and sorption of residual herbicides in soils with different physicochemical characteristics and in sugarcane residues. Four experiments were carried out. The first, was based on the bioassay methodology, followed the $8 \times 2 \times 2$ factorial scheme, in a completely randomized design, with four replications, eight depths of the soil profile, two dry periods (0 and 30 days after application of the treatments (DAT) and two quantities of residues, this factorial was adopted individually for the herbicides amicarbazone ($1225 \text{ g i.a ha}^{-1}$); imazapic ($147 \text{ g i.a ha}^{-1}$), sulfentrazone ($800 \text{ g i.a ha}^{-1}$) and tebuthiuron ($900 \text{ g i.a ha}^{-1}$). The herbicides were applied to the top of soil columns mounted in PVC tubes with 0 and 10 t ha^{-1} of straw, these treatments were submitted to the three different periods of dry (0 and 30 DATs), at the end of those times a 30 mm rainfall simulation and *Cucumis sativus* sowing (bioindicator plant), phytotoxicity (7, 10 and 15 DAE), dry mass and shoot height were evaluated. It was noted that the greatest phytotoxicity of the herbicide amicarbazone was in the 0-5 cm layer. And that periods of drought and straw decreased the mobility of this herbicide in the columns. In leaching tebuthiuron, imazapic and sulfentrazone the permanence of the product on the sugarcane straw during 30 DAT made the leaching of this herbicide minor. Thus, it can be concluded that the presence of straw on the soil surface coupled to the different periods of drought can affect the mobility of these herbicides in the environment. The second experiment consisted in the determination of coefficient of adsorption and desorption (K_d and K_{oc}) in 16 soils with different physicochemical characteristics, for the herbicides indaziflam, imazapic and amicarbazone. The C^{14} -labeled radio-herbicide methodology was used to apply five different concentrations of the cold herbicides (0.125, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 ppm), associated with the different soils and herbicides radio -marked at the concentrations of 0.24 KBq of indaziflam, 0.26 KBq of imazapic or 0.20 KBq of amicarbazone, individually in each experimental unit. The concentration of radiolabelled herbicides present in the supernatant was determined by liquid scintillation spectroscopy (LSS) and by difference between the amount initially applied and the present in the soil solution, determining adsorption. Through the same process the herbicide desorption was also evaluated in four days of analysis. For imazapic and amicarbazone, K_d values were low due to their high solubility in water; however, the adsorption of imazapic was strongly influenced by the pH of the soil, and for amicarbazone the adsorption and desorption was influenced by the organic matter and pH of the soils. For indaziflam, K_d was negatively correlated with clay content but was positively correlated with organic matter. The third experiment evaluated the adsorption of indaziflam, imazapic and amicarbazone in sugarcane straw. A typical study and batch equilibrium was conducted to determine adsorption and desorption at different concentrations of the herbicides. Sugarcane residues (0.27 g) was combined with three concentrations of the herbicides (0.125, 0.5 and 1 ppm) plus 0.24 KBq of indaziflam, 0.26 KBq imazapic or 0.20 KBq of labeled amicarbazone radio. The adsorption of indaziflam, imazapic and amicarbazone was evaluated 24, 48 and 120 hours, respectively, after

the contact of sugarcane residues. Indaziflam adsorption was greater than 80% at all concentrations, while imazapic adsorption was below 7% at all concentrations. The adsorption of amicarbazone was less than 20% at all concentrations. Indaziflam desorption was 30%, 28.5% and 27.5% at 0.125, 0.5 and 1 ppm, respectively, after 5 days. Maximum desorption for amicarbazone was observed at 1 ppm with 11%. The desorption for imazapic was not determined due to the low initial adsorption. A fourth experiment, addressed the interception of herbicides by sugarcane straw through simulated rainfall in various amounts of precipitation (3, 6, 12 and 24 mm). Two amounts of sugarcane straw were uniformly spread over a stainless steel screen (5 t ha⁻¹ and 10 t ha⁻¹), then the screen was placed on a Pyrex® pan. The rain simulations occurred at 0 hr, 24 hrs and seven days after the treatments were applied. For indaziflam, a period of seven days after application of the herbicides on the sugarcane straw was simulated a precipitation of 24 mm resulting in the removal of only 25% of the adsorbed herbicide. For the herbicide imazapic the sugarcane straw did not present an expressive barrier to interception of this product. Thus, the characteristics of the herbicides, such as water solubility and K_{ow} , can be used to determine their dynamics in sugarcane production systems, and the leaching, straw sorption and soil attributes can a predilection for agronomic behavior and environmental fate of residual herbicides.

Keywords: Sorption; Leaching; Desorption; Coefficients; Residues

1 INTRODUÇÃO

No solo, quando o herbicida é aplicado em pre-emergência, pode sofrer processos de sorção, dessorção, lixiviação e/ou degradação por efeitos físicos, químicos e biológicos, além de ser absorvido pelas plantas daninhas e/ou plantas cultivadas (VELINI, 1992).

A adsorção, trata-se de um processo englobado na sorção, a quantidade de produto adsorvido na matriz coloidal dos solos determina a quantidade de herbicida biodisponível na solução do solo para absorção pelas plantas daninhas, degradação e transporte. Dessa forma associar a adsorção dos herbicidas pré-emergentes com suas características físico-químicas de dos solos, podem formar uma predileção de sua sorção. A dessorção também é um componente importante na biodisponibilidade dos herbicidas em solução do solo, pois determina a reversibilidade do processo de adsorção e consequentemente o período residual desses produtos no ambiente de produção (CHRISTOFFOLETI, et al. 2009).

Nesse contexto a associação entre as características físico-químicas dos herbicidas, como os atributos do solo e características ambientais (como por exemplo época de chuva), podem resultar em informações relevantes, principalmente em relação a dois aspectos. O primeiro relativo à eficácia de controle de plantas daninhas, pois a quantidade de produto disponível em solução do solo e o período que ele permanece no ambiente pode ser determinante para o controle de plantas daninhas em ambientes agrícolas. O segundo está relacionado ao potencial de contaminação ambiental, principalmente em relação à lixiviação, pois quanto maior o residual do produto no solo e/ou se esse produto apresentar dessorção contínua dos solos, maior a sua probabilidade de promover a contaminação de águas subterrâneas, através por exemplo, da lixiviação.

O processo de lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas se deslocam no perfil do solo, acompanhando o fluxo de água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos (PRATA et al., 2003). A maior concentração de sementes e propágulos de plantas daninhas concentram-se nas camadas superficiais do solo, mais especificamente nos primeiros 10 cm do perfil do solo, logo a lixiviação é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação, mas, quando excessiva, pode carregá-los para

camadas mais profundas do solo, limitando sua ação e podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático e águas superficiais (VELINI, 1992).

Dessa forma, um herbicida ao ser aplicado em áreas agrícolas deve apresentar lixiviação nas camadas superficiais, sem entranto ser lixiviado para camadas mais profundas, pois nesse caso terá um maior potencial de contaminação de águas subterrâneas. Por conseguinte, associar as características físico-químicas dos herbicidas tais como solubilidade, K_{ow} e os coeficientes de adsorção (K_d e K_{oc}) são fundamentais para promover uma correta predileção do destino final desses produtos em ambientes agrícolas. Em aplicações de herbicidas em cana-de-açúcar, essa associação é extremamente relevante, pois no caso dessa cultura o posicionamento de herbicidas ocorre em detrimento das épocas de chuva: úmida, semi-úmida e seca. Levando-se em consideração que a maioria das aplicações de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar ocorrem em épocas secas, a eficácia agrônômica desses produtos podem ser afetadas em função de um posicionamento inadequado (época de aplicação x solubilidade do herbicida), pois um produto com baixa solubilidade posicionado em uma época seca, pode não ser lixiviado em uma quantidade suficiente para promover o controle eficaz de plantas daninhas.

Além do fator época de aplicação as aplicações de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar também apresentam outra particularidade, como a presença de palha na superfície do solo, criando o sistema de produção denominado 'cana-crua'. Nesse sistema, a lixiviação é fundamental para realizar o transporte do herbicida da palha até o solo, alvo de ação dos herbicidas pré-emergentes. Isso acontece porque a palha deixada após a colheita na superfície do solo pode representar uma barreira física para a lixiviação dos herbicidas no ambiente. Esse comportamento ocorre, pois na colheita mecanizada a quantidade de palha deixada sobre a superfície do solo pode superar 20 t ha^{-1} , resultando em interceptação dos herbicidas e afetando a sua eficácia sobre o controle de plantas daninhas (SOUZA et al., 2005).

Logo, a primeira chuva no ambiente após a aplicação de herbicidas sobre a palha, exerce grande influência na lixiviação e eficácia desses produtos, pois são os 20 mm iniciais que apresentam a sua máxima capacidade de transporte pela palha de cana-de-açúcar (MACIEL; VELINI, 2005; CAVENAGHI et al., 2007).

Além dos fatores mencionados, o período em que a área permanece sem chuva após a aplicação do herbicida, também influencia em sua mobilidade no

ambiente (JONES JR. et al., 1990; SORENSON et al., 1991; CAVENAGHI et al., 2007; NEGRISOLI et al., 2005; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013), pois ao permanecer por um longo período sobre a palha de cana-de-açúcar os herbicidas podem ser degradados ou ficarem fortemente adsorvidos na palha de cana-de-açúcar ao ponto de não serem remobilizados no momento que começarem a ocorrer as chuvas.

Logo essa mobilidade na palha de cana-de-açúcar, associada ao comportamento de herbicidas no solo, são fundamentais para estabelecer uma predileção do destino final e eficácia de controle de herbicidas residuais aplicados em canaviais. Sendo que pesquisas que abordem essa dinâmica se fazem necessárias para aumentar a eficácia de herbicidas residuais utilizados no manejo de plantas daninhas. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a lixiviação e sorção de herbicidas residuais em solos com diferentes características físico-químicas e em palha de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Res.**, v. 40, n.1, p. 113-122, 2000.

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

CHRISTOFFOLETI, P.J; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO S.J.P.; NICOLAI M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2009, 72p.

JONES JR., R.E.; BANKS, P.A.; RADCLIFFE, D.E. Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. **Weed Science**, n.6, v.38, p.589-597, 1990.

MACIEL, C.D.C.; VELINI, E.D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.471-481, 2005.

NEGRISOLI, E. et al. Deposition and leaching of tebuthiuron on sugar cane straw applied with and without alkyl polyglycoside adjuvant. **J. Environ. Sci. Health. Part B, Pestic. Food Contam. Agric. Wastes**, v. B40, n. 1, p. 207-214, 2005.

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

SORENSEN, B.A.; SHEA, P.J.; ROETH, F.W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation. **Weed Science**, v.31, n.6, p.333-345, 1991.

SOUTHWICK, L. M. et al. Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4393-4399, 2002.

SOUZA, Z. M. et al. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.3, p.271-278, 2005.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: 1992. p. 44-64.

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.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.

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**, v.27, n.2, p.319-326, 2009.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um herbicida quando é posicionado em um ambiente agrícola fica passível de sofrer os fenômenos de transporte (Lixiviação, escoamento superficial e volatilização), retenção (sorção e dessorção) e degradação (por efeitos físicos, químicos e biológicos) (VELINI, 1992).

A lixiviação consiste no carreamento do herbicida em solução para baixo ao longo do perfil do solo, por meio da força gravitacional (KELLER; WEBER, 1997), essa mobilidade é dependente de alguns atributos, como as características físico-químicas dos herbicidas (principalmente o gradiente de pressão de vapor e a difusão), do tipo de solo e das condições climáticas do ambiente (LEE;WEBER, 1993). A mobilidade e persistência de herbicida no solo são os principais indicadores de seu potencial para contaminação de corpos de água e do lençol freático (WEBER et al., 2004; GUSTAFSON, 1989; INOUE et al., 2003).

O movimento descendente dos herbicidas no solo também é influenciado pelo teor e tipo de matéria orgânica, composição, tamanho e distribuição das partículas do solo, pH e densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros, além da solubilidade em água das moléculas dos herbicidas e do índice de precipitação pluviométrica (PRATA et al., 2003).

Além desses aspectos a palha depositada na superfície do solo influencia na dinâmica dos principais herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar, afetando de maneira significativa a sua eficácia no controle de plantas daninhas (HERNANDEZ et al., 2001), pois a água da chuva passa a se tornar a principal responsável pelo transporte do herbicida até a superfície do solo, alvo de ação de herbicidas pré-emergentes (MACIEL; VELINI, 2005; SIMONI et al., 2006).

Nessas condições, para que a barreira imposta pela palha não afete a eficácia de um herbicida é necessário que ele apresente algumas características específicas tais como: não sofrer fotodegradação (sendo preferencialmente degradado por microrganismos), não ser lipofílico (produtos com baixo Kow) e apresentar alta solubilidade em água (CHRISTOFFOLETI, et. al., 2009).

Além dessas questões a quantidade de chuva que ocorre após a aplicação do herbicida é fundamental para a transposição desses produtos da palha até o solo onde irão exercer a sua função no controle de plantas daninhas, pois segundo

Cavenaghi et al. (2007) é necessário uma chuva de no mínimo 20 mm para que ocorra mobilidade do herbicida através da palha de cana-de-açúcar.

Outro aspecto importante é o período de permanência de um produto sobre a palha de cana-de-açúcar até que ocorram as primeiras chuvas, pois quanto maior a permanência do herbicida na palha, mais suscetível ele estará a degradações e conseqüentemente menor será a sua biodisponibilidade no controle de plantas daninhas (CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013).

Esse período de permanência do herbicida sobre a palha exerce grande influência no controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, uma vez que a aplicação desses produtos em épocas secas tornou-se uma prática recorrente nos canaviais, já que se trata de um período de menor atividade dentro das usinas (CORREIA; KRONKA., 2010). Nesse sentido, a aplicação de herbicidas na época seca, otimiza os tratos culturais da cultura de cana-de-açúcar na época úmida, que abrange importantes etapas do sistema produtivo canavieiro como: colheita, plantio, reforma de canaviais entre outras (SILVA; MONQUERO, 2013).

Para a quantificação de herbicidas lixiviados no perfil do solo e ou interceptados pela palha de cana-de-açúcar, destacam-se três metodologias, a primeira relativa à cromatografia líquida de alta eficiência e a segunda através da utilização de herbicidas rádio marcados. Comparativamente a utilização da primeira, apresenta algumas vantagens em detrimento da segunda, pois possibilita a utilização de uma maior gama de herbicidas registrados para cultura da cana-de-açúcar, além de proporcionar condições mais próximas das do cultivo dessa cultura em campo (NEGRISOLI et al., 2007; CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; TOLEDO et al., 2012; ROSSI et al., 2013).

Já a metodologia pautada na utilização de carbono rádio marcado, embora seja a mais usual, acaba limitando a pesquisa por dois motivos principais, o primeiro relativo à escolha dos produtos, que fica restrita à disponibilidade de herbicidas rádio marcados (algo que não é tão facilmente adquirido), e a segunda pela necessidade de laboratórios específicos para se utilizar produtos radioativos (DIAS., 2012).

Além dessas metodologias quantitativas, que permitem mensurar a quantidade do herbicida lixiviado, podemos citar a técnica dos bioensaios que trata-se de uma metodologia qualitativa que permite estudar o movimento do herbicida pelo perfil do solo e palha de cana-de-açúcar, através da utilização de plantas

sensíveis aos produtos testados, de forma que resíduos presentes no solo possam ser evidenciados por meio da apresentação de sintomas de injúrias na planta-teste (bioindicadora) (PASQUALETTO et al., 1999).

Diversos trabalhos têm sido realizados objetivando demonstrar que a palha pode reter herbicidas aplicados em pré-emergência afetando sua lixiviação no sistema de cana-crua (SIMONI et al., 2006; CAVENAGHI et al., 2007; MONQUERO et al., 2007; MONQUERO et al., 2009; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013).

Rossi et al. (2013) observaram que a simulação de lâminas de chuva equivalentes a 20 a 35 mm iniciais são suficientes para promover uma transposição superior a 99% de metribuzin quando este produto permanece sobre a palha sem chuva durante 0, 1 e 7 dias após a aplicação (DAA). No entanto, para 14 DAA são necessários 68,5 mm, e para 28 DAA a simulação de 100 mm acumulada transpõe menos que 99%. Demonstrando que quanto maior o período de permanência do herbicida sobre a palha maior é a quantidade de chuva necessária para que haja a lixiviação do produto até o solo.

Tofoli et al. (2009), estudando a dinâmica do herbicida tebuthiuron (classificado como muito lipofílico, com $K_{ow} = 671$) em palha de cana-de-açúcar, observaram que quanto maior a quantidade de palha, menor é a proporção do produto que a transpõe. Sendo que na presença de quantidades superiores a 5 t ha^{-1} a interceptação desse herbicida foi quase total (lixiviação pela palha inferior a 10%). Notou-se que quanto maior o período de permanência desse produto sobre a palha menor foi a sua transposição até o solo, independentemente da quantidade de chuva simulada. A maior lixiviação foi observada na simulação de chuva aos 0 DAA, sendo que a mobilidade do tebuthiuron reduziu gradativamente a medida que o produto permaneceu mais tempo sobre a palha. Esse comportamento foi observado na quantidade de 10 t ha^{-1} de palha e com simulação de 65 mm de chuva.

Cavenaghi et al. (2007), constataram interceptação quase que total do herbicida amicarbazone pela palha de cana-de-açúcar em quantidades de palha iguais ou superiores a 5 t ha^{-1} , demonstrando que o herbicida precisa de chuva após a sua aplicação para transpor a camada de palha e atingir o solo. Na quantidade de 5 t ha^{-1} de palha de cana-de-açúcar, a lâmina de 2,5 mm lixiviou 40% do produto aplicado, enquanto para 10, 15 e 20 t ha^{-1} de palha, a mesma lâmina lixiviou 33, 25 e 25% respectivamente, demonstrando que o incremento de palha sobre o solo

resultou em diminuição da transposição do produto. Em relação às lâminas de água aplicadas, objetivando a lixiviação do amicarbazone da palha para o solo, os autores constataram que a simulação de chuva de 20 mm lixiviou 76%, 75%, 63% e 58% da quantidade total aplicada para 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, respectivamente. A partir da lâmina de água de 20 mm observou-se maior transposição do produto e o aumento da quantidade de palha na superfície do solo resulta na diminuição da lixiviação desse herbicida. Além disso, a quantidade de amicarbazone lixiviada pelas lâminas de chuva diminuiu com o aumento do intervalo de tempo entre a aplicação e a primeira chuva.

Essa interceptação de herbicidas pela palha de cana-de-açúcar tem como consequência direta a diminuição da eficácia desses produtos no controle de plantas daninhas, diversos experimentos têm sido desenvolvidos para avaliar quais herbicidas que aplicados sobre a palha de cana-de-açúcar são eficientes no controle das principais plantas daninhas dessa cultura (MONQUERO et al., 2007; MONQUERO et al., 2009 NEGRISOLI et al., 2011; BRUNHARO et al., 2012).

Negrisoli et al. (2011), avaliandoos efeitos da cobertura de palha e da simulação de chuva sobre a eficácia de clomazone + hexazinone (880 + 220 g ha⁻¹) no controle das plantas daninhas *Urochloa decumbens*, *I. grandifolia*, *I. hederifolia* e *E. heterophylla*, constataram que para *U. decumbens*, os melhores tratamentos foram aqueles em que o herbicida foi aplicado diretamente no solo, recebendo ou não uma camada de palha após a sua aplicação, ou quando a aplicação sobre a camada de palha foi acompanhada por uma simulação de chuva. Para a espécie *E. heterophylla*, foram obtidos níveis de controle superiores a 98%, quando ocorreram precipitações posteriores à aplicação do herbicida. De modo geral, os tratamentos com a aplicação do herbicida, na ausência ou presença de palhae posteriormente chuva,apresentaram controle total da espécie *I. hederifolia* aos 35 DAA. Todos os tratamentos mostraram excelente controle para a espécie *I. grandifolia*.

Brunharo et al. (2012),aplicando os herbicidas amicarbazone nas doses de 1,8; 1,44 e 2,16 kg e imazapic doses de 0,220; 0,176 e 0,264 kg ha⁻¹, sobre as quantidades de palha equivalentes 6, 8, 10 e 12 t ha⁻¹, constataram que para *Luffa aegyptiaca*, o herbicida amicarbazone na dose de 1.260 g ha⁻¹ associada às quantidades de 6, 8 e 12 t ha⁻¹ de palha e à dose de 1.512 g. ha⁻¹ combinada com 10 e 12 t ha⁻¹ de palha, foram eficazes no controle dessa espécie. Para o herbicida imazapic notou-se redução de massa seca de *L.aegyptiaca* a partir da dose de 0,220

kg ha⁻¹, independente da quantidade de palha presente na superfície do solo. Já a *I. hederifolia* foi eficientemente controlada em todas as doses de amicarbazone e imazapic associadas a todas as quantidades de palha. A espécie *B. pilosa* foi altamente susceptível a ambos os herbicidas, apresentando níveis de controle superiores a 95% em todos os tratamentos.

Sendo assim, a palha de cana-de-açúcar presente na superfície do solo pode afetar a lixiviação dos herbicidas pré-emergentes, além de sua eficácia no controle das principais plantas daninhas nessa cultura. Esse comportamento ainda é influenciado pelo tempo em que o produto permanece na superfície da palha até que ocorram as primeiras chuvas. Logo, se fazem necessárias pesquisas que demonstrem o comportamento e a eficácia de controle de herbicidas aplicados em condições de seca no sistema de cana crua.

REFERÊNCIAS

BRUNHARO, C. et al. Eficácia dos herbicidas imazapic e amicarbazone aplicado em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar para o controle de plantas daninhas. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.11, n.3, p.276-283, 2012.

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

CHRISTOFFOLETI, P.J; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO S.J.P.; NICOLAI M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2009, 72p.

CORREIA, N.M.; KRONKA JR., B. Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca. **Planta Daninha**, v.28, n.esp, p. 1143-1152, 2010

DIAS, A.C.R. Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solo. 2012. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – **Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo**, Piracicaba, 2012.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HERNANDEZ, D. D.; ALVES, P. L. C. A.; MARTINS, J. V. F. Influência do resíduo de colheita de cana-de-açúcar sem queima sobre a eficiência dos herbicidas imazapic + pendimethalin. **Planta Daninha**, v. 19, p. 419-426, 2001.

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

LEE, R. F.; WEBER, J. B. Influence of polymers on the mobility, loss, and bioactivity of ^{14}C from ^{14}C -labeled atrazine, metolachlor, and primisulfuron. **J. Agr. Food. Chem.**, v. 41, n. 6, p. 988-995, 1993.

KELLER, K. E.; WEBER, J. B. Soybean (*Glycine max*) influences metolachlor mobility in soil. **Weed Sci.**, v. 45, n. 6, p. 833-841, 1997.

MACIEL, C.D.C.; VELINI, E.D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.471-481, 2005.

MONQUERO, P. A.; AMARAL, L. R. DO ; BINHA, D. P. ; Silva, A.C ; SILVA, P. V. DA . Eficácia de herbicidas em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar no controle de *Euphorbia heterophylla*. **Planta Daninha**, v. 25, p. 613-619, 2007.

MONQUERO, P. A.; AMARAL, L. R. DO ; BINHA, D. P. ; Silva, A.C . eficácia de herbicidas em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar no controle de *ipomea grandifolia*. **Bragantia (São Paulo)**, v. 68, p. 367-372, 2009.

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**, n. 3, v. 25, p. 621-628, 2007.

NEGRISOLI, E.;VELINI, E. D.;CORREA, M. R.;ROSSI, C. V. Santi;CARBONARI, C. A.;COSTA, A. G. F.; PERIM, L. Influência da palha e da simulação de chuva sobre a eficácia da mistura formulada clomazone + hexazinone no controle de plantas daninhas em área de cana-crua. **Planta Daninha (Impresso)**, v. 29, p. 169-177, 2011.

PASQUALETTO, A. et al. Avaliação de lixiviado de imidazolinona por meio de bioensaio. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 29, n. 1, p. 1-5, 1999

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Sci. Agric.**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

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

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**, v. 24, n. 4, p. 769-778, 2006.

SILVA, P. V.; MONQUERO, P. A. Influência da palha no controle químico de plantas daninhas no sistema de cana crua. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, p. 94-103, 2013.

TOFOLI, G.R.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009.

TOLEDO, R.E.B.; PERIM, L.; NEGRISOLI, E.; CORRÊA, M.R.; CARBONARI, C.A.; ROSSI, C.V.S.; VELINI, E.D. 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-MG, v. 27, n. 2, p. 319-326, 2009.

TOLEDO, R. E. B.; VELINI, E.D.;NEGRISOLI, E.;CORREA, M.R.; PERIM, L.; ROCHA, M.G.; MARCHIROL, L.F.S. Transposição e Interceptação do Herbicida Front pela palha da cana-de-açúcar. In: XXVIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas., 2012, Campo Grande, MS. **Anais do XXVIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, 2012. v. 1. p. 637.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos**. Botucatu: 1992. p. 44-64.

WEBER, B. J.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. **Chemosphere**, v. 55, p. 157-166, 2004.

3 OBJETIVOS

Esse estudo teve como objetivo, avaliar a lixiviação e sorção de herbicidas residuais em solos com diferentes características físico-químicas e em palha de cana-de-açúcar, através das seguintes pesquisas:

(1) Avaliar a lixiviação dos herbicidas amicarbazone, imazapic, sulfentrazone e tebuthiuron, quando aplicados em colunas de solo com diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar e submetidos a períodos de seca;

(2) Determinar a interceptação dos herbicidas imazapic e indaziflam, por palha de cana-de-açúcar.

(3) Estudar a sorção dos herbicidas amicarbazone, indaziflam e imazapic em palha de cana-de-açúcar;

(4) Calcular o K_d (coeficiente de sorção) e K_{oc} (coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo) e disponibilidade em solução do solo, na adsorção e dessorção, dos herbicidas amicarbazone, indaziflam e imazapic.

Capítulo 1: LIXIVIAÇÃO DE AMICARBAZONE, IMAZAPIC, SULFENTRAZONE E TEBUTHIURON, EM FUNÇÃO, DE DIFERENTES QUANTIDADES DE PALHA E PERÍODOS DE SECA

RESUMO

Uma atividade recorrente na cultura da cana-de-açúcar trata-se da aplicação de herbicidas em época seca e sobre a palha de cana-de-açúcar, essa atividade pode ser vantajosa do ponto de vista de logística, no entanto se não for realizada associando as características do solo, ambientais e dos produtos, pode interferir na eficácia de controle de plantas daninhas através de uma lixiviação que não proporcione uma incorporação no perfil do solo e/ou biodisponibilidade dos herbicidas em solução em quantidade adequada para o controle de plantas daninhas. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a lixiviação dos herbicidas amicarbazon, imazapic, sulfentrazone e tebuthiuron quando aplicados sobre palha de cana-de-açúcar e diretamente no solo e submetidos a diferentes períodos de seca, através da metodologia de bioensaios. O experimento seguiu o esquema fatorial $8 \times 2 \times 2$, em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, sendo oito profundidades do perfil do solo, dois períodos de seca (0 e 30 dias após a aplicação dos tratamentos – DAT) e duas quantidades de palha, esse fatorial foi adotado de forma individual para os herbicidas amicarbazon ($1225 \text{ g i.a. ha}^{-1}$); imazapic ($147 \text{ g i.a ha}^{-1}$), sulfentrazone ($800 \text{ g i.a ha}^{-1}$) e tebuthiuron ($900 \text{ g i.a ha}^{-1}$). Os herbicidas foram aplicados no topo de colunas de solo montadas em tubos de PVC com 0 e 10 t ha^{-1} de palha, esses tratamentos foram submetidos aos três diferentes períodos de seca (0 e 30 DATs). Transcorridos esses períodos de seca, foi simulada uma chuva de 30 mm de forma direta e individual sobre os canos, na sequência foi realizada a semeadura de *Cucumis sativus* (planta bioindicadora), avaliações de fitotoxicidade foram efetuadas aos 7, 10 e 15 dias após a emergência – DAE; na última avaliação também foi determinada a massa seca e altura da parte aérea das plantas. Para o herbicida amicarbazon aos 0 DAT sem palha, a lixiviação do herbicida amicarbazon foi notada até os 25 cm, sendo os efeitos fitotóxicos mais expressivos observados nos primeiros 15 cm; já nas aplicações de 30 DAT, nos tratamentos com palha e sem, a lixiviação foi notada até os 10 cm, com maior fitotoxicidade nos primeiros 5 cm. Na lixiviação tebuthiuron e imazapic e sulfentrazone a permanência do produto sobre a palha de cana-de-açúcar durante 30 DAT tornou a lixiviação desses herbicidas menor. Para o herbicida sulfentrazone a presença de palha impactou de maneira mais expressiva na lixiviação desse herbicida que o período de seca. Dessa forma, pode-se concluir que a presença de palha na superfície do solo atrelada aos diferentes períodos de seca, pode afetar a mobilidade desses herbicidas no ambiente.

Palavras-chave: Mobilidade; Restrição hídrica; Retenção

ABSTRACT

In the sugarcane crop is recurrent the application of herbicides in the dry season. This practice presents advantages in relation to aspects of logistics and cost reduction. However, it may affect the mobility and / or leaching of herbicides in the

environment, since the leaching can be very high, potentiating the risk of groundwater contamination, also a low leaching can occur. Both situations impact on the chemical control of weeds, because of the first 20 cm of the soil profile concentrates the highest proportion of seeds, propagules and dissimulums of weeds. Thus, the present work had the objective of evaluating the leaching of the herbicides amicarbazone, imazapic, sulfentrazone and tebuthiuron when applied on sugar cane straw and submitted to different periods of drought, using a bioassay methodology. The experiment was carried out in a completely randomized design with four replicates, eight depths of the soil profile, two dry periods (0 and 30 days after application of the treatments) and two amounts of straw, this factorial was adopted individually for the herbicides amicarbazone ($1225 \text{ g i.a ha}^{-1}$); imazapic ($147 \text{ g i.a ha}^{-1}$), sulfentrazone ($800 \text{ g i.a ha}^{-1}$) and tebuthiuron ($900 \text{ g i.a ha}^{-1}$). The herbicides were applied to the top of soil columns mounted in PVC tubes with 0 and 10 t ha^{-1} of straw, these treatments were submitted to three different dry periods (0 and 30 DATs). After the periods of 0 and 30 DAT, a rainfall of 30 mm was simulated directly and individually on the pipes, sowing of *Cucumis sativus* (bioindicator plant) was performed, phytotoxicity evaluations were performed at 7, 10 and 15 DAS, at 15 DAS, and in the last evaluation was also determined the dry mass, height and chlorophyll content of the aerial part of the plants. It was noted that the greatest phytotoxicity of the herbicide amicarbazone was in the 0-5 cm layer. And that periods of drought reduced the mobility of this herbicide in the environment. The straw reduced the amicarbazone leaching in the environment when associated to larger periods without rainfall. In leaching tebuthiuron, imazapic and sulfentrazone the permanence of the product on the sugarcane straw during 30 DAT made the leaching of this herbicide minor. Thus, it can be concluded that the presence of straw on the soil surface coupled to the different periods of drought can affect the mobility of these herbicides in the environment.

Keywords: Mobility; Water restriction; Retention

1 INTRODUÇÃO

A lixiviação consiste no carreamento do herbicida em solução para baixo ao longo do perfil do solo, por meio da força gravitacional (KELLER; WEBER, 1997), essa mobilidade é dependente de alguns atributos, como as características físico-químicas dos herbicidas (principalmente o gradiente de pressão de vapor e a difusão), do tipo de solo e das condições climáticas do ambiente (LEE; WEBER, 1993; OLIVEIRA JR., 1998). Além das características físico-químicas dos herbicidas, principalmente a solubilidade em água, valor do coeficiente partição octanol-água- K_{ow} , coeficientes de adsorção no solo (K_d e K_{oc}) e Constante de dissociação eletrolítica (pK_a).

O movimento descendente dos herbicidas no solo também é influenciado pelo teor e tipo de matéria orgânica, composição, tamanho e distribuição das partículas do solo, pH e densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros e do índice de precipitação pluviométrica (PRATA et al., 2003).

Além desses aspectos a palha depositada na superfície do solo influencia na dinâmica dos principais herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar, afetando de maneira significativa a sua eficácia no controle de plantas daninhas (HERNANDEZ et al., 2001), pois a água da chuva passa a se tornar a principal responsável pelo transporte do herbicida até a superfície do solo alvo de ação de herbicidas pré-emergentes (MACIEL; VELINI, 2005; SIMONI et al., 2006). Dessa forma, as aplicações de herbicidas sobre palha de cana-de-açúcar devem garantir a mobilidade dos herbicidas da palha até o solo, onde devem ser incorporados de forma adequada visando o controle de plantas daninhas.

Nessas condições, para que a barreira imposta pela palha não afete a eficácia de um herbicida, é necessário que ele apresente algumas características específicas tais como: não sofrer fotodegradação (sendo preferencialmente degradado por microrganismos), não ser lipofílico (produtos com baixo Kow) e apresentar alta solubilidade em água (CHRISTOFFOLETI, et al., 2009). Além dessas questões, a quantidade de chuva que ocorre após a aplicação do herbicida é fundamental para a transposição desses produtos da palha até o solo, onde irão exercer a sua função no controle de plantas daninhas, pois segundo Cavenaghi et al. (2007), é necessário uma chuva de no mínimo 20 mm para que ocorra mobilidade do herbicida através da palha de cana-de-açúcar, no entanto essa quantidade de precipitação pode variar em detrimento de algumas variáveis, como por exemplo, características físico-químicas dos herbicidas e período de permanência dos produtos sobre a palha de cana-de-açúcar.

Dessa forma, o período de permanência de um produto sobre a palha de cana-de-açúcar, até que ocorram as primeiras chuvas, exerce papel extremamente relevante em aplicações no sistema de cana-crua, pois quanto maior a permanência do herbicida na palha, mais suscetível ele estará a degradações e consequentemente menor será a sua biodisponibilidade no controle de plantas daninhas (CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013).

Esse período de permanência do herbicida sobre a palha exerce grande influência no controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, uma vez que a aplicação desses produtos em épocas secas tornou-se uma prática recorrente nos canaviais, concentrando o maior número de aplicações de herbicidas nessa cultura (CORREIA; KRONKA., 2010). Nesse sentido, a aplicação de herbicidas na

época seca, otimiza os tratos culturais da cultura de cana-de-açúcar na época úmida, que abrange importantes etapas do sistema produtivo canavieiro como: colheita, plantio, reforma de canaviais entre outras (SILVA; MONQUERO, 2013).

Dessa forma, a lixiviação é um fenômeno desejado em aplicações de herbicidas pré-emergentes, pois pode proporcionar a incorporação de herbicidas pré-emergentes nos primeiros 10 cm do perfil do solo, onde concentram-se a densidade do banco de sementes de plantas daninhas. Entretanto, se essa lixiviação for muito superior às camadas superficiais, ela pode representar riscos em virtude do potencial de contaminação de águas subterrâneas, resultando em impactos ambientais e em perda de eficiência no controle de plantas daninhas, pois o produto não estará posicionado onde concentram-se a maior proporção das sementes das infestantes.

Nesse sentido, é importante associar as características físico-químicas dos herbicidas com aspectos inerentes ao sistema produtivo (tais como presença de palha e tipo de solo), características físico-químicas dos herbicidas (solubilidade, Kow, Kd, Kos e pKa) e variáveis ambientais relativas a época de aplicação (intervalo sem ocorrência de chuvas apartir da aplicação dos herbicidas e quantidade de pluviosidade). Uma forma de avaliar esse potencial de lixiviação de herbicidas no solo, [e através da metodologia de bioensaio, a qual consiste em uma metodologias qualitativa, que permite estudar o movimento do herbicida pelo perfil do solo e palha de cana-de-açúcar, através da utilização de plantas sensíveis aos produtos testados, de forma que resíduos presentes no solo possam ser evidenciados por meio da apresentação de sintomas de injúrias na planta-teste (bioindicadora) (PASQUALETTO et al., 1999).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a lixiviação dos herbicidas amicarbazone, sulfentrazone, tebuthiuron e imazapic quando aplicados na cultura da cana-de-açúcar sobre a palha e diretamente no solo e submetidos a diferentes períodos de seca.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização de Realização dos Experimentos

O presente experimento foi desenvolvido em casa de vegetação, pertencente ao Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental (DRNPA) de Centro de Ciências Agrárias/UFSCar, Araras-SP.

2.2 Montagem do Experimento

As colunas de solo foram preenchidas com amostras de um Latossolo Vermelho Distroférico (EMBRAPA, 1999), da camada arável do solo. Foi realizada a análise química e física do solo (Tabela 1).

Tabela 1: Características químicas e físicas da amostra de solo utilizada no experimento.

Latossolo Vermelho												
P	M.O.	pH	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	Argila	Areia	Silte
mg/dm ³	g/dm ³	CaCl ₂			mmol _c /dm ³				%		g kg ⁻¹	
26	25	5,1	4,2	32	15	21	51,4	72,4	71	560	240	200

Fonte: Laboratório de Química e Fertilidade dos Solos da UFSCar

As unidades experimentais foram constituídas por colunas de solos montadas em tubos de PVC de 10 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento. O solo foi coletado de uma área sem histórico de aplicação de herbicidas, a coleta de solo foi constituída de amostras não estruturadas, na sequência foram secas ao ar, depois, o solo foi peneirado e acondicionado nas colunas de PVC, dessa forma as amostras de solo foram deformadas. Após o solo ser depositado nas colunas de solo, o mesmo foi saturado com água pela parte superior das colunas de forma diária, objetivando acentuar a deposição do solo, a qual foi resposta gradativamente, conforme apresentado na figura 1.

Figura 1. Colunas de solos montadas em tubos de PVC de 10 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento.

A estas colunas de solo foram acopladas peças de PVC de 10 cm de diâmetro, com altura suficiente para acondicionar 10 t ha^{-1} de palha. E nos tratamentos que representaram 0 t ha^{-1} de palha não foi acoplada a peça de PVC (o herbicida foi aplicado diretamente no topo da coluna) (Figura 2). Os tubos, bem como as peças acopladas foram envoltos internamente com uma camada de parafina, a fim de evitar escoamento lateral da solução do solo. Na parte basal, para reter o solo e permitir a drenagem, foram colocadas telas de sombrite 50%.

Figura 2. Esquema visual da montagem do experimento de lixiviação através da metodologia de bionensaio.

2.3 Aplicação dos herbicidas e simulação de chuva

Os herbicidas foram aplicados em pré-emergência, sobre solo e palha seca, utilizando-se um pulverizador costal de pressão constante, pressurizado por CO₂, com pontas do tipo leque XR 110.02, pressão de 2,0 kgf cm⁻², o que irá proporcionar um volume de calda de 200 L ha⁻¹. Os herbicidas aplicados foram: amicarbazone (1225 g i.a. ha⁻¹), imazapic (147 g i.a ha⁻¹), sulfentrazone (800 g i.a ha⁻¹) e tebuthiuron (900 g i.a ha⁻¹). No momento de aplicação, a temperatura era de 22,2 °C, a umidade relativa do ar de 82 % e a velocidade do vento de 0,8 m s⁻¹.

Após esse procedimento os tratamentos foram submetidos aos dois períodos de seca, 0 e 30 dias após a aplicação dos tratamentos – DAT, o delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado seguindo o esquema fatorial 8 x 2 x 2 com quatro repetições, sendo oito profundidades no solo, dois períodos de seca e duas quantidades de palha, esse fatorial foi adotado para cada um dos herbicidas de forma individual (imazapic, amicarbazone, tebuthiuron e sulfentrazone).

Na sequência os canos foram colocados em repouso e submetidos aos dois diferentes períodos sem chuva (0 e 30 DAT), transcorridos esses espaços de tempo os canos receberam uma chuva equivalente a 30 mm. Os períodos de seca pautaram-se, no período de tempo, a partir da aplicação do produto, em que as

colunas de solo foram mantidas sem irrigação. As simulações de precipitação foram realizadas com o auxílio de um simulador de chuva, com intensidade de precipitação de 1 mm min^{-1} , durante o tempo necessário para se aplicar uma lâmina de água de 30 mm, nos respectivos momentos de aplicação. Essa quantidade de chuva também foi suficiente para proporcionar a saturação completa das colunas de solo, ou seja, a chuva proporcionou o potencial carreamento do herbicida por toda a coluna de solo. A lâmina de 30 mm foi escolhida, pois segundo Cavenaghi et al. (2007), é necessário que chova no mínimo 20 mm para que ocorra a transposição do herbicida da camada de palha até o solo, alvo de ação de herbicidas pré-emergentes.

2.4 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas residuais através da metodologia de bioensaio.

Prontamente após a realização da precipitação de 30 mm (transcorridos os períodos de seca), o sistema de irrigação foi desligado e as colunas ficaram em repouso por um período de 72 horas, período suficiente para a palha ficar seca, nesse momento a estrutura acoplada ao cano de PVC foi retirada cuidadosamente juntamente com a palha seguindo a metodologia proposta por Hixson (2008).

Ns sequência, as colunas foram abertas e colocadas na posição horizontal. Cada coluna foi dividida em oito seções de 5 cm, medidas a partir da superfície onde os herbicidas foram aplicados. Em cada seção foi semeada uma linha contínua de sementes de pepino (*Cucumis sativus*) cuja planta é bioindicadora da presença dos herbicidas a serem avaliados.

Aos 7, 10 e 15 dias após a emergência - DAE, foi realizada a avaliação dos sintomas de fitotoxicidade nas plântulas de *C. sativus*. Estas avaliações foram baseadas em critérios qualitativos, segundo a ALAM (1974), que utiliza uma escala percentual de notas, onde 0 (zero) corresponde a nenhuma injúria na planta e 100 (cem) a morte das plantas.

Além da análise visual, aos 15 DAE foram determinadas a altura e massa seca das plântulas de *C. sativus*. A altura foi obtida medindo-se em centímetros, as plantas do solo até ao meristema apical do ramo principal. Para massa seca da parte aérea, as plantas foram cortadas rente ao solo e levadas a uma estufa com circulação de ar forçado á 60°C por dois dias (Figura 3).

Figura 3. Esquema visual da montagem do experimento de lixiviação através da metodologia de bionensaio.

2.5 Análise Estatística

Os dados obtidos para cada uma dos herbicidas estudados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, as médias foram comparadas por meio do teste de Tukey, utilizando-se o programa estatístico computacional ASSISTAT, os resultados relativos à análise de fitotoxicidade, altura e massa seca foram analisados de acordo com o esquema fatorial de análise de variância apresentado na Tabela 2. As análises foram realizadas de forma individual para cada período de avaliação.

Tabela 2: Esquema utilizado para análise de variância das variáveis avaliadas no estudo de lixiviação dos herbicidas amicarbazone, imazapic, sulfentrazone e tebuthiuron através da metodologia de bioensaios.

Fator de Variação	GL
Profundidade (A)	7
Período de Seca (B)	1
Quantidade de Palha (C)	1
Interação (A x B)	7
Interação (A x C)	7
Interação (B x C)	1
Interação (A x B x C)	7
Tratamentos	31
Resíduo	96
Total	127

Ressaltamos que em relação aos parâmetros de altura e massa seca, os dados obtidos para as variáveis biométricas foram transformados em porcentagem tomando-se como referência a testemunha como valor 100% e as porcentagens apresentadas como redução em virtude dos tratamentos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao herbicida amicarbazone, notou-se fitotoxicidade nas plantas de *C.sativus* nos primeiros 5 cm de profundidade aos 7 DAE, para os tratamentos constituídos de 0 DAT sem palha e com palha e para 30 DAT sem palha, no entanto aos 30 DAT na presença de palha não observou-se a fitotoxicidade as plantas de pepino ocasionadas pelo amicarbazone no início do perfil do solo. Aos 10 DAE nos tratamentos relativos ao 0 DAT, notou-se que a presença de palha reduziu os efeitos fitotóxicos nas plantas de *C.sativus*, indicando uma possível redução da quantidade de herbicida lixiviado, pois até os 10 cm de profundidade do perfil do solo notou-se fitotoxicidade severa nas plantas até os 25 cm. Em contraposição, nos tratamentos de 0 DAT notou-se uma elevada fitotoxicidade nas plantas de *C.sativus* até aos 10 cm

(porcentagem superior a 90%). Ainda, aos 10 DAE verificou-se maiores danos relativos a fitotoxicidade nas plantas de pepino nos primeiros 5 cm de profundidade do perfil do solo independentemente da presença de palha (Tabela 3).

Tabela 3. Fitotoxicidade do herbicida amicarbazone nas plantas de pepino em diferentes profundidades aos 7, 10 e 15 DAE.

Profundidade	% Controle aos 7 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	22,50 aB	30,00 aA	10,00 aC	0,00 aD
5-10	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
10-15	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
15-20	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
20-25	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
25-30	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
30-35	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
35-40	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA
F(Prof)= 53,5714** F(DAT)=24,7714** F(Palha)= ns F(Prof xPalha x DAT)= 3,8854**				
DMS (DAT x Palha) = 6,6117 DMS (Prof)= 5,5890				
C.V(%) 15,57				
Profundidade	% Controle aos 10 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	100, 00 aA	100, 00 aA	80, 00 aA	42,50 aB
5-10	100, 00 aA	90,00 aA	7,50 bB	0,00 bB
10-15	32,50 bA	0,00 bB	0,00 bB	0,00 bB
15-20	17,50 bcA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
20-25	17,50 bcA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
25-30	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
30-35	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
35-40	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
F(Prof)= 119,7230 ** F(DAT)= 102,2891** F(Palha)=12,8436** F(Prof xPalha x DAT)= 3,7756**				
DMS (DAT x Palha) = 24,3058 DMS (Prof)= 20,5461				
C.V(%) 6,50				
Profundidade	% de Controle aos 15 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	100, 00 aA	100, 00 aA	100, 00 aA	100, 00 aA
5-10	100, 00 aA	100, 00 aA	67,50 bB	40,00 bC
10-15	87,50 aA	30,00 bB	0,00 cC	0,00 cC
15-20	47,50 bA	0,00 cB	0,00 cB	0,00 cB
20-25	25,00 bcA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA
25-30	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA
30-35	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA
35-40	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA
F(Prof)= 128,8410 ** F(DAT)= 57,2762** F(Palha)=18,7824** F(Prof xPalha x DAT)= 4,1787**				
DMS (DAT x Palha) = 29,9253 DMS (Prof)= 25,294				
C.V(%) 18,18				

** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na Tabela 3 e Figura 4, pode-se observar que aos 15 DAE os efeitos fitotóxicos nas plantas de pepino tornaram-se mais pronunciados nos tratamentos relativos a 0 DAT sem presença de palha, onde notou-se elevada fitotoxicidade nas plantas de pepino, com porcentagens superiores a 85%, também se notaram a presença de herbicida até os 25 cm. Em relação aos tratamentos relativos a 0 DAT com a presença de palha, verificou-se maiores efeitos fitotóxicos até os 10 cm com porcentagens próximas a 100%; também se verificou o posicionamento do herbicida na profundidade de 10-15 cm com sintomas de fitotoxicidade equivalentes a 30% nas plantas de pepino. Para os tratamentos relativos a 30 DAT notou-se a lixiviação do herbicida até os 10 cm de profundidade, independentemente da quantidade de palha posicionada no topo das colunas de solo, sendo que os efeitos fitotóxicos das plantas de pepino na camada de 5-10 cm foram mais severos na ausência de palha (67,5%) do que na presença de 10 t ha⁻¹ (40%).

Figura 4: Lixiviação do herbicida amicarbazone em colunas de solo na ausência de palha comparada com a testemunha aos 0 dias após a aplicação dos tratamentos.

Notou-se uma redução de biomassa ocasionada pela aplicação do herbicida amicarbazone aos 0 DAT até os 10 cm, com sintomas de fitotoxicidade superiores a 90 % independentemente da quantidade de palha presente na superfície das colunas de solo. Aos 0 DAT na ausência da palha, a redução dos valores da biomassa tornou-se menos pronunciada com reduções inferiores a 50% dos 10 aos 20 cm de profundidade: já na presença de palha notou-se uma redução de biomassa de 30% na camada de 10-15 cm de profundidade. Aos 30 DAT as reduções de biomassa foram equivalentes às avaliações de fototoxicidade com reduções

próximas a 100% nas camadas de 0-5 cm de profundidade e superiores a 45% nas camadas de 5-10 cm, independentemente da quantidade de palha presente no topo das colunas (Tabela 4).

Tabela 4: Redução da massa seca (%) proporcionada pelo herbicida amicarbazone em relação a testemunha sem aplicação desse herbicida.

Profundidade	Amicarbazone			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	100,00 Aa	100,00 aA	93,51 aA	97,75 aA
5-10	91,66 aA	92,64 aA	45,96 bB	69,29 aAB
10-15	56,95 bA	36,83 bAB	13,77 cB	19,17 bB
15-20	52,95 bA	8,33 bcA	0,00 cB	0,00 bB
20-25	8,33 cA	5,88 cB	4,78 cA	7,97 bA
25-30	14,28 cA	5,35 cA	0,00 cA	0,00 bA
30-35	10,00 cA	5,00 cA	8,26 cA	0,00 bA
35-40	8,95 cA	2,77 cA	4,31 cA	0,00 bA
F(Prof)= 122.3286 ** F(DAT)= 16.9687 ** F(Palha)= 2.4144 * F(Prof xPalha x DAT)= 2.8778 **				
DMS (DAT x Palha) = 28.7892			DMS (Prof)= 24.3361	
C.V(%) 13,63				

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na Tabela 5, observa-se a redução da altura das plantas de *C.sativus* mediante a aplicação do herbicida amicarbazone, nota-se que os tratamentos de 0 DAT com ausência de palha, proporcionaram uma maior redução de altura até os 10 cm de profundidade com porcentagens superiores 80%: nas profundidades de 10 até 25 cm, observou-se uma redução menos expressiva, em relação a presença de palha as maiores reduções foram observadas até os 10 cm de profundidade com porcentagens superiores a 90%. Aos 30 DAT, notou-se uma redução na altura das plantas de pepino apenas na camada de 0-5 cm de profundidade, independentemente da quantidade de palha presente nas colunas de solo, pois as porcentagens foram equivalentes 100%.

Tabela 5: Redução da altura (%) proporcionada pelo herbicida amicarbazone em relação a testemunha sem aplicação do herbicida.

Profundidade	Amicarbazone			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	100,00 aA	100,00 aA	100,00 aA	100,00 aA
5-10	85,90 aA	93,95 aA	17,24 bB	0,00 bB
10-15	40,32 bA	12,90 bAB	0,00 bA	0,00 bB
15-20	20,74 bcA	4,48 bB	0,00 bA	1,26 bA
20-25	16,05 bcA	2,29 bA	0,00 bA	0,00 bA
25-30	3,95 cA	6,27 bA	0,00 bA	0,00 bA
30-35	0,00 cA	2,27 bA	0,00 bA	0,00 bA
35-40	2,49 cA	5,56 bA	0,00 bA	0,00 bA
F(Prof)= 64,0131 ** F(DAT)= 51,6751 ** F(Palha)= 5,1450 * F(Prof xPalha x DAT)= 2,1647 *				
DMS (DAT x Palha) = 34,7927			DMS (Prof)= 29,4109	
C.V(%) 15,71				

* (significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F); ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Mediante a essas informações, pode-se observar que a lixiviação do herbicida amicarbazone tornou-se menor no perfil do solo no decorrer dos dias após a aplicação dos tratamentos, principalmente na presença de palha, esse comportamento provavelmente foi observado em virtude de uma possível degradação do produto e/ou maior interceptação do produto pela palha de cana-de-açúcar em virtude da ausência de água logo após a aplicação do produto.

No entanto, mesmo com a diminuição da lixiviação em função da presença de palha e do período sem água após a aplicação dos produtos, notou-se a presença de amicarbazone até os 25 cm do perfil do solo. No entanto, deve-se destacar que as porcentagens de fitotoxicidade não foram condizentes com a redução de biomassa nas plantas de pepino proporcionadas pela presença do herbicida, sendo que independentemente da quantidade de palha no topo das colunas aos 0 DAT, a redução de biomassa foi identificada até os 40 cm, sendo a diferença significativa observada até os 20 cm. Já para os 30 DAT, independentemente da quantidade de palha presente na superfície do solo, a redução da biomassa foi observada até os 40 cm do perfil do solo, apesar da diferença significativa ter sido observada nos primeiros 10 cm do perfil do solo.

A análise dos resultados relativos à fitotoxicidade das plantas de pepino, orientam que esse herbicida pode ser corretamente posicionamento e/ou aplicado em épocas secas e/ou com restrições hídricas, pois mesmo após 30 dias sem ocorrência de chuvas, observou-se a lixiviação desse produto, mesmo quando

aplicado sobre palha de cana-de-açúcar, sendo que o produto apresentou concentração nos perfis iniciais do solo, onde concentram-se a maior densidade de sementes de plantas daninhas. Essas informações ainda alertam que esse produto não apresenta potencial de risco de contaminação de águas subterrâneas, pois a fitotoxicidade das plantas de pepino se concentraram no máximo até 25 cm de profundidade do perfil do solo.

Entretanto, ao se analisar os dados relativos à redução de biomassa, identificamos a redução da biomassa até os 40 cm, fato que merece atenção, pois a quantidade de herbicida lixiviado pode não ter sido suficiente para ocasionar efeitos fitotóxicos nas plantas de pepino, mas pode ter sido suficiente para reduzir a sua biomassa, o que pode indicar uma possível potência de contaminação: entretanto, um fator deve ser levado em consideração é o solo nos finais das colunas apresentarem maior compactação, fato que pode prejudicar o desenvolvimento radicular das plantas de pepino e consequentemente afetar sua redução de biomassa.

No entanto, as informações obtidas nesse experimento condizem com a recomendação de aplicação atual do amicarbazone, que de forma constante na cultura da cana-de-açúcar vem sendo posicionado em épocas secas e apresentando eficácia de controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar.

Resultados semelhantes foram obtidos por Possamai et al. (2013), visando avaliar o potencial de lixiviação do herbicida amicarbazone na cultura da cana-de-açúcar, realizaram experimento em casa de vegetação em colunas de PVC, aplicando o amicarbazone nas doses de 1,05 kg ha⁻¹ e 1,40 kg ha⁻¹, em amostras de Neossolo Quartzarênico (NR – textura arenosa) e Latossolo Vermelho (LR – textura argilosa). Na sequência foram aplicadas lâminas de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 mm de água nas colunas de solos. O amicarbazone apresentou elevada lixiviação a partir da lâmina de 60 mm de água no solo de textura arenosa. Em solo argiloso, lâminas de 20 a 80 mm de água reduziram a biomassa até a profundidade de 5-10 cm, com o uso deste herbicida. Com base nos resultados, conclui-se que o amicarbazone apresentou elevada lixiviação em solo arenoso.

A lixiviação do herbicida amicarbazone também foi verificada, Bachega et al. (2009), que avaliou a lixiviação do herbicida amicarbazone, com e sem óleo mineral, em área de plantio de cana-de-açúcar sobre um Latossolo Vermelho-Escuro, por meio de colunas de solo. Para avaliação da lixiviação, após acumuladas as precipitações de 35, 67 e 106 mm, o experimento foi realizado em casa de

vegetação, e após a simulação das chuvas, foram realizadas a semeaduras das plantas-teste sorgo (*Sorghum bicolor*) e corda-de-viola (*Ipomoea nil*). Observou-se que o amicarbazone não interferiu na matéria seca das plântulas de sorgo. Quanto à corda-de-viola, o herbicida sob precipitação de 35 mm reduziu o desenvolvimento das plântulas, independentemente da profundidade e sem efeito diferenciado do óleo; com 67 mm de precipitação, o herbicida lixiviou pelo solo e o óleo mineral o manteve na camada mais superficial e com 106 mm, o herbicida foi totalmente lixiviado e não se constatou efeito do óleo.

Na Tabela 6, pode-se observar os dados relativos à fitotoxicidade ocasionada pelo herbicida tebuthiuron; as plantas de *C.sativus* aos 7 DAE, nota se sintomas pouco expressivos em todos os tratamentos, sendo estes concentrados apenas na camada de 0-5 cm de profundidade do perfil do solo. Aos 10 DAE, nos tratamentos relativos a 0 DAT, os sintomas de fitotoxicidade evoluíram e os danos as plantas de pepino se tornaram mais expressivos: no entanto, nota-se que as porcentagens foram maiores na ausência de palha do que na presença de 10 t ha⁻¹. Já nos tratamentos relativos a 30 DAT, não foram observados danos às plantas de pepino.

Tabela 6. Fitotoxicidade do herbicida tebuthiuron nas plantas de pepino em diferentes profundidades aos 5, 10 e 15 DAT.

Profundidade	% de Controle aos 7 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	25,00 aA	10,00 aB	10,00 aB	10,00 aB
5-10	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
10-15	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
15-20	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
20-25	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
25-30	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
30-35	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
35-40	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA	0,00 bA
F(Prof)= 121.0000 ** F(DAT)= 9.0000 ** F(Palha)= 9.0000 ** F(Prof xPalha x DAT)= 9.0000 **				
DMS (DAT x Palha) = 3.8714 DMS (Prof)= 3.2726				
C.V(%) 10,85				
Profundidade	% de Controle 10 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	97,50 aA	87,80aB	0,00 aC	0,00 aC
5-10	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
10-15	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
15-20	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
20-25	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
25-30	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
30-35	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
35-40	0,00 bA	0,00 bA	0,00 aA	0,00 aA
F(Prof)= 746.7273 ** F(DAT)= 746.7273 ** F(Palha)= ns F(Prof xPalha x DAT)= 2.1818 *				
DMS (DAT x Palha) = 5.2419 DMS (Prof)= 4.4311				
C.V(%) 14,40				
Profundidade	% de Controle aos 15 DAS			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	100,00 aA	97,50 aA	85,00 aB	75,00 aC
5-10	37,50 bA	25,00 bB	0,00 bC	0,00 bC
10-15	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
15-20	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
20-25	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
25-30	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
30-35	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
35-40	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 bA
F(Prof)= 195.3173 ** F(DAT)= 15.5844 ** F(Palha)= ns F(Prof xPalha x DAT) = 2188,68**				
DMS (DAT X palha) =1,57DMS (prof.)= 3,30				
C.V(%) 17,59				

ns (não significativo); * (significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F); ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Aos 15 DAE para os tratamentos relativos a 0 DAT, observou-se sintomas de fototoxicidade expressivos na camada de 0-5 cm, com porcentagens superiores a 90%, danos menos expressivos foram observados na camada de 5-10 cm com fitotoxicidade; as plantas de pepino superiores a 25%, não se notou diferença

estatística nos tratamentos com palha e sem palha. Em relação aos tratamentos relativos a 30 DAT, notaram-se maiores efeitos fitotóxicos na camada de 0-5 cm de profundidade com sintomas de fitotoxicidade superiores a 75% (Tabela 6 e Figura 5).

Figura 5: Lixiviação do herbicida tebuthiuron em colunas de solo na ausência de palha comparada com a testemunha aos 0 dias após a aplicação dos tratamentos.

Em relação à redução da biomassa das plantas de *C.sativus*, mediante a aplicação do herbicida tebuthiuron, notou-se na camada de 0-5 cm não houve diferença significativa entre os tratamentos, demonstrando uma expressiva redução de massa seca. Aos 0 DAT, na ausência de palha notou-se reduções até os 20 cm do perfil do solo. Aos 30 DAT, comparando-se com os 0 DAT nota-se uma lixiviação até maior profundidade do perfil do solo, porém os dados inerentes à redução foram menos expressivos (Tabela 7). A maior redução de biomassa aos 30 DAT, quando comparada com os 0 DAT pode ser justificada pela maior compactação do solo que permaneceu durante 30 DAT na vertical, fato que pode ter afetado o sistema radicular das plantas de pepino.

Tabela 7: Redução da massa seca (%) proporcionada pelo herbicida tebuthiuron, em relação a testemunha sem aplicação dos herbicidas.

Profundidade	Tebuthiuron			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	72,82 aA	85,81 aA	80,55 aA	72,21 aA
5-10	49,78 abA	0,00 bC	16,66 bBC	36,10 bAB
10-15	35,71 bcA	0,00 bB	15,62 bAB	12,50 bcAB
15-20	7,50 cA	0,00 bA	5,50 bA	5,55 bcA
20-25	0,00 cA	0,00 bA	23,75 bA	0,00 cA
25-30	0,00 cA	0,00 bA	20,55 bA	2,50 bcA
30-35	0,00 cA	0,00 bA	16,66 bA	0,00 cA
35-40	0,00 cA	0,00 bA	14,58 bA	0,00cA
F(Prof)= 37.8807 ** F(DAT)= 3.9224 * F(Palha)= 10.1460 ** F(Prof xPalha x DAT)= 1.7902 *				
DMS (DAT x Palha) = 35.9403			DMS (Prof)= 30.3810	
C.V.(%) 9,20				

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Em relação à altura, não observou-se diferença significativa, no entanto, nota-se efeitos mais expressivos nas camadas mais superficiais (Tabela 8).

Tabela 8: Redução da altura (%) proporcionada pelo herbicida tebuthiuron em relação à testemunha sem aplicação dos herbicidas.

Profundidade	Tebuthiuron			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	51,56	91,68	49,99	50,92
5-10	0,39	11,39	1,23	0,00
10-15	0,00	3,42	0,00	0,00
15-20	0,00	5,31	0,00	0,00
20-25	0,00	4,82	0,00	0,00
25-30	0,00	1,32	0,00	0,00
30-35	0,00	1,30	0,00	0,00
35-40	0,00	1,29	0,00	0,00
F(Prof)= 29,3133 ** F(DAT)= ns F(Palha)= ns F(Prof xPalha x DAT)= ns				
C.V.(%) 17,27				

* (significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F); ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Ressalta-se que na lixiviação tebuthiuron, a permanência do produto sobre a palha de cana-de-açúcar durante 30 DAT, tornou a lixiviação desse herbicida menor, e a presença de palha tornou a sua lixiviação ainda menor, pois nos tratamentos de 0 DAT, não houve diferença estatística entre a presença e ausência de palha e a porcentagem de fitotoxicidade foi superior a 95%. na sequência, a segunda maior lixiviação foi observada no tratamento com 30 DAT de restrição hídrica sem a

presença de palha e menor mobilidade foi observada no tratamento de 30 DAT com a presença de palha. Esse resultado pode ser justificado pela característica lipofílica do tebuthiuron, que apresenta um valor de K_{ow} considerado como muito lipofílico, com $K_{ow} = 671$ e dessa forma o maior período de interação com a palha pode ter culminado em uma menor lixiviação no perfil do solo.

Mesmo mediante a essa dinâmica, nas camadas de 0-5 cm do perfil do solo, a menor porcentagem de fitotoxicidade foi de 75%, mostrando que mesmo com essas características físico-químicas esse herbicida apresenta alta lixiviação no solo. Fato que tem contribuído para que esse produto seja um dos mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar, mesmo na presença de palha. Destaca-se que através do contato de partes vivas das plantas com o herbicida presente na solução do solo na camada de 0-5 cm, pode ocorrer a absorção do herbicida pelas plantas daninhas, culminando em controle.

No presente experimento, foi observado que o período de seca é mais determinante na lixiviação e na mobilidade do tebuthiuron que a quantidade de palha presente na superfície do solo, no entanto, resultados diferentes foram obtidos por Tofoli et al. (2009), que estudando a dinâmica do herbicida tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar, observaram que quanto maior a quantidade de palha, menor é a proporção do produto que a transpõe. Sendo que na presença de quantidades superiores a 5 t ha^{-1} , a interceptação desse herbicida foi quase total (lixiviação pela palha inferior a 10%).

No entanto, no presente experimento notou-se que quanto maior o período de permanência desse produto sobre a palha, menor foi a sua transposição até o solo, independentemente da quantidade de chuva simulada. A maior lixiviação foi observada na simulação de chuva aos 0 DAA, sendo que a mobilidade do tebuthiuron reduziu gradativamente à medida que o produto permaneceu mais tempo sobre a palha. Esse comportamento foi observado na quantidade de 10 t ha^{-1} de palha e com simulação de 65 mm de chuva.

Em relação à lixiviação do herbicida imazapic, através da análise da Tabela 9, nota-se que na avaliação de 7 DAE, uma mobilidade desse produto nos primeiros 15 cm do perfil do solo para os tratamentos que foram constituídos pela ausência de palha e não foram submetidos à época de seca. No entanto, o período sem chuva de 30 dias reduziu a mobilidade do herbicida no perfil do solo e o fator palha também afetou a dinâmica desse produto aos 30 DAT, pois a fototoxicidade ocasionada pela

imazapic de 0-5 cm do perfil do solo, quando aplicado na presença de palha foi praticamente a metade da observada na ausência de palha, 32,50% e 70,00% respectivamente (Tabela 9 e Figura 6).

Tabela 9. Fitotoxicidade do herbicida imazapic nas plantas de pepino em diferentes profundidades aos 7, 10 e 15 DAE.

Profundidade	% Controle aos 7 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	70,00 aA	67,50 aA	70,00 aA	32,50 aB
5-10	57,50 aAB	62,50 aA	45,00 bB	15,00 abC
10-15	35,00 bA	36,25 bA	0,00 cA	0,00 bA
15-20	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
20-25	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
25-30	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
30-35	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
35-40	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
F(Prof)= 132,2711** F(DAT)= 52,7713** F(Palha)= 8.50** F(Prof xPalha x DAT)= 3,97 **				
DMS (DAT x Palha) = 18,25 DMS (Prof)= 15,42				
C.V(%) 13,74				
Profundidade	% Controle aos 10 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	83,75 aA	81,25 aA	70,00 aB	27,50 aC
5-10	81,25 aA	76,25 aA	22,50 bB	0,00 bA
10-15	57,50 bA	60,00 bA	0,00 cA	0,00 bA
15-20	17,50 cA	7,50 cB	0,00 cA	0,00 bA
20-25	0,00 dA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
25-30	0,00 dA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
30-35	0,00 dA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
35-40	0,00 dA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
F(Prof)=390,9971** F(DAT)=670,5306** F(Palha)=39,,675*F(Prof xPalha x DAT)=10,7055**				
DMS (DAT x Palha) = 11,0635 DMS (Prof)= 9,3522				
C.V(%) 26,50				
Profundidade	% de Controle aos 15 DAE			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	81,25 aA	81,25 aA	70,00 aB	30,00 aC
5-10	75,00 aA	75,00 aA	50,00 bB	5,00 bC
10-15	55,00 bA	55,00 bA	0,00 cB	0,00 bB
15-20	5,00 cA	5,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
20-25	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
25-30	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
30-35	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
35-40	0,00 cA	0,00 cA	0,00 cA	0,00 bA
F(DAT)=406,7593** F(DAT)=362,3288** F(Palha)=39,5616** F(Prof xPalha x DAT)= 12,5616**				
DMS (DAT x Palha) = 11,6941 DMS (Prof)= 9,8857				
C.V(%) 28,60				

** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Figura 6: Lixiviação do herbicida imazapic em colunas de solo na ausência e presença de palha aos 0 e 30 dias após a aplicação dos tratamentos.

Aos 10 DAE, a fitotoxicidade e a presença do herbicida imazapic foi notada até os 20 cm do perfil do solo, para os tratamentos que foram constituídos pela ausência de seca, sendo que os efeitos fitotóxicos mais severos as plantas de pepino foram observados na camada de 0-10 cm do perfil dos solo. Em relação ao período de 30 DAT de seca, notou-se uma mobilidade do imazapic até os 10 cm do perfil do solo na ausência de palha e a presença do produto até os 5 cm do perfil do solo na presença de palha, no entanto deve-se observar que nesse período a palha funcionou com uma barreira a dinâmica do herbicida no ambiente, pois os efeitos fitotóxicos podem ser considerados severos nos tratamentos que foram constituídos pela sua ausência (70%) e de leves a moderados nos tratamentos com palha (70%) (Tabela 9).

E possível observar que tanto a quantidade de palha quanto o período sem chuva ,após a aplicação de imazapic interferem na lixiviação desse herbicida no ambiente. Outra observação relevante é que independente da quantidade de palha ou período para ocorrência de chuvas, a maior fitotoxicidade nas plantas de pepino foram observadas na camada de 0-5 cm: também pode-se observar que não houve grandes variações em relação à porcentagem de fitotoxicidade nas plantas de pepino nas análises aos 7 DAE e 15 DAE (Tabela 9).

Em relação à quantidade de palha, pode-se observar através da análise da Tabela 9, que nas situações de aplicação que ocorreu a simulação de chuva logo após a aplicação dos tratamentos (0 DAT), a quantidade de palha presente na

superfície do solo não interferiu na lixiviação do imazapic. Já para as simulações de chuva que ocorreram 30 DAT, notou-se que a palha afetou a mobilidade desse herbicida, pois tanto na camada de 0-5 cm quanto de 5-10 cm, a fitotoxicidade observada nas plantas de pepino foram menores na presença de palha do que nos 0 ton.ha⁻¹.

Os dados de massa seca não apresentaram diferença estatística na interação fatorial entre profundidade do solo, período de seca e quantidade de palha, conforma apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Redução da massa seca (%) proporcionada pelo herbicida imazapic em relação à testemunha sem aplicação do herbicida.

Profundidade	Imazapic			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	78,69	57,47	81,38	38,99
5-10	57,95	56,84	42,49	0,00
10-15	33,03	16,89	10,61	28,12
15-20	14,82	15,89	14,82	25,00
20-25	0,00	4,95	4,44	0,00
25-30	0,00	0,00	17,22	18,96
30-35	0,00	0,00	29,32	17,36
35-40	21,05	7,10	21,15	9,75
F(Prof)= 12,78**	F(DAT)= 9,83 **	F(Palha)= 4,90*	F(Prof xPalha x DAT)= NS	
C.V.(%) 30,20				

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Em relação à redução da altura, os dados não apresentaram diferença significativa, no entanto, através da análise das médias presente na Tabela 11, observa-se que os dados acompanharam o comportamento de fitotoxicidade.

Tabela 11. Redução da altura proporcionada pelo herbicida imazapic em relação à testemunha sem aplicação do herbicida.

Profundidade	DAT x Quantidade de Palha			
	0 DAT x Sem Palha	0 DAT x Com Palha	30 x Sem Palha	30 x Com Palha
0-5	94,65	80,13	64,69	41,50
5-10	89,80	64,94	34,81	4,41
10-15	80,30	63,28	18,25	0,00
15-20	37,90	31,56	0,00	0,00
20-25	8,94	0,00	0,00	0,00
25-30	0,00	0,00	0,00	0,00
30-35	0,00	0,00	0,00	0,00
35-40	0,00	0,00	0,00	0,00
F(Prof)= 212,0516 ** F(DAT)= 332,6695 ** F(Palha)= 45,80 * F(Prof x Palha x DAT)= ns **				
C.V(%) 33,60				

** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Dessa forma, nesse experimento notou-se que o herbicida imazapic apresenta redução em sua lixiviação em relação aos períodos de seca, sendo que essa lixiviação se torna ainda menor quando o herbicida é aplicado sobre palha de cana-de-açúcar. Dessa forma, em aplicações que ocorrem em épocas secas é possível que o herbicida não seja lixiviado em uma quantidade que promova o controle eficaz de plantas daninhas em canaviais. Mesmo o herbicida apresentando alta solubilidade em água e baixo Kow, ou seja, uma reduzida tendência a ser adsorvido pela palha de cana-de-açúcar. Nesse contexto, o herbicida pode ter sofrido alguma outra forma de degradação, que prejudicou a lixiviação do imazapic quando se iniciou as chuvas após a 30 DAT.

Inoue et al.(2007), realizando experimento relativo ao potencial de lixiviação do herbicida imazapic em colunas de solo através da metodologia de bionensaio, aplicaram o herbicida imazapic em três doses distintas (0, 65 e 130 g ha⁻¹), onde foi realizada a semeadura da planta bioindicadora *Cucumis sativus*, para avaliar a lixiviação do herbicida. No solo de textura média, os autores observaram a lixiviação desse herbicida até os 15 cm de profundidade do solo.

No período de 0 dias de seca, ou seja, quando se aplicou o herbicida e na sequência realizou-se uma simulação de chuva, observou-se a presença do imazapic até os 15 cm de profundidade do solo, corroborando com os resultados obtidos por Inoue et al. (2007), no entanto o período de 30 DAT de seca atrelado com a presença de palha limitou a mobilidade do herbicida aos 10 cm de

profundidade. Tais resultados indicam que a lixiviação do herbicida imazapic é afetada pela presença de palha e maiores períodos de restrição hídrica (Tabela 11).

Em relação ao herbicida sulfentrazone, não houve diferença significativa aos 7 e 10 DAE. Aos 15 DAE, notou-se para todos os tratamentos a presença do herbicida até os 10 cm de profundidade do perfil do solo, também verificou-se que a palha afetou de maneira significativa a lixiviação desse herbicida, independente do período de seca, pois se observou menores efeitos fitotóxicos nas plantas de pepino quando o herbicida foi aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar (Tabela 12).

Tabela 12. Fitotoxicidade do herbicida sulfentrazone nas plantas de pepino em diferentes profundidades aos 7, 10 e 15 DAE.

% Controle aos 7 DAE				
Profundidade	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	50,00	35,00	50,00	35,00
5-10	32,50	0,00	0,00	0,00
10-15	0,00	0,00	0,00	0,00
15-20	0,00	0,00	0,00	0,00
20-25	0,00	0,00	0,00	0,00
25-30	0,00	0,00	0,00	0,00
30-35	0,00	0,00	0,00	0,00
35-40	0,00	0,00	0,00	0,00
F(Prof)= 132,2711** F(DAT)= 52,7713** F(Palha)= 8.50** F(Prof xPalha x DAT)= 3,97 **				
C.V(%) 13,50				
% Controle aos 10 DAE				
Profundidade	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	60,00	30,00	61,25	37,50
5-10	0,00	0,00	35,00	0,00
10-15	0,00	0,00	0,00	0,00
15-20	0,00	0,00	0,00	0,00
20-25	0,00	0,00	0,00	0,00
25-30	0,00	0,00	0,00	0,00
30-35	0,00	0,00	0,00	0,00
35-40	0,00	0,00	0,00	0,00
F(Prof)= 54,5337** F(DAT)= ns F(Palha)=12,2881** F(Prof xPalha x DAT)=ns				
C.V(%) 12,03				
% de Controle aos 15 DAE				
Profundidade	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	62,50 aB	38,75 aA	61,25 aB	38,75 aA
5-10	40,00 bB	10,00 bA	40,00 bB	10,00 bA
10-15	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
15-20	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
20-25	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
25-30	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
30-35	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
35-40	0,00 bA	0,00 cA	0,00 bA	0,00 cA
F(Prof)= 73,2500** F(DAT)= ns F(Palha)=18,4783** F(Prof xPalha x DAT)= 0,0026**				
DMS (DAT x Palha) = 21,7488 DMS (Prof)= 12,2671				
C.V(%) 22,83				

** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas, iguais na coluna e maiúsculas na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Figura 7: Lixiviação do herbicida imazapic em colunas de solo na ausência e presença de palha aos 0 e 30 dias após a aplicação dos tratamentos.

Podemos observar através da análise da Tabela 12, que efetuando o isolamento dos fatores período de seca e quantidade palha, não se notou diferença estatística entre esses tratamentos. Dessa forma, o período de espera para que ocorressem as chuvas não interferiu na dinâmica do sulfentrazone no ambiente. Em contrapartida a palha sim, pois nos dois momentos de aplicação, esta reduziu os efeitos fitotóxicos das plantas de pepino, tanto aos 0 DAT e 30 DAT.

Os dados de massa seca não apresentaram diferença significativa (Tabela 13).

Tabela 13: Redução da massa seca (%) proporcionada pelo herbicida sulfentrazone em relação à testemunha sem aplicação do herbicida.

Profundidade	Sulfentrazone			
	0 DAT	0 DAT	30 DAT	30 DAT
	Sem palha	Com palha	Sem palha	Com palha
0-5	83,97	0,00	73,32	22,20
5-10	18,26	0,00	3,48	2,87
10-15	28,29	0,00	4,18	0,00
15-20	23,42	0,00	0,00	0,0
20-25	16,18	0,00	0,00	0,00
25-30	43,53	0,00	5,87	0,62
30-35	40,51	0,00	0,00	0,00
35-40	27,46	0,00	27,61	15,88
F(Prof)= 22,84**	F(DAT)= 15,83 **	F(Palha)= 51,98*	F(Prof xPalha x DAT)= NS	
C.V(%) 18,20				

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5% de significância.

Na altura, observou-se uma maior redução nas plantas de 0-5 cm nos tratamentos de 0 dias de seca, seguidos do tratamento de 30 dias de seca sem a presença de palha, enquanto a menor redução foi proporcionada pelo tratamento de 30 dias de seca com a presença de palha. Nota-se também, através da análise da Tabela 14, que o tratamento de 0 DAT independente da quantidade de palha presente na superfície do solo, culminou em reduções de altura em maiores profundidades do perfil do solo (Tabela 14).

Tabela 14. Redução da altura proporcionada pelo herbicida sulfentrazone em relação à testemunha sem aplicação do herbicida.

Profundidade	DAT x Quantidade de Palha			
	0 DAT x Sem Palha	0 DAT x Com Palha	30 x Sem Palha	30 x Com Palha
0-5	93,75 aA	85,69 aA	66.55 aB	24,45 aC
5-10	67,21 bA	46,51 bB	30.40 bB	4,91 abC
10-15	42,05 cA	33,49 bcA	0,00 bB	0,00 bB
15-20	31,57 cA	30,13 bcA	0,00 bB	0,00 bB
20-25	10,36 dB	23,45 cdA	0,00 bB	0,00 bB
25-30	0,00 dA	9,36 deA	0,00 bB	0,00 bB
30-35	0,00 dA	4,25 deA	0,00 bB	0,00 bB
35-40	0,00 dA	0,00eA	0,00 bB	0,00 bB
F(Prof)= 98,31 ** F(DAT)= 976,55 ** F(Palha)= 9,06** F(Prof xPalha x DAT)= 2,33*				
DMS (DAT x Palha) = 28,4844			DMS (Prof)= 17,3539	
C.V(%) 19,54				

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** (significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F); C.V. (coeficiente de variação); DMS (diferença mínima significativa). Médias seguidas por letras minúsculas iguais na coluna e maiúsculas na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5% de significância.

Para o herbicida sulfentrazone, a principal consideração a ser feita é que o período de seca não interferiu na dinâmica desse herbicida no ambiente, entretanto a quantidade de palha presente na superfície do solo sim, dessa forma quanto maior a quantidade de palha presente no solo no momento da sua aplicação, maior a tendência desse herbicida ficar retido na palha diminuindo, a sua lixiviação no solo. Ressalta-se que o sulfentrazone é comumente posicionado em época seca na cultura da cana-de-açúcar em detrimento da sua alta solubilidade e baixo Kow.

Outro destaque relevante nos resultados, é a surpresa com a lixiviação reduzida independentemente dos tratamentos (período de seca e/ou quantidade de palha), esse resultado pode ser justificado pela correlação entre pH do solo (valor de 5,1) e pKa do sulfentrazone (6,56), nessa situação uma maior proporção do

herbicida estava na forma não dissociada, o que provavelmente reduziu a lixiviação desse produto.

Faustino et al. (2015), avaliando a mobilidade do sulfentrazone em um Latosso Vermelho-Amarelo da Zona da Mata de Minas Gerais, na metodologia de bioensaio em colunas de solo, aplicou o sulfentrazone ($1,0 \text{ kg ha}^{-1}$) e na sequência efetuou uma simulação de chuva de 60mm: as colunas foram semeadas com a planta bioindicadora *Sorghum bicolor*. Nessas condições, os autores constataram maior mobilidade desse herbicida na camada de 0-5 cm do perfil do solo, com efeitos fitotóxicos mais expressivos na planta bioindicadora.

Resultados semelhantes foram obtidos nesse experimento, no qual aos 15 DAT notou-se a mobilidade do herbicida até os 10 cm de profundidade, sendo os danos fitotóxicos mais expressivos na camada de 0-5 cm. No entanto, ressalta-se que o período de seca e a presença de palha afetaram de maneira expressiva a mobilidade do sulfentrazone no ambiente, e essa menor lixiviação pode resultar em redução da eficácia de controle desse herbicida em plantas daninhas no sistema de cana-crua.

3 Conclusões

Mediante os resultados obtidos notou-se maior fitotoxicidade do herbicida amicarbazone na camada de 0 -5 cm. Os períodos de seca atuaram na diminuição da lixiviação desse herbicida. A palha também reduziu a lixiviação desse herbicida quando associada a maiores períodos sem ocorrência de chuvas.

Na lixiviação de tebuthiuron a permanência do produto sobre a palha de cana-de-açúcar durante 30 DAT tornou a lixiviação desse herbicida menor. De modo geral, nota-se maiores fitotoxicidades nas plantas de pepino na associação ausência de palha e ocorrência de chuvas logo após a aplicação do herbicida.

Em relação aos herbicidas imazapic e sulfentrazone, para o imazapic notou-se que o período de seca diminui a lixiviação desse produto e a palha também interferiu em sua dinâmica: enquanto para o herbicida sulfentrazone, a palha afetou a sua lixiviação.

REFERÊNCIAS

ASOCIATION LATINOAMERICANA DE MALEZAS. Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación em ensayos de control de malezas. **ALAM**, Bogotá, v. 1, p. 35-38, 1974.

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

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

CHRISTOFFOLETI, P.J; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO S.J.P.; NICOLAI M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2009, 72p.

CORREIA, N.M.; KRONKA JR., B. Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca. **Planta Daninha**, v.28, n.esp, p.1143-1152, 2010

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja (Londrina, PR). **Recomendações técnicas para a cultura da soja na região central do Brasil** 1999/2000. Londrina, 1999. 226 p. (Documentos, 132).

FAUSTINO, L.A. et al. Mobilidade do sulfentrazone em solos com diferentes características físicas e químicas. **Planta daninha** [online]. 2015, vol.33, n.4, pp.795-802.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HERNANDEZ, D. D.; ALVES, P. L. C. A.; MARTINS, J. V. F. Influência do resíduo de colheita de cana-de-açúcar sem queima sobre a eficiência dos herbicidas imazapic + pendimethalin. **Planta Daninha**, v. 19, p. 419-426, 2001.

HIXSON, A. C. Soil properties affect simazine and saflufenacil fate, behavior, and performance. 2008. 242 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – **Faculty of North Carolina State University**, 2008.

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

KELLER, K. E.; WEBER, J. B. Soybean (*Glycine max*) influences metolachlor mobility in soil. **Weed Sci.**, v. 45, n. 6, p. 833-841, 1997.

LEE, R. F.; WEBER, J. B. Influence of polymers on the mobility, loss, and bioactivity of ¹⁴C from ¹⁴C-labeled atrazine, metolachlor, and primisulfuron. **J. Agr. Food. Chem.**, v. 41, n. 6, p. 988-995, 1993.

MACIEL, C.D.C.; VELINI, E.D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.471-481, 2005.

OLIVEIRA JR., R. S. Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 1998

PASQUALETTO, A. et al. Avaliação de lixiviado de imidazolinona por meio de bioensaio. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 29, n. 1, p. 1-5, 1999.

POSSAMAI, A. C. S. et al. Leaching potential and residual effect of amicarbazone in soils of contrasting texture. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 34, n. 5, p. 2203-2210, set./out. 2013.

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Sci. Agric.**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

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

SILVA, P. V.; MONQUERO, P. A. Influência da palha no controle químico de plantas daninhas no sistema de cana crua. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 12, p. 94-103, 2013.

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**, v. 24, p.769-778, 2006.

SOUZA, Z. M. et al. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.3, p.271-278, 2005.

TOFOLI, G.R.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009.

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

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: 1992. p. 44-64.

WEBER, B. J.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. **Chemosphere**, v. 55, p. 157-166, 2004.

Capítulo 2. SORÇÃO DE HERBICIDAS RESIDUAIS EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

RESUMO

O comportamento de herbicidas no solo é frequentemente caracterizado usando coeficientes de adsorção, dentre eles podemos destacar o coeficiente de adsorção – K_d e o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico - K_{oc} . Estes parâmetros podem ser utilizados para compreender a influência das propriedades do solo sobre a dinâmica de herbicidas no solo, principalmente em relação a sua biodisponibilidade em solução do solo, sorção e dessorção. O objetivo desta pesquisa foi determinar K_d , K_{oc} e a dessorção dos herbicidas indaziflam, imazapic e amicarbazone em 15 solos com diferentes características físico-químicas. Os solos utilizados nesse experimento, representaram uma ampla diversidade em relação aos seus atributos, tais como: matéria orgânica, textura e pH. Três gramas de solo foram combinados com cinco diferentes concentrações dos herbicidas (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 ppm): a essa associação de solo e solução de herbicida frio foram adicionados os herbicidas radiomarcados nas concentrações de 0,24 KBq de indaziflam, 0,26 KBq de imazapic ou 0,20 KBq de amicarbazone, de forma individual em cada unidade experimental. Os tubos foram agitados horizontalmente em um agitador de mesa durante 24 horas. Após agitação, os tubos foram centrifugados à 1500 rpm durante 15 minutos e uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi transferida para um frasco de cintilação no qual foi adicionado 10 mL de cocktail de cintilação. A concentração de herbicidas radiomarcados presentes no sobrenadante foi determinada por espectroscopia de cintilação líquida (LSS) e por diferença entre a quantidade inicialmente aplicada e a presente na solução do solo, determinando-se adsorção. A dessorção foi determinada pela adição de 8 mL de $CaCl_2$ 0,02 M; $HgCl_2$ 0,5 mM, agitando durante 24 horas e centrifugando como descrito anteriormente. Foi analisada uma alíquota de 1 mL da solução. Este processo foi repetido quatro vezes para todos os herbicidas. Para imazapic e amicarbazone, os valores de K_d foram baixos devido à sua alta solubilidade em água; no entanto, para adsorção o imazapic foi fortemente influenciado pelo pH do solo, e quanto ao amicarbazone a adsorção e a dessorção foram influenciadas pela matéria orgânica e pH dos solos. Para indaziflam, K_d foi correlacionado negativamente com o teor de argila, mas foi positivamente correlacionado com a matéria orgânica. A adsorção de indaziflam foi alta para todos os solos e os valores de K_d , já a dessorção foi influenciada pela matéria orgânica, os maiores valores de matéria orgânica resultaram em uma menor dessorção. Uma vez que o indaziflam é um herbicida relativamente novo, esta pesquisa oferece uma oportunidade para entender o seu comportamento no solo em relação a outros herbicidas bem pesquisados. Conclui-se que as características físico-químicas dos herbicidas associadas com os atributos do solo podem direcionar a dinâmica de adsorção e dessorção dos herbicidas.

Palavras-chave: Adsorção; Dessorção; Indaziflam; Amicarbazone; Imazapic; K_d

ABSTRACT

Herbicide behavior in soil is often characterized using two parameters, K_d and K_{oc} . These parameters can be used to understand the influence of soil

properties on herbicide bioavailability and movement. The objective of this research was to determine K_d , K_{oc} , and desorption of radiolabeled indaziflam, imazapic and amicarbazone in 15 North American soils. These selected soils represented a wide range of organic matter, texture, and pH. Three grams of soil were combined with a range of herbicide concentrations (0.125, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 ppm) plus 0.24 KBq indaziflam, 0.26 KBq imazapic, or 0.20 KBq amicarbazone. Tubes were shaken horizontally on a table-shaker for 24 hours. After shaking, tubes were centrifuged at 1500 rpm for 15 minutes and a 1 mL aliquot of the supernatant was transferred to a scintillation vial followed by the addition of 10 mL of scintillation cocktail. Herbicide concentration in the supernatant was determined by liquid scintillation spectroscopy (LSS) and by difference used to determine adsorption. Desorption was determined by adding 8 mL of 0.02 M CaCl_2 : 0.5 mM HgCl_2 , shaking for 24 h, and centrifuging as previously described. A 1 mL aliquot of the solution was analyzed. This process was repeated four times. For imazapic and amicarbazone, K_d values were low due to their high water solubility; however, for imazapic adsorption and desorption were strongly influenced by soil pH. For indaziflam, K_d was negatively correlated with clay and sand content, but was positively correlated with organic matter. Indaziflam adsorption was high for all soils and the K_d values were not correlated with soil properties. Desorption was influenced by the organic matter, higher organic matter resulted in lower desorption. Since indaziflam is a relatively new herbicide, this research provides an opportunity to understand its behavior in soil relative to other well researched herbicides.

Keywords: Adsorption; Desorption; Indaziflam; Amicarbazone; Imazapic; K_d

1 INTRODUÇÃO

A adsorção e dessorção de herbicidas pre-emergentes, podem ser mensurados através de dois coeficientes de sorção, o coeficiente de adsorção (K_d) e o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de matéria orgânica do solo (K_{oc}), o primeiro coeficiente (K_d) leva em consideração a concentração do herbicida absorvida no solo e a concentração de herbicida que permanece em solução, após o estabelecimento de um equilíbrio (WEBER, WILKERSON e REINHARDT, 2004): e o segundo o K_{oc} , leva em consideração o K_d e o teor de carbono orgânico no solo (WEBER et al., 2000). Ambos os coeficientes podem ser calculados por meio da adoção de modelos empíricos, os quais possibilitam a associação de variáveis em uma única regressão matemática (linear, não-linear e polinomial), equalizando a adsorção dos herbicidas no solo e a sua biodisponibilidade em solução.

Dessa forma, o cálculo de coeficientes de sorção, K_d e K_{oc} , podem funcionar como instrumentos úteis para descrever, estimar e simular o comportamento de herbicidas no ambiente na cultura da cana-de-açúcar em detrimento das condições da área de produção. Mediante a essas informações é possível estabelecer uma predileção do comportamento de herbicidas no solo, as quais podem servir como

auxílio no ajuste de doses a serem adotadas na cultura. No entanto, deve-se relacionar as características físico-químicas presente no solo com a adsorção dos herbicidas (K_{oc} e K_d), visando quantificar a proporção de herbicida que ficará retida no solo e a quantidade de herbicida que ficará biodisponível na solução, objetivando maior eficácia no controle de plantas daninhas (BONFLEUR et al., 2016).

A correlação entre as características físico-químicas dos solos e os coeficientes de adsorção de herbicidas residuais, também podem fornecer informações relativas ao residual desses produtos no solo e até servir como base para justificar a eficácia ou ineficiência desses produtos no controle de plantas daninhas (CHRISTOFFOLETI et al., 2009).

Por exemplo, o herbicida indaziflam, com registro recente para cultura da cana-de-açúcar, tem apresentado alguns questionamentos em relação ao seu melhor posicionamento em ambientes produtivos de clima tropical, pois segundo Sebastian (2016), esse produto apresenta correlação positiva para matéria orgânica em detrimento do seu alto K_{oc} , contribuindo para uma maior adsorção em matéria orgânica e consequentemente menor biodisponibilidade em solução do solo, impactando em sua eficácia no controle sobre plantas daninhas.

Em sistemas tropicais, essa situação torna-se ainda mais relevante, pois a decomposição da matéria orgânica é muito rápida, devido as altas temperaturas, intensa pluviosidade e atividade microbiana, logo a contribuição da matéria orgânica (que muitas vezes se encontra em avançado estado de mineralização), é muito relevante para CTC e consequentemente para os processos de sorção do indaziflam no solo (MENDES et al., 2014; BONFLEUR et al., 2016.). Ressalta-se que o herbicida indaziflam apresenta um alto valor de K_{ow} (2,80), fato que contribui para sua maior adsorção em solos com maior porcentagem de matéria orgânica (TOMPKINS, 2015).

Diferentemente do herbicida indaziflam, os herbicidas amicarbazone e imazapic, apresentam alta solubilidade em água, 4,6 g L⁻¹ a pH 4-9 (TOLEDO et al., 2004) e 2.200 mg L⁻¹ a 25 °C (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005) respectivamente por esse motivo, apresentarem menores valores de coeficientes de adsorção, em virtude da sua maior biodisponibilidade em solução do solo. Entretanto, ressalta-se que as características físico-químicas dos solos podem influenciar e/ou direcionar os processos de sorção desses produtos.

Dessa forma correlacionar os atributos dos solos com as características físico-químicas dos herbicidas, pode resultar em ajuste de doses e correto posicionamento

desses produtos, além de maior segurança de aplicação desses herbicidas em sistemas de produção de cana-de-açúcar, a qual apresenta inúmeras especificidades em relação pluviosidade da época de aplicação.

Logo, em sistema de produção de cana-de-açúcar, associar as informações pertinentes às características físico-químicas de herbicidas com seus coeficientes de adsorção (K_{oc} e K_d) e com atributos do solo (como, por exemplo, matéria orgânica e teor de argila), pode proporcionar uma correta predileção da dinâmica de herbicidas pré-emergentes no ambiente, através da adoção de modelos matemáticos como regressões lineares. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção e dessorção de herbicidas residuais em solos, com diferentes características físico-químicas

2 Material e Métodos

O trabalho foi realizado no laboratório (WeedLab, mais especificamente do Radleb) pertencente ao Department of Bioagricultural Sciences & Pest Management da Colorado State University – College of Agricultural Sciences, USA- Estado do Colorado, Fort Collins – CO.

Para realização do experimento foram utilizados 15 solos, oriundos de diferentes regiões e estados dos Estados Unidos: todos os pontos de coleta desses solos foram georreferenciados., na Figura 1 é possível observar as diferenças visuais desses solos

Figura 1: Aspecto visual dos solos utilizados no experimento

Os solos utilizados nesse experimento foram coletados de áreas naturais sem histórico de aplicação de herbicidas, as amostras coletadas foram previamente caracterizadas em relação as suas características químicas e físicas no laboratório de solos do Department of Bioagricultural Sciences & Pest Management da Colorado State University – College of Agricultural Sciences, USA- Estado do Colorado, Fort Collins – CO. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado da análise química e física dos solos, na profundidade de 0 à

Solo	pH	MO (%)	CTC (meq/100g)	% Areia	% Silte	% Argila	Textura
1	8.2	1.9	23.6	55.2	17.6	27.2	Sandy Clay Loam
2	8	0.9	8.2	88.8	10.0	1.2	Sand
3	8.1	1.2	20.2	65.8	19.0	15.2	Sandy Loam
4	6.3	2.5	8.7	56.0	26.0	18.0	Sandy loam
5	7.8	0.4	14.7	55.0	20.0	25.0	Sandy Clay Loam
6	7.6	3.3	14.3	50.0	26.0	24.0	Sandy Clay Loam
7	8.0	1.4	48.7	21.8	36.0	42.2	Clay
8	7.6	1.5	11.5	62.0	16.0	22.0	Sandy Clay Loam
9	5.8	2.7	18.5	42.0	34.0	24.0	Loam
10	7.9	2.4	29.4	30.8	29.0	40.2	Clay
11	7.7	4.0	14.6	48.8	33.0	19.0	Loam
12	5.5	6.2	18.9	21.8	69.0	9.2	Silt Loam
13	7.5	1.6	12.3	68.0	11.0	21.0	Sandy Clay Loam
14	6.7	6.1	23.8	66.0	16.0	18.0	Sandy Loam
15	7.8	3.0	11.9	60.0	17.0	23.0	Sandy Clay Loam

20 cm. EUA – Fort Collins -CO.

Fonte: Laboratório de solos CSU.

As amostras de solo foram peneiradas em uma peneira de número 10 (2,00mm),posteriormente colocadas em placas de petri e levadas para estufa de circulação forçada de ar na temperatura de 60 ° C, pelo período de dois dias até homogeneização e padronização da umidade dos solos, essa situação foi conferida mediante a pesagem diária dos solos até a constatação do peso constante.

Na sequência, foram pesados 3g de solo em tubos para centrifugação, esses tubos foram de plásticos com tampas plásticas com capacidade de 18 ml para os herbicidas amicarbazone e imazapic e tubos de vidro com tampas de poliestireno para o herbicida indaziflam, devido ao seu alto Kow e consequentemente alta

afinidade a lipídios (foi constatado que a utilização de qualquer material plástico na execução do experimento poderia comprometer os resultados finais relacionados a quantidade de herbicidas nas amostras).

Em seguida, a cada um dos tubos foi adicionada 3 ml de soluções de herbicidas frios, preparados com água destilada, CaCl_2 0,02 M, herbicida padrão com alta grau de pureza (97.5% para amicarbazone, 98.5 para indaziflam e 96.5% para imazapic), as concentrações finais das soluções de herbicidas utilizadas nos experimento foram de 0.125; 0,25; 0.50; 0.75 e 1.00 PPM. Após esse procedimento, foi adicionado os herbicidas radiomarcadas com ^{14}C (amicarbazone, indziflam e imazapic), de forma individual em cada um dos tubos, independente da concentração de herbicida frio e produto técnico (0.125; 0,25; 0.50; 0.75 e 1.00 PPM) utilizado no experimento, a quantidade de herbicida radioativo utilizada foi a mesma (Conforme apresentado na Tabela 2). Para cada amostra também foi realizada uma análise de amostra em branco, ou seja, apenas o coquetel de análise e o produto radiotivo, objetivado quantificar o herbicida radioativo que foi realmente adicionado nas amostras. A quantidade de radiação adicionada a cada uma das unidades experimentais em detrimento do herbicida utilizado pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Quantidade de Radiação Aplicada nas Unidades Experimentais

Herbicida	Quantidade de Radiação (KBq)
Imazapic	0,26
Indaziflam	0,24
amicarbazone	0,20

Os tubos na sequência foram colocados em uma mesa de agitação, de forma que a tampa do tubo permaneceu no sentido horizontal durante todo o período de agitação. Os tubos ficaram sobre agitação constante durante 24 horas, tempo suficiente para se estabelecer a homogenização entre o solo, solução de herbicida frio e o rádio marcado. Ressalta-se que para determinação desse período de 24 horas para interação entre o herbicida, solução de herbicida frio e herbicida radiativo, foi realizado um teste prévio, analisando os períodos de interação de 6, 12, 24, 48 e 168 horas. O período de 24 horas foi escolhido, pois proporcionou o

equilíbrio entre solução (produto frio e radiotivo) e o solo em todos os três tratamentos de herbicidas. Ressalta-se que durante todo o período de agitação as amostras foram mantidas no escuro, para evitar as possíveis perdas por fotodegradação.

Transcorridos esse período de 24 horas, os tubos foram centrifugados à 1500 rpm durante 15 minutos, na sequência foram coletados 1 ml de solução dos tubos, utilizando para tal, uma pipeta eletrônica com ponteira de plástico descartável (herbicidas imazapic e amicarbazone), e para o herbicida indaziflam foi utilizado uma seringa de vidro com ponteira de metal. Essa diferença nos materiais foi adotada em relação ao caráter altamente lipofílico do herbicida indaziflam, o qual a utilização de material plástico, culmina em adsorção do produto no plástico, comprometendo o resultado final da biodisponibilidade do produto em solução do solo. Em contraposição, os herbicidas amicarbazone e imazapic, apresentam alta solubilidade em água, não restringindo a utilização de instrumentação de laboratório de plástico.

Esse 1ml de solução retirado das unidades experimentais foram adicionados à vials de vidro com capacidade de 20ml, a esses vials foram adicionados 10ml scintillation cocktail (Ultima Gold LLT [6013371]). Os vials foram então agitados e a quantidade de radiação presente nas amostras em DPM (radiação medida em desintegrações por minuto) foram aferidas usando o liquid scintillation spectroscopy (LSS) [Packard Tri-Carb model 2500 TR].

Para a análise da dessorção, o 1 ml retirado dos tubos foi repostado com 1 ml de solução 0.02 M CaCl_2 : 0.5 mM HgCl_2 . O material foi então levado novamente para mesa de agitação por um período de 24 horas, transcorridos esse período de tempo, foi retirada novamente uma amostra de 1ml das amostras, a qual foi adicionada em vials de vidro com capacidade de 20ml, a esses vials foram adicionados 10ml scintillation cocktail (Ultima Gold LLT [6013371]). Os vials foram então agitados e a quantidade de radiação presente nas amostras em DPM foram aferidas usando o liquid scintillation spectroscopy (LSS) [Packard Tri-Carb model 2500 TR]. Todo o processo de análise experimental, pode ser observado na Figura2. Esse procedimento foi repetido durante 5 dias para todos os herbicidas.

Figura2: Esquema visual da análise experimental.

-os herbicidas foram adicionados às amostras

- as amostras foram levadas à mesa

A quantidade total de herbicida adsorvido ao solo foi calculado subtraindo do total de DPM das amostras de branco pelo total de DPM presente na solução do solo, após a quantificação do valor das amostras em DPM. Para a dessorção à cada análise, aferiu-se a quantidade total de DPM dessorvida do solo e ao final de todos os dias de coleta, quantificou-se o montante total em DPM, em relação ao total de DPM presente em cada dia de análise. Esse procedimento foi adotado de forma individual para cada herbicida e dose de forma isolada.

Os dados obtidos foram então ajustados em um modelo linear através do programa sigmaplot e então através da elaboração das equações da reta, obteve-se o valor dos coeficientes de adsorção e dessorção de cada herbicida e para cada solo.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura de número 3, é possível observar os resultados inerentes ao teste de equilíbrio entre as amostras de solo e os herbicidas (indaziflam, amicarbazone e imazapic). No gráfico, o herbicida indaziflam estabeleceu um equilíbrio de forma muito rápida, em apenas 6 horas. Já para os herbicidas amicarbazone e imazapic, a curva foi crescente à medida em que foi passando o tempo, a adsorção foi tornando se maior, sendo que a partir de 24 horas o equilíbrio de adsorção foi estabelecido.

Associando os três herbicidas, adotou-se-se o período de agitação de 24 horas na mesa de agitação.

Figura3:Equilíbrio de adsorção de herbicidas e solos na mesa de agitação

Em relação aos processos de sorção do herbicida indaziflam em solos, podemos observar através da análise da Tabela 3, que não houve grandes variações em relação à adsorção, mostrando que nesse experimento mesmo utilizando diferentes solos com expressiva diferenciação em relação às características físico-químicas, a sorção apresentou valores muito próximos. Entretanto para dessorção, observando os resultados inerentes ao solo de número 14, o qual apresenta a maior porcentagem de matéria orgânica, observa-se o menor valor de Kd de dessorção (1,6 ml/g) (Tabela 3 e Figura 4).

Tabela 3: Dinâmica de Sorção do Herbicida Indaziflam em Solos Com Diferentes Características Físico-químicas

Solo	Sorção Kd (ml/g)	Sorção Koc (ml/g)	Dessorção Kd (ml/g)
1	28.5 ± 0.22	1500	5.05 ± 0.32
2	26.7 ± 0.13	2966.7	12.5 ± 0.92
3	27.2 ± 0.09	2176	10.8 ± 0.9
4	29.1 ± 0.18	1164	5.4 ± 1.2
5	28.5 ± 1.4	7125	16.8 ± 1.6
6	28.2 ± 0.9	854,4	6.02 ± 1.5
7	27.9 ± 0.08	1924.1	6.8 ± 1.2
8	27.4 ± 0.4	1826.7	6.9 ± 1.2
9	30 ± 0.42	913.3	8.3 ± 0.8
10	27.2 ± 0.12	1110.2	4.8 ± 1.32
11	28.7 ± 0.4	717.5	5.7 ± 0.22
12	29.6 ± 0.16	473.6	3.00 ± 0.6
13	27.6 ± 0.7	1725	9.8 ± 1.3
14	30.4 ± 0.32	1090	1.6 ± 0.16
15	27.4 ± 0.26	494.3	8.2 ± 0.5
Media	30	2233.5	7,44

Em contraposição, os coeficientes de adsorção apresentaram valores mais altos nos solos de número 2 e 5; destaca-se que esses solos apresentam em sua constituição as menores quantidades de matéria orgânica: o solo de número 2 também apresentou o maior valor de sorção normalizado para matéria orgânica ($K_{oc}=2966,7$). Esses resultados indicam que a matéria orgânica pode impactar fortemente nos processos de sorção e consequentemente na biodisponibilidade de herbicidas na solução do solo (Tabela 3 e Figura 4).

Legenda: C_s = quantidade de herbicida adsorvido no solo; C_e = Concentração de Herbicida

Figura 4: Coeficientes de Adsorção de Solos com Diferentes Características Físico-químicas

A associação dos valores de coeficiente de adsorção (K_d) do herbicida indaziflam, com as porcentagens de matéria orgânicas presentes nos diferentes solos, mostrou-se significativa com um valor de significância de 0,75. A correlação foi positiva indicando que um aumento da porcentagem de matéria orgânica no solo pode culminar em maiores valores dos coeficientes de adsorção e consequentemente uma maior porcentagem do herbicida adsorvido à matriz coloidal (Figura5).

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e M.O.= Porcentagem de Materia Organica

Figura5: Correlação dos coeficientes de adsorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

Já para correlação da adsorção de indaziflam com o pH dos solos estudados (Figura6), observou-se uma interação significativa com um valor de 0,50. A correlação obtida para esse atributo do solo foi negativa, à medida que o pH aumentou, ou seja, os solos tornaram-se mais alcalinos, os valores de Kd obtidos foram menores, indicando uma menor adsorção desse herbicida nesses solos, consequentemente em solos ácidos observou-se valores de Kd maiores e uma maior adsorção na matriz coloidal.

Legenda: Kd = Coeficiente de adsorção e pH = acidez dos solos

Figura6: Correlação dos coeficientes de adsorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

Na Figura7, é possível observar os atributos do solo e os valores de suas correlações com os coeficientes de adsorção, destaca-se na análise desse gráfico que o atributo mais relevante em detrimento ao comportamento da adsorção, trata-se da matéria orgânica, o qual apresentou uma correlação de 0,75, seguido do pH (0,50) e da argila que não impactou na adsorção.

Legenda: M.O.= Porcentagem de Matéria Orgânica e pH= acidez do solo

Figura7: Correlação das Propriedades do Solo Com os Coeficientes de Adsorção

Em relação à dessorção, os solos com maior porcentagem de matéria orgânica (número 12 e 14) e que apresentaram os menores valores de K_d , tiveram a menor quantidade de herbicida saindo do solo e retornando à solução, dessa forma a remobilização de indaziflam da matriz do solo para solução foi menor em solos com maior porcentagem de matéria orgânica. Em contraposição, o solo de número 5, o qual apresenta a menor porcentagem de matéria orgânica apenas 0,4%, apresentou o maior valor de K_d de dessorção (16,8) (Tabela 3 e Figura8).

Legenda: Cs= quantidade de herbicida adsorvido no solo; Ce= Concentração de Herbicida

Figura8: Dessorção de Indaziflam em Solos Com Diferentes Características Físico-químicas

Na dessorção do herbicida indaziflam, observou-se interação significativa dos valores de Kd com os teores de matéria orgânica, com um valor de 0,74, conforme apresentado na Figura9. Essa associação foi negativa, mostrando que os solos que apresentam maior porcentagem de matéria orgânica, dificultaram a dessorção do herbicida e conseqüentemente a sua remobilização para solução do solo.

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e M.O.= Porcentagem de Materia Orgânica

Figura9: Correlação de Dessorção de Indaziflam com o teor de Materia Orgânica

O valor da correlação do Kd da dessorção com a acidez do solo foi considerado não significativo, com um valor de significância de apenas 0,40 (Figura 10). No entanto, é possível observar uma interação positiva, pois onde a medida em que o pH dos solos se torna maior, observa-se uma maior dessorção, apresentando tendência de maior dessorção em solos alcalinos do que em ácidos, indicando que em meios básicos o Kd de dessorção apresenta uma tendência a valores mais altos.

Legenda: K_d = Coeficiente de adsorção e pH=acidez do solo

Figura 10: Correlação dos coeficientes de dessorção com pH dos solos utilizados.

Dentre os atributos do solo associados com a dessorção do herbicida indaziflam, observou-se que apenas a porcentagem de matéria orgânica no solo resultou em interação significativa, indicando que a matéria orgânica é o principal fator do solo que pode impactar na dessorção do indaziflam (Figura 11).

Legenda: M.O.= Porcentagem de Materia Organica e pH= Acidez do Solo

Figura 11: Correlação da significância das curvas com os atributos do solo

Em relação aos resultados de adsorção de imazapic em solos, é possível observar na Tabela 4 e Figura 14, que houve uma grande variação em relação à adsorção em detrimento dos diferentes solos utilizados no experimento. Destaca-se que os dois solos que apresentaram o maior valor de K_d para adsorção foram os de número 11 e 15, os quais são classificados como “Loam” e “Sandy Clay Loam”, sendo que no primeiro significa que não há expressiva variação entre teores de argila e areia, porém observa-se húmus na sua composição e o segundo seria uma argilo-areia com húmus. Dessa forma, os dois solos que apresentaram maior adsorção para o herbicida imazapic, apresentam expressivo teor de matéria orgânica em sua constituição.

Tabela 4: Dinâmidade Sorção do Herbicida Imazapic em Solos Com Diferentes Características Físico-químicas

Solo	Sorção Kd (ml/g)	Sorção Koc (ml/g)	Dessorção Kd (ml/g)
1	10.5 ± 0.35	2500	1.7 ± 0.42
2	14.8 ± 0.42	1644.44	2.9 ± 0.7
3	10 ± 0.411	800	4.8 ± 0.2
4	12.8 ± 0.38	540	5.63 ± 0.06
5	10 ± 0.98	893.75	9.92 ± 0.3
6	10.7 ± 0.63	552.63	9.6 ± 0.4
7	12.05 ± 0.08	448.97	1.8 ± 0.09
8	8.1 ± 0.36	512	6 ± 0.4
9	11 ± 1.02	350	0 ± 0.3
10	8.3 ± 0.78	324.24	6.26 ± 0.2
11	28.9 ± 0.07	462.4	14.43 ± 0.13
12	14.3 ± 0.9	831.03	0.43 ± 0.6
13	10.5 ± 0.5	10.5	1.14 ± 0.6
15	28.1 ± 0.6	1021.81	15.9 ± 0.00
Media	10.3	940.4	3

Legenda: Cs= quantidade de herbicida adsorvido no solo; Ce= Concentração de Herbicida

Figura 12: Coeficientes de Adsorção de Solos com Diferentes Características Físico-químicas

A correlação dos valores dos coeficientes de adsorção obtidos para o herbicida imazapic com a porcentagem de matéria orgânica presente nos solos com as diferentes características físico-químicas, resultou em uma interação significativa com valor de 0,6 (Figura 13). Essa correlação foi positiva, logo à medida em que os solos apresentaram maior porcentagem de matéria orgânica, observou-se maiores valores dos coeficientes de adsorção.

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e M.O= Materia Orgânica

Figura 13: Correlação dos coeficientes de adsorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

A correlação dos coeficientes de adsorção do imazapic com os valores de pH dos solos, foi a que dentre os atributos do solo apresentou o maior valor de significância, com um valor de 0,72 (Figura 14). Sendo assim o pH do solo pode ser considerado o atributo que exerce a maior influência no processo de adsorção do herbicida imazapic. Nesse caso, a correlação foi negativa, em solos mais básicos observou-se menores valores de adsorção, quando comparado com solos com pHs ácidos, os quais apresentaram maiores valores de Kd de adsorção.

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e pH = acidez do solo

Figura 14: Correlação dos coeficientes de adsorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

Na Figura 15, é possível observar que os atributos do solo como matéria orgânica e pH influenciaram de forma direta na adsorção desse herbicida nos solos. Destaca-se que o atributo pH apresentou o maior valor de significância na correlação com os coeficientes de adsorção, com um valor de 0,72, dessa forma, ele pode ser considerado a variável que impacta de maneira mais significativa no processo de adsorção de imazapic nos solos. Na sequência, temos a porcentagem de matéria orgânica dos solos com um valor de 0,60 de significância, sendo o segundo atributo a impactar de maneira significativa na adsorção de imazapic em solos, para matéria orgânica a correlação foi positiva, sendo que maiores porcentagens de matéria orgânica do solo resultaram em maiores valores de coeficientes de adsorção. A porcentagem de argila dos solos não apresentou correlação significativa com os valores de Kd obtidos.

Legenda: M.O.= Materia Organica e pH= acidez do solo

Figura 15: Correlação das Propriedades do Solo Com os Coeficientes de Adsorção

Em relação à dessorção do imazapic, destaca-se que os valores de K_d encontrados em sua maioria foram baixos, com exceção dos solos de número 11 e 15, os quais apresentaram os maiores valores de K_d de adsorção e também da dessorção (Figura 16). Os solos de número 9 e 12 apresentaram coeficientes de dessorção próximos à 0, indicando baixa remobilização de imazapic do solo para a solução, um aspecto relevante: enquanto esses (9 e 12) são classificados como ácidos e apresentaram os valores mais baixos de pH dentre os utilizados nesse experimento, respectivamente 5,8 e 5,5 (Figura 16).

Legenda: Cs= quantidade de herbicida adsorvido no solo; Ce= Concentração de Herbicida

Figura 16: Coeficientes de Dessorção de Imazapic em Solos com Diferentes Características Físico-químicas

Em relação à dessorção do herbicida imazapic, obteve-se valores de dessorção próximos à zero nos solos de número 9 e 12, os quais são considerados os mais ácidos dentre os analisados nesse experimento (Figura17). Os menores valores de dessorção foram obtidos para os solos de números 1 e 7, os quais apresentam baixo teor de matéria orgânica em sua constituição (Figura17).Mostrando que assim na adsorção, esses atributos também podem impactar na dessorção desse herbicida.

Em relação à dessorção, não foi observada nenhuma correlação significativa entre os valores de Kd de dessorção e os atributos do solo, tais como porcentagem de matéria orgânica, argila e areia e valores de pH dos solos utilizados no presente estudo.

Na Tabela 5 e Figura18 estão apresentado os dados de adsorção do herbicida amicarbazone em solos com as diferentes características físico-químicas: observa-se que houve variação nos valores de Kd de adsorção em função das características físico-químicas dos solos, os maiores valores de Kd foram obtidos

nos solos 9 e 12, com valores de K_d de 14,8 e 18,1 respectivamente: esses solos apresentam como característica em comum o fato de serem classificados como ácidos e apresentam os menores valores de pH dentre os solos analisados, com pH de 5,8 para o de número 9, e 5,5 para o de número 12. Dessa forma, a acidez dos solos afeta a biodisponibilidade do amicarbazone em solução do solo, influenciando de maneira significativa a dinâmica de adsorção desse herbicida.

Tabela 5: Dinâmica de Sorção do Herbicida Amicarbazone em Solos Com Diferentes Características Físico-químicas

Solo	Sorção K_d (ml/g)	Sorção K_{oc} (ml/g)	Dessorção K_d (ml/g)
1	13.8 ± 0.22	726.3	6.2 ± 14.7
2	5.6 ± 0.13	622.2	3.5 ± 6.4
3	9.03 ± 0.09	722.4	6.02 ± 4
4	10.8 ± 0.18	432	7.31 ± 3
5	6.9 ± 1.4	1725	9.74 ± 0.6
6	13.2 ± 0.9	3300	2.55 ± 4.7
7	6.00 ± 0.08	413.8	3.5 ± 3
8	9.00 ± 0.4	600	5.6 ± 4.1
9	14.8 ± 0.42	538.2	6.9 ± 10.1
10	11 ± 0.12	448.97	5.2 ± 15.6
11	11.7 ± 0.4	292.5	9.8 ± 9.2
12	18.1 ± 0.16	289.6	14.75 ± 3.3
13	6.2 ± 0.7	387.5	1.5 ± 0.25
15	8.6 ± 0.12	270	1.56 ± 15.6
Media	11	1265.4	6.09

Legenda: Cs= quantidade de herbicida adsorvido no solo; Ce= Concentração de Herbicida

Figura18: Coeficientes de Adsorção do Herbicida Amicarbazone em Solos com Diferentes Características Físico-químicas

Em relação à associação dos coeficientes de adsorção com os atributos Físico-Químicos dos solos, observou-se uma interação significativa apenas com os valores de pH e a porcentagem de matéria orgânica. A associação entre os coeficientes de adsorção obtidas para o herbicida amicarbazone e a porcentagem de matéria orgânica presente nos solos, resultou em uma interação significativa com um valor de significância de 0,64 (Figura19). A regressão linear obtida nessa associação foi positiva, demonstrando que solos com maior porcentagem de matéria orgânica em sua constituição resultam em maior adsorção desse herbicida, fato que resultou em maiores valores de Kd em alguns desses solos.

Legenda: K_d = Coeficiente de Adsorção e M.O= Materia Orgânica

Figura19: Correlação dos coeficientes de adsorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

Em relação à associação dos valores de K_d com os valores de pH dos solos avaliados, obteve-se uma interação significativa com valor de 0,62, sendo esta negativa. Por conseguinte, solos ácidos apresentaram maiores coeficientes de adsorção (K_d) quando comparado com solos básicos, que apresentaram menores valores de K_d . Essa correlação e dinâmica de adsorção podem ser observadas na Figura 24.

Legenda: K_d = Coeficiente de Adsorção e pH=acidez do solo

Figura 20: Correlação dos coeficientes de adsorção com o valor de pH dos solos

Na Figura 21, é possível observar o nível de importância das correlações dos valores de K_d ,com os atributos físico-químicos dos solos. Apenas a matéria orgânica e o pH apresentaram significância nessa correlação, com valores muito próximos, sendo possível afirmar que esses dois atributos apresentam significativa importância na adsorção do herbicida amicarbazone.

Figura 21: Correlação das Propriedades do Solo Com os Coeficientes de Adsorção de Amicarbazone

Na Figura 22, é possível observar a dessorção do herbicida amicarbazone nos 14 solos analisados para esse herbicida e destaca-se que os coeficientes de dessorção foram ajustados em curvas de regressão lineares crescentes.

Legenda: Cs= quantidade de herbicida adsorvido no solo; Ce= Concentração de Herbicida

Figura 22: Coeficientes de Dessorção do Herbicida Amicarbazone em Solos com Diferentes Características Físico-químicas

A correlação entre os coeficientes de dessorção e a porcentagem de matéria orgânica dos solos mostrou-se significativa, com um valor de 0,64. Essa associação foi ajustada através de uma regressão linear positiva, à mediada que a matéria orgânica aumentou, obteve-se uma maior dessorção do amicarbazone, inicialmente adsorvido à matriz coloidal, entretanto, destaca-se que os valores de dessorção obtidos foram muito pequenos e em sua maioria muito próximos, independentemente do solo utilizado no experimento e de suas variações em relação às características físico-químicas (Figura 23).

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e M.O.= Materia Organica

Figura 23: Correlação dos coeficientes de desorção com a porcentagem de matéria orgânica dos solos

Outros atributos, como porcentagem de silte, areia e argila não mostraram interação significativa. Entretanto, o atributo do valor do pH do solo mostrou interação significativa na análise da associação com os valores de Kd, onde se obteve um ajuste linear dos dados com uma correlação positiva. Dessa forma em solos ácidos, a desorção foi menor do que em solos básicos (Figura 24). Por conseguinte, em solos básicos a biodisponibilidade do amicarbazone se tornou menor do que em solos ácidos.

Legenda: Kd= Coeficiente de adsorção e pH=Acidez do solo

Figura 24: Correlação dos coeficientes de desorção com o valor de pH dos solos

Em relação à dinâmica de sorção do herbicida indaziflam, observou-se que os coeficientes de adsorção obtidos nos 15 solos analisados não apresentaram expressivas diferenças (o solo número 2 apresentou o menor Kd, 26,7 ml/g, e o maior Kd, 30,4 ml/g foi obtido no solo de número 14), dessa forma os valores obtidos foram realmente muito próximos. Outra observação em relação aos resultados obtidos é que os valores de Kd em todos os solos podem ser considerados muito altos. Também devemos ressaltar que o equilíbrio entre solução de herbicida frio (técnico), solo e herbicida radiomarcado, foi obtido de forma muito rápida em apenas 6 horas.

Dessa forma, esses altos valores de Kd e com pequenas diferenças independentemente das características físico-químicas dos solos estudados, podem ser associados com o resultado obtido no teste de equilíbrio e nos permite interpretar que após a aplicação de indaziflam em solos, ocorre uma adsorção muito intensa e rápida, resultando em altos coeficientes de adsorção. Outro ponto de destaque é que os valores de adsorção não apresentaram grandes diferenças em relação aos valores de Kd obtidos, situação que nos permite dizer que em um primeiro momento

em determinadas situações de aplicação (ambientes de alta umidade, uma vez que durante todo o experimento os solos foram mantidos em capacidade e campo), as características físico-químicas não influenciam de maneira extremamente expressiva na adsorção desse produto.

No entanto, não podemos esquecer que nesse mesmo experimento, dois atributos do solo apresentaram interação significativa com os coeficientes de adsorção: porcentagem de matéria orgânica e valores de pH. Em relação à matéria orgânica obteve-se uma correlação positiva na curva de adsorção, onde solos com maiores porcentagens de matéria orgânica culminaram em maiores coeficientes de adsorção. Esse resultado era esperado, pois o indaziflam é considerado um herbicida altamente lipofílico com valores de K_{ow} = 2,80 (TOMPKINS, 2015). Em relação ao pH, solos mais ácidos apresentaram maiores coeficientes de adsorção do herbicida indaziflam (CHRISTOFFOLETI et. al., 2009).

Sebastian et al.(2016), estudando a influência das propriedades do solo na eficácia de controle do herbicida indaziflam sobre *Kochia scoparia* L., constataram que é necessário uma concentração de herbicida de 10 a 100 vezes maior para produzir uma redução de crescimento de 50% (GR50) para um solo com 16,8% de matéria orgânica em comparação com um solo com 0,4%. Em relação ao pH, os autores não verificaram uma influência significativa na biodisponibilidade de indaziflam em solução do solo (modelo $P = 0,0887$), no entanto os autores ressaltaram que o pH mostrou ter uma reação mais tardia para o controle de indaziflam. Resalta-se que na pesquisa, Sebastian e colaboradores, salientam que a faixa de pH dos solos utilizados em sua pesquisa foi baixa, não apresentando grandes variações, fato que limitou os resultados e os tornou inconclusivos em relação ao pH. Os autores sugerem que o uso de solos com uma faixa mais ampla de pH ajudaria a avaliar esse efeito principal e forneceria maior confiança no uso de recomendações baseadas no pH do solo e ressaltam que o pH deve ser considerado na avaliação da eficácia indiferenciada.

Entretanto, devemos ressaltar que embora os atributos matéria orgânica e pH apresentaram uma correlação significativa em relação a adsorção do indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas, não podemos desconsiderar dois pontos em relação a esses resultados: (1) Os valores de K_d apresentaram baixa variação e (2) Os solos permaneceram saturados durante toda a realização do experimento, pois as unidades experimentais apresentavam solução sobrenadante

após a etapa de centrifugação, mostrando uma alta quantidade de água dentro dos tubos. Diante do exposto, não podemos desconsiderar que nesse ambiente de maior umidade os atributos do solo não impactaram de forma extremamente relevantes nos valores finais de K_d , mais indicam uma tendência a influenciar na dinâmica desses produtos, fato que pode sofrer variações em detrimento das condições de aplicação do indaziflam.

Logo em aplicações de indaiflam, em ambientes com: (1) Restrição de umidade do solo; (2) Aplicação em solos secos e (3) Após a aplicação o herbicida for mantido sem umidade por um longo período, pode ocorrer uma maior adsorção do indaziflam nos solos, e em virtude da restrição de umidade, culminando em uma adsorção desse herbicida de forma muito intensa e com baixa reversibilidade, essa adsorção pode ser mais intensa em solos ácidos e/ou com maior porcentagem de matéria orgânica. Os resultados obtidos nesse experimento indicam uma maior tendência de uma alta adsorção e/ou maior influência da matéria orgânica e pH dos solos nesse processo de sorção. Entretanto, os resultados obtidos não nos permitem explicar com plena convicção sobre a sorção em épocas de restrição hídrica, pois os resultados foram obtidos em solos saturados com água.

Essa informação é importante, pois em detrimento dos seus altos valores de K_d e de K_{ow} , o herbicida indaziflam apresenta elevado residual não sendo superior a 150 dias, sendo que esses dados foram obtidos para climas temperados (KAAPRO e HALL, 2012). Entretanto, Alonso et al. (2011), alertam para o fato de que esse período pode ser possivelmente inferior a 150 dias nas regiões tropicais devido às altas temperaturas e chuvas abundantes. Fato este que vai de encontro com as informações obtidas nesse experimento, onde na presença de água notou-se a dessorção gradual do indaziflam, o que possibilita que ele seja biodisponibilizado de forma contínua para solução do solo e conseqüentemente estando disponível para fenômenos de transporte e degradação, o que poderia contribuir para diminuição do seu residual no solo.

Em relação à dessorção de indaziflam, ao contrário dos resultados obtidos para adsorção, observamos uma expressiva diferença nos valores de K_d . Nesse sentido, dois atributos dos solos influenciaram na dinâmica de dessorção desses herbicidas, a porcentagem de matéria orgânica dos solos (fator com maior influência) e o segundo valor de pH dos solos.

Em relação à matéria orgânica, quanto maior a porcentagem de matéria orgânica presente no solo, menor foi a dessorção desse herbicida, ou seja, menor foi a remobilização de indaziflam adsorvido no solo para solução e consequentemente menor sua biodisponibilidade em solução do solo para o controle de plantas daninhas. Esses resultados indicam que em solos com maior teor de matéria orgânica, talvez haja a necessidade de se aumentar a dose de indaziflam visando um controle eficaz de plantas daninhas, pois associando os resultados da adsorção e da dessorção de indaziflam, notamos uma forte influência da matéria orgânica nos fenômenos de sorção.

Alonso et al. (2011), realizando experimento de sorção e dessorção do herbicida indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas, também verificaram a influência da matéria orgânica no processo de sorção, sendo que em solos com maiores porcentagens de matéria orgânica, os autores também verificaram maiores valores de K_d e consequentemente menor biodisponibilidade do herbicida em solução do solo para o controle de plantas daninhas. Os autores também verificaram dessorção do herbicida, entretanto, salientam que essa foi muito baixa. Mediante essas características, os autores classificam o indaziflam como um produto de baixa mobilidade no ambiente, em virtude dos seus coeficientes de adsorção e dessorção.

Já para a associação da dessorção com o atributo pH, a maior dessorção foi obtida em solos básicos do que os ácidos. Isso ocorreu, pois o indaziflam é um herbicida ácido ($pK_a = 3,5$) e no momento da adsorção foi observado maiores valores de K_d em solos ácidos, pois uma maior proporção do herbicida estava na forma dissociada e consequentemente foi adsorvida de forma mais intensa, diminuindo dessa forma a reversibilidade do processo (dessorção). No entanto, em meios básicos provavelmente a adsorção não foi extremamente intensa e consequentemente ocorreu a reversibilidade da adsorção de forma mais fácil.

Novamente, resalta-se que esses resultados foram obtidos em solos saturados com água, pois a metodologia estava pautada em posicionar o mesmo volume de água (ml) com o mesmo peso de solo (g), condições que permitem uma associação mais fácil com as condições de aplicação de herbicidas em cana-de-açúcar em épocas úmidas. No entanto, não podemos esquecer que uma grande proporção das aplicações de herbicidas nessa cultura, ocorre em épocas secas. Associando os resultados da adsorção e dessorção, obtidos para o herbicida

indaziflam, notamos que em ambos os processos, os atributos matéria orgânica e pH afetaram a dinâmica de sorção desse herbicida. Pensando em condições de aplicação de indaziflam em épocas secas, temos um indicativo que talvez esse herbicida apresente uma alta adsorção e baixa desorção, quando o seu posicionamento ocorrer em solos com alta porcentagem de matéria orgânica e solos ácidos.

Essa informação é muito importante, pois temos no estado de São Paulo grande proporção do cultivo de cana-de-açúcar, sendo cultivada sobre Latossolos, os quais apresentam como característica ser naturalmente ácidos (Faixa de pH entre 4 e 5) (EMBRAPA, 1994), além de maioria dos canaviais apresentarem o sistema de colheita mecanizada sem enleiramento e/ou recolhimento de palha, a qual vai entrar em decomposição e contribuir para um aumento da matéria orgânica na camada arável, mesmo que por um curto período de tempo, fato que pode ocorrer de forma concomitante com a aplicação de herbicidas residuais.

Dessa forma, podemos concluir que a adsorção do herbicida indaziflam ocorre de forma muito rápida e intensa em solos, independentemente de suas características físico-químicas, entretanto devemos olhar o processo de desorção, para compreendermos a dinâmica desse produto nos solos. Além desses aspectos, o processo de sorção é altamente influenciado por dois atributos do solo, o pH e a porcentagem de matéria orgânica. Os resultados também nos levam a crer que as aplicações desse produto podem obter maior êxito no controle de plantas daninhas, quando ocorrerem na época úmida em detrimento da época seca. No entanto, salientamos que estudos de remobilização do herbicida indaziflam, após a sua exposição a períodos de seca devem ser efetuados para comprovar essa hipótese.

A hipótese da influência da água na biodisponibilidade do herbicida indaziflam e consequentemente em sua eficácia de controle sobre plantas daninhas foi comprovada por Sebastian et. al. (2016), o qual verificou a influencia da quantidade de água na biodisponibilidade de herbicidas na solução do solo e consequentemente em sua eficácia sobre o controle de *Kochia scoparia* L. Os autores associaram potencial hídrico específico para cada tipo de solo, com a eficácia de controle sobre essa planta daninha, e realizaram uma curva de controle de GR80 com o potencial matricial dos solos: nessa situação foi verificado que potenciais mátricos relativos à – 400 KPa resultaram em uma redução de massa seca de 100% em relação à testemunha, sendo que o potencial mátrico de – 100 KPa culminou numa redução

de massa seca próxima a 30%, quando comparada com a testemunha. Dessa forma, ressaltamos a importância de posicionamento do herbicida indaziflam em épocas úmidas, as quais podem resultar em maior biodisponibilidade do herbicida em solução, e consequentemente maior eficácia de controle sobre plantas daninhas.

Em relação à adsorção de imazapic, foi observado que esse processo é influenciado por dois atributos do solo, porcentagem de matéria orgânica e pH. Em relação ao primeiro fator citado, notou-se que quanto maior a sua porcentagem no solo, maior os valores de K_d obtidos. Já para o pH, notou-se que mediante à aplicação de imazapic em solos classificados como ácidos, os coeficientes de adsorção foram mais altos do que nos solos básicos. Esses resultados são justificados pelo pK_a desse herbicida que é igual a 3,9, o qual lhe classifica como ácido.

Kraemer et. al., (2009) relataram que os herbicidas pertencentes ao grupo das imazolinonas apresentam a maior parte de suas moléculas na forma dissociada em solos e/ou soluções ácidas e quanto mais próximo o pH de zero, maior é a proporção do imazapic na forma dissociada, e consequentemente maior a parcela do herbicida disponível em solução do solo para fenômenos de degradação e sorção. Em contraposição, solos mais básicos reduzem a proporção de imazapic na forma dissociada; nessas situações temos uma menor proporção de imazapic biodisponível em solução do solo para fenômenos de sorção, essa dinâmica de dissociação de alguns herbicidas pertencentes aos grupos das imazolidonas, pode ser observada na Figura 31.

Figura 31: Curva teórica de titulação das imidazolinonas, calculada pelo autor utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch.

Fonte: Kraemer et. al. (2009)

Essa influência do pH na adsorção de imazapic, foi observada nesse experimento onde os solos com os menores valores de pH apresentaram os maiores valores de K_d , em virtude da maior biodisponibilidade desse herbicida em solução do solo. Outro ponto de destaque é que poucos solos apresentaram alto valor de K_d , pois dos 14 solos utilizados nesse experimento, apenas 4 apresentaram pHs abaixo de 7, sendo que em dois desses, os valores eram muito próximos de 7, ou seja, a maioria dos solos eram básicos e após a aplicação do herbicida imazapic nesse meio alcalino, uma pequena proporção de herbicida permaneceu na forma dissociada, culminando em baixos valores de K_d de adsorção.

Embora a correlação entre pH e os valores de coeficientes de desorção não tenham apresentado uma correlação significativa, os resultados permitem estabelecer uma correlação direta entre os valores de pH dos solos e os resultados obtidos para coeficientes de desorção, pois os solos com os dois menores valores de pH (5,8 e 5,5) apresentaram valores de K_d de desorção próximos a zero, mostrando que a acidez do solo pode impactar na dinâmica de sorção do imazapic, reduzindo de forma expressiva sua remobilização para solução. Dessa forma, a aplicação de herbicida em solos ácidos pode culminar em baixa desorção do produto

inicialmente adsorvido aos solos, e a reversibilidade do processo de adsorção, pode ser mais difícil quando os valores de pH dos solos forem mais próximos de zero.

Outro ponto relevante é que os valores dos coeficientes de adsorção e de desorção obtidos no geral, podem ser considerados baixos. Esse comportamento pode ser justificado pelas características físico-químicas do imazapic que apresenta alta solubilidade em água (2.200 mg L^{-1} a 25°C) e baixo K_{ow} (0,16 em $\text{pH}=5$; 0,01 em $\text{pH}=7$ e 0,002 em $\text{pH}=9$). Dessa forma, por apresentar menor afinidade a lipídeos, o imazapic tem uma baixa tendência a ficar adsorvido nos solos, fato que foi comprovado nesse experimento mediante aos baixos valores de K_d .

Associando essas informações com o posicionamento do herbicida imazapic na cultura da cana-de-açúcar, podemos concluir que esse produto pode ser aplicado de forma segura em épocas secas, pois de forma geral apresentam baixa adsorção em solos e apresenta desorção em solos com diferentes características físico-químicas (exceto solos com alta acidez). Entretanto, ressalta-se que solos ácidos podem culminar em maior adsorção desse produto e esse atributo deve ser considerado em relação ao ajuste de doses, objetivando obter-se eficácia de controle de plantas daninhas em aplicações em canaviais. Logo, o valor do pH dos solos em aplicações em épocas secas, devem ser considerados com maior atenção, pois nessas condições, o herbicida pode ficar adsorvido ao solo formando uma ligação de alta estabilidade, a qual pode não ser facilmente reversível quando iniciarem os períodos chuvosos, resultando em menor biodisponibilidade desse produto em solução do solo e consequentemente menor eficácia no controle de plantas daninhas.

O trabalho desenvolvido por Aichele e Penner (2005), comprovam dois aspectos identificados no presente experimento, o primeiro que a umidade do solo não exerce grande influência na dinâmica de herbicidas nos solos e o segundo que o pH influencia diretamente na dinâmica de sorção de herbicida do grupo das imazolidonas. Os autores, estudaram a sorção e biodisponibilidade de dois herbicidas pertencentes ao grupo das imazolidonas, imazethapyr e imazamox, em um esquema fatorial combinando diferentes níveis de umidade e valores de pH do solo (5 e 7); na sequência, a porcentagem de cada herbicida adsorvido e desorvido foi comparada. A porcentagem de herbicida aplicada encontrada na solução do solo foi maior para o imazamox e menor para o imazaquin (imazamox > imazethapyr > imazaquin) e maior no pH 7 do que no pH 5 para todos os três herbicidas. Dessa

forma, os autores comprovaram que em solos ácidos ocorre maior adsorção desses herbicidas e menor desorção, corroborando com os dados obtidos nesse experimento.

Che et. al. (1992), avaliando o efeito do pH dos solos na sorção de imazaquin e imazethapyr e a histerese em isotermas de adsorção-dessorção, comprovaram que a sorção de ambos os herbicidas aumentou com o pH diminuído. Nesse experimento também foi comprovado que o ácido húmico teve muito maior afinidade por ambos os herbicidas do que a argila, indicando que o conteúdo de matéria orgânica pode ser um fator importante no controle da sorção destes herbicidas nos solos. A taxa de dessorção variou entre os herbicidas e o imazethapyr é dessorvido mais facilmente do que o imazaquin.

Em relação ao amicarbazone observou-se que os atributos que influenciaram a adsorção desse herbicida no solo foram a porcentagem de matéria orgânica e o pH, sendo o primeiro apresentando uma correlação positiva com o Kd (a medida que a porcentagem de matéria orgânica aumentou, a adsorção tornou-se maior) e negativa para o segundo (em solos ácidos a adsorção foi maior do que em solos alcalinos). A desorção de amicarbazone em solos foi menor naqueles que apresentavam substâncias húmicas em sua constituição (Isso segundo a classificação em relação a solos). Já para o atributo pH, os resultados mostraram que em solos ácidos, observou-se uma maior desorção do que em solos básicos.

Esses resultados demonstraram que a matéria orgânica pode ser determinante na dinâmica de processos de sorção do herbicida amicarbazone, pois solos com maior porcentagem desse atributo resulta em maiores valores de Kd e a desorção culmina em menor remobilização do herbicida adsorvido para a solução do solo, dessa forma uma menor proporção do herbicida acaba retornando para a solução do solo. Nesse contexto, a aplicação de amicarbazone em solos com maiores porcentagens de matéria orgânica, resulta em uma maior proporção do herbicida adsorvida ao solo, e o processo de dessorção desse produto para a solução torna-se mais difícil. Dessa forma, em situações de aplicação que os solos apresentam alta porcentagem de matéria orgânica em sua constituição, talvez seja necessário realizar um ajuste na dose, elevando essa para que haja uma compensação no equilíbrio de herbicida adsorvido e o biodisponível em solução do solo.

Entretanto, em relação à influência do fator pH na sorção do solo, obtivemos um resultado que pode ser considerado incoerente em um primeiro momento de

análise, pois observou-se uma correlação negativa tanto para adsorção quanto para desorção, ou seja, a aplicação de amicarbazone em solos ácidos culminou em maior adsorção e desorção, ao passo que os solos básicos resultaram em menor adsorção e menor desorção desse herbicida. Sendo que normalmente quando uma variável exerce influência negativa na adsorção, espera-se que ele gere uma regressão linear positiva na desorção, sendo o contrário também válido. No entanto, esse comportamento pode ser justificado pelo fato do amicarbazone ser classificado como um herbicida não ionizável, dessa forma sua dissociação não é fortemente influenciada pelo pH da solução do solo (SILVA; SILVA, 2007).

Dessa forma, o pKa acaba não influenciando de maneira expressiva a sorção do amicarbazone, sendo que para herbicida não ionizáveis, outros atributos e/ou características acabam sendo mais relevantes nos processos de adsorção/desorção, logo para herbicidas não ionizáveis a adsorção tende a ser mais intensa quanto menor a solubilidade em água e maior o valor de K_{ow}. O amicarbazone apresenta alta solubilidade em água (4,6 g L⁻¹ a pH 4-9) e um baixo valor de K_{ow}, dessa forma apresenta uma tendência a apresentar de forma geral menores valores de adsorção e consequentemente de desorção, fato que foi comprovado nesse experimento.

Essas características corroboram com o atual posicionamento do herbicida amicarbazone na cultura da cana-de-açúcar, no qual esse produto é aplicado de forma corriqueira em épocas secas, devido a sua baixa tendência a ser adsorvido em solos e sua fácil remobilização para a solução do solo, quando se inicia os períodos chuvosos e/ou se aumenta a umidade do solo, fato que favorece a biodisponibilidade do amicarbazone em solução do solos em quantidade suficiente para promover o controle eficaz de plantas daninhas, ao mesmo tempo que proporciona segurança em relação à seletividade da cana-de-açúcar.

Entretanto, os resultados obtidos nos trazem uma informação relevante, nas aplicações do herbicida amicarbazone, o pH do solo pode não impactar de forma extremamente expressiva na dinâmica de sorção; já a matéria orgânica sim, tanto na adsorção quanto na desorção, fato que remete a uma maior atenção a esse atributo em relação à aplicação do herbicida, pois pode haver a necessidade de realizar um ajuste de dose visando obter em solução do solo uma quantidade de produto suficiente para promover o controle eficaz de plantas daninhas. Outro ponto que devemos considerar é que em determinados períodos do ano, é comum

encontramos em canaviais na camada arável uma maior quantidade de matéria orgânica em virtude da decomposição da palha de cana-de-açúcar, oriunda da colheita (em sistema que a palha permanece sobre a superfície do solo, após a colheita).

Gannon, Jeffries e Ahmed (2017), reforçam as características físico-químicas do herbicida amicarbazone, e como esses aspectos podem afetar na dinâmica, salientando que esse produto apresenta alta solubilidade em água, baixo K_{ow} e não se dissocia. Embora saliente que a persistência desse produto é altamente influenciável pelo pH do solos, sendo muito curta em solos ácidos e moderadamente persistente em solos alcalinos. Diante dessa perspectiva, os autores estudaram a influência do pH do solo na persistência e sorção da amicarbazone, e verificaram que a persistência da amicarbazona variou amplamente devido o pH do solo e foi mais persistente em condições de solo alcalino. Logo, o pH do solo pode afetar a persistência e a biodisponibilidade desse herbicida sem solução do solo, e consequentemente, impactar no controle de plantas daninhas.

Perry (2011), relatam que o herbicida amicarbazone é moderadamente persistente (semi-vidas relatadas de 15 a 87 dias) em solos ácidos e neutros, mas decompõe-se lentamente sob condições alcalinas com $pH > 7.4$. Os autores obtiveram maiores adsorções em solos ácidos e consequentemente menor biodisponibilidade em solução do solo, quando comparados aos solos básicos onde observou-se maior biodisponibilidade em solos alcalinos e menores valores de sorção. Dessa forma, observou-se maior fitotoxicidade nas plantas em solos básicos do que em solos alcalinos. Esses dados apoiam o conceito de que a amicarbizona é mais persistente quando o pH é maior que 7,0.

4 CONCLUSÃO

Diante do exposto, notou-se que as características físico-químicas dos solos associadas com as características físico-químicas dos herbicidas influenciam na sorção desses produtos em solos, pois para cada herbicida obteve-se um comportamento diferente.

Para o herbicida indaziflam, observou-se inexpressivas diferenças em relação aos valores de coeficientes de adsorção, em virtude do rápido equilíbrio entre herbicida e solo, no entanto nota-se uma influência da matéria orgânica nesse processo, onde solos com maiores porcentagens de matéria orgânica resultaram

em maiores coeficientes de adsorção. Na dessorção houve diferença dos coeficientes em relação aos diferentes solos, observando valores de K_d relativamente baixos e esse processo foi influenciado de forma mais expressiva pela matéria orgânica.

No herbicida imazapic obteve-se baixos valores de K_d e a adsorção foi influenciada de maneira significativa pelo pH do solo e pela porcentagem de matéria orgânica. Não se observou correlações significativas na dessorção com os atributos do solo, no entanto, observou-se uma dessorção praticamente nula em solos ácidos.

O herbicida amicarbazone, teve sua adsorção e dessorção influenciada pela porcentagem de matéria orgânica presentes no solo. Em relação ao pH, os resultados foram contraditórios em relação a adsorção e dessorção, pois o produto não sofre dissociação, sendo a solubilidade em água mais importante que o fator pH do solo.

REFERÊNCIAS

AICHELE, T.M.; PENNER, D. Adsorption, Desorption, and Degradation of Imidazolinones in Soil. **Weed Technology**. Vol. 19, Issue 1, pg(s) 154- 159.2005.

CHE,M. et al. Effect of pH on Sorption and Desorption of Imazaquin and Imazethapyr on Clays and Humic Acid. **Journal of Environmental Quality**. Vol. 21 No. 4, p. 698-703. 1992.

ALONSO, D.G. et al. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, n.4, p.3096-3101, 2011.

BONFLEUR,E.J. et. al. Organomineral Interactions and Herbicide Sorption in Brazilian Tropical and Subtropical Oxisols under No-Tillage.Journal Agriculture **Food Chemical**. V.64(20), pp 3925–3934.2016.

BROSNAN, J.T. et al. Pre and post emergence annual bluegrass control with indaziflam. **Weed Technology**, v.26, n.1, p.48-53, 2012

CHRISTOFFOLETI, P.J; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO S.J.P.; NICOLAI M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2009, 72p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamento de solos, 4, Rio de Janeiro, 1994. Anais... Rio de Janeiro, **EMBRAPA - CNPS**, 1995. 157p.

GANNON, T.W.; JEFFRIES, M.J. e AHMED, K.A. Effect of Soil Texture and pH on Amicarbazone Persistence. **International Turfgrass Society Research Journal**. Vol. 13 No. 1, p. 698-701. 2017.

KAAPRO, J.; HALL, J. Indaziflam - a new herbicide for pre-emergent control of weeds in turf, forestry, industrial vegetation and ornamentals. **Weed Sci. Res.**, Special Issue, v. 18, p. 267-270, 2012. (Número Especial).

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

MENDES K. F. et. al. A proposal to standardize herbicide sorption coefficients in Brazilian tropical soils compared to temperate soils. **Journal of Food, Agriculture & Environment**. V..12 (3&4): 424-433. 2014.

PERRY, D.H. Annual Bluegrass (*Poa annua* L.) **Control and Turfgrass Response to Amicarbazone**. A dissertation submitted to the Graduate Faculty of Auburn University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Auburn, Alabama August 6, 2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. Métodos de Controle de Plantas Daninhas. In: SILVA, Antonio Alberto da; SILVA, José Francisco da. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**. Viçosa: Ufv, 2013. Cap. 2. p. 70-72.

SEBASTIAN, D.J. et. al. Influence of soil properties and soil moisture on the efficacy of indaziflam and flumioxazin on *Kochia scoparia* L. **Pest Manag Sci**. V.73(2):444-451. 2016.

SWARCEWICZ¹ M. K. and GREGORCZYK A. Atrazine degradation in soil: effects of adjuvants and a comparison of three mathematical models. **Pest Management Science**. V. 69 (12), p.1346–1350. 2013

TOLEDO, R.E.B. et al. Dinamic (amicarbazone) - novo herbicida seletivo para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24, 2004, São Pedro. **Anais**. São Pedro: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2004. p.451.

TOMPKINS, J. Pesticide fact sheet: indaziflam. United States, **Environmental Protection Agency**. Disponível em: http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-10.pdf. Acesso em: 20 junho 2015.

WEBER, B.J. et. al. A proposal to standardize soil/solution herbicide distribution coefficients. **Weed Science**, V.48:75–88. 2000.

WEBER, B. J.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. **Chemosphere**, V. 55, p. 157-166, 2004.

Capítulo 3. INTERCEPTAÇÃO, ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HERBICIDAS RESIDUAIS EM PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

Na produção moderna de cana-de-açúcar, após a colheita dos canaviais é possível observar na superfície do solo uma quantidade de palha que pode ser superior a 10 t ha^{-1} . Essa alta quantidade de palha pode afetar o desempenho de herbicidas aplicados na condição de pré-emergência, os quais podem ser interceptados e/ou retidos pela palha, sendo que essa retenção pode permanecer igual mesmo após as chuvas subsequentes. Dessa forma, as propriedades físico-químicas de um herbicida, podem ser usadas para prever sua dinâmica de sorção e interceptação em palha de cana-de-açúcar. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a interceptação, adsorção e dessorção de indaziflam, imazapic e amicarbazone em palha de cana-de-açúcar. Um estudo típico de equilíbrio em lotes foi conduzido para determinar adsorção e dessorção em diferentes concentrações dos herbicidas. A palha de cana-de-açúcar ($0,27 \text{ g}$) foi combinada com três concentrações dos herbicidas ($0,125$, $0,5$ e 1 ppm) mais $0,24 \text{ KBq}$ de indaziflam, $0,26 \text{ KBq}$ imazapic ou $0,20 \text{ KBq}$ de amicarbazone radio marcado. A adsorção de indaziflam, imazapic e amicarbazone foi avaliada 24, 48 e 120 horas, respectivamente, após o contato da palha de cana-de-açúcar. O herbicida e a palha de cana-de-açúcar foram deixados em equilíbrio durante esses diferentes períodos de tempo, depois centrifugados e 1 mL de sobrenadante foi transferido para um frasco de cintilação seguido da adição de 10 mL de cocktail de cintilação. As concentrações de herbicidas no sobrenadante foram determinadas por espectroscopia de cintilação líquida (LSS) e por diferença, utilizada para determinar a adsorção. Para a dessorção, a solução de herbicida foi removida dos tubos de ensaio e substituída por 8 mL de solução de CaCl_2 $0,02 \text{ M}$ uma ou várias vezes dependendo do herbicida. A adsorção de indaziflam foi superior a 80% em todas as concentrações, enquanto que a adsorção imazapic foi inferior a 7% em todas as concentrações. A adsorção de amicarbazone foi inferior a 20% em todas as concentrações. A dessorção de indaziflam foi de 30%, 28,5% e 27,5% a $0,125$, $0,5$ e 1 ppm , respectivamente, após 5 dias. A dessorção máxima para amicarbazone foi observada a 1 ppm com 11%. A dessorção para imazapic não foi determinada devido à baixa adsorção inicial. Em um segundo experimento, a interceptação de herbicidas pela palha de cana-de-açúcar foi determinada através de chuvas simuladas em várias quantidades de precipitação (3, 6, 12 e 24 mm). A palha de cana-de-açúcar foi espalhada de forma uniforme sobre uma tela de aço inoxidável e, em seguida, a tela foi colocada sobre recipientes de vidro. As placas foram usadas para capturar soluções de herbicidas durante eventos simulados de chuva. As quantidades de palha utilizadas foram de 5 t ha^{-1} e 10 t ha^{-1} . Para o indaziflam, após um período de sete dias após a aplicação dos herbicidas sobre a palha de cana-de-açúcar, simulou-se uma precipitação de 24 mm resultando na remoção de apenas 25% do herbicida adsorvido. Dessa forma, as características dos herbicidas, como a solubilidade em água e K_{ow} , podem ser utilizadas para determinar a dificuldade de remoção dos herbicidas em palha de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Sorção; Imazapic; Indaziflam; Seca; Chuva

ABSTRACT

Modern sugarcane production can result in sugarcane residues exceeding 10 mt ha⁻¹ following harvest. These high residue levels can impact herbicide performance by physically intercepting the herbicide and potentially retaining it even with subsequent rainfall. An herbicide's chemical properties can be used to predict how it will sorb to residue. The objective of this research was to evaluate indaziflam, imazapic, and amicarbazone interception, adsorption, and desorption by sugarcane residue. A typical batch-equilibrium study was conducted to determine adsorption and desorption across a range of herbicide concentrations. Sugarcane residue (0.27 gm) was combined with a range of herbicide concentrations (0.125, 0.5, and 1 ppm) plus 0.24 KBq indaziflam, 0.26 KBq imazapic, or 0.20 KBq amicarbazone. Indaziflam, imazapic, and amicarbazone adsorption were evaluated 24, 48 and 120 hours respectively, after contact with sugarcane residue. Herbicide and sugarcane residue were allowed to equilibrate for various time periods, then centrifuged, and 1ml of supernatant was transferred to a scintillation vial followed by the addition of 10 mL of scintillation cocktail. Herbicide concentrations in the supernatant were determined by liquid scintillation spectroscopy (LSS) and by difference used to determine adsorption. For desorption, the herbicide solution was removed from test tubes and replaced with 8 ml of 0.02 M CaCl₂ solution once or multiple times depending on the herbicide. Indaziflam adsorption was greater than 80% at all concentrations, while imazapic adsorption was less than 7 % at all concentrations. Amicarbazone adsorption was less than 20% across all concentrations. Indaziflam desorption was 30%, 28.5% and 27.5% at 0.125, 0.5 and 1 ppm respectively, after 5 days. The maximum desorption for amicarbazone was observed at 1 ppm with 11%. The desorption for imazapic was not determined due to low adsorption. In a second experiment herbicide interception by sugarcane residue and rainoff using simulated rainfall was determined at several rainfall amounts (3, 6, 12 and 24 mm). Dried sugarcane residues were spread evenly on top of a stainless steel screen, and then the screen was placed on top of a Pyrex® pan. Pans were used to capture herbicide solutions during simulated rainfall events. Residue amounts were 5 mt ha⁻¹ and 10 mt ha⁻¹. For indaziflam, allowing the herbicide to interact with sugarcane residue for seven days and using a 24 mm rainfall event resulted in removal of only 25% of the adsorbed herbicide. Herbicide characteristics, such as water solubility and K_{ow}, could be used to determine how difficult it will be to remove herbicides from crop residues.

Keywords: Sorption; Imazapic; Indaziflam; Drought; Rain

1 INTRODUÇÃO

Aspectos inerentes ao sistema produtivo podem interferir na eficácia e/ou posicionamento de herbicidas aplicados em culturas de interesse agrônomo, logo a palha depositada na superfície do solo influencia na dinâmica dos principais herbicidas utilizados na cultura da cana de açúcar, afetando de maneira significativa a sua eficácia no controle de plantas daninhas (HERNANDEZ et al., 2001), pois a

água da chuva passa a se tornar a principal responsável pelo transporte do herbicida até a superfície do solo alvo de ação de herbicidas pré-emergentes (MACIEL; VELINI, 2005; SIMONI et al., 2006).

Nessas condições, para que a barreira imposta pela palha não afete a eficácia de um herbicida é necessário que ele apresente algumas características específicas tais como: não sofrer fotodegradação (sendo preferencialmente degradado por microrganismos), não ser lipofílico (produtos com baixo Kow) e apresentar alta solubilidade em água (CHRISTOFOLETTI et al., 2009).

Por conseguinte, herbicidas pré-emergentes com baixo Kow posicionados sobre palha, tornam-se fracamente adsorvidos às matérias lipofílicas, resultando em uma ligação fraca com esse material e possibilitando uma fácil remobilização para o solo quando se iniciarem as chuvas (CHRISTOFOLETTI et al., 2009).

Além dessas questões, a quantidade de chuva que ocorre após a aplicação do herbicida é fundamental para a transposição desses produtos da palha até o solo, onde irão exercer a sua função no controle de plantas daninhas, pois segundo Cavenaghi et al. (2007) é necessário uma chuva de no mínimo 20 mm para que ocorra mobilidade do herbicida através da palha de cana de açúcar.

Outro aspecto importante, é o período de permanência de um produto sobre a palha de cana-de-açúcar até que ocorram as primeiras chuvas, pois quanto maior a permanência do herbicida na palha mais suscetível ele estará a degradações e conseqüentemente menor será a sua biodisponibilidade no controle de plantas daninhas (CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013).

Esse período de permanência do herbicida sobre a palha exerce grande influência no controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, uma vez que a aplicação desses produtos em épocas secas tornou-se uma prática recorrente nos canaviais, já que se trata de um período de menor atividade dentro das usinas (CORREIA; KRONKA, 2010). Nesse sentido, a aplicação de herbicidas na época seca, otimiza os tratos culturais da cultura de cana-de-açúcar na época úmida, que abrange importantes etapas do sistema produtivo canavieiro como: colheita, plantio, reforma de canaviais entre outras (SILVA; MONQUERO, 2013).

Nas aplicações de herbicidas em épocas secas na cultura da cana-de-açúcar o produto permanece por um longo período sobre a palha até que ocorram as primeiras chuvas. Nesse sentido, se a adsorção em palha for muito alta, é possível

que o herbicida não seja transportado em uma quantidade suficiente para a solução do solo, culminando em controle ineficaz de plantas daninhas (TOLEDO et al., 2012; ROSSI et al., 2013). Além dos aspectos relativos à adsorção, também deve se observar a dessorção dos herbicidas da palha, pois um produto pode apresentar alta adsorção, no entanto se houver remobilização da palha para a solução do solo ele pode promover um controle eficaz das plantas daninhas.

Sendo assim, a palha de cana-de-açúcar presente na superfície do solo pode afetar a dinâmica dos herbicidas pré-emergentes, por representar uma barreira física e consequentemente prover a interceptação e/ou adsorção desses produtos. Logo, se fazem necessárias pesquisas que demonstrem a adsorção e/ou interceptação de herbicidas aplicados sobre palha de cana-de-açúcar e sua remobilização e/ou recuperação. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi determinar a interceptação, adsorção e dessorção dos herbicidas amicarbazone, imazapic e indaziflam em palha de cana-de-açúcar.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local de Realização

Os trabalhos foram realizado no laboratório (WeedLab, mais especificamente do Radleb) pertencente ao Department of Bioagricultural Sciences & Pest Management da Colorado State University – College of Agricultural Sciences, USA- Estado do Colorado, Fort Collins – CO.

2.2 Coleta e Recepção do Palha de Cana-de-Açúcar

Em ambos os experiemtos, a palha utilizada foi oriunda dos estados norte americanos da Louisiana e Florida. A palha de cana-de-açúcar foi retirada de um canavial de área experimental, logo após a colheita e antes da aplicação de herbicidas, evitando dessa forma a sua decomposição no campo e a contaminação por herbicidas, o que poderia interferir nos resultados. Posteriormente, essa palha foi seca em casa de vegetação, com monitoramento diário em relação a sua unidade.

As características de qualidade da palha de cana-de-açúcar foram analisadas no Soil, Water and Plant Testing Laboratory, pertecente ao Department of Bioagricultural Sciences & Pest Management da Colorado State University – College of Agricultural Sciences, USA- Estado do Colorado, Fort Collins – CO (Tabela 1).

Tabela 1. Qualidade da Palha de Cana-de-Açúcar

Material	Silica (mg/kg)	Lignina (%)
Cana-de-Açúcar	15.5	0.2

*Analisado no Soil, Water and Plant Testing Laboratory

2.3 Experimento de Sorção e Desorção de Herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar

Após serem recebidas no WeedLab a palha passou por tratamento prévio antes da instalação do experimento, foi picada de forma manual com auxílio de tesouras, objetivando diminuir sua superfície de contato e consequentemente facilitar sua manipulação nas unidades experimentais (Figura 1).

Figura 1: Palha de Cana-de-Açúcar utilizada no experimento

A quantificação da adsorção de herbicida em palha de cana-de-açúcar foi estudada usando ^{14}C -indaziflam, imazapic e amicarbazone através de técnicas de equilíbrio de batch, mediante a mistura de um peso uniforme de palha seca com várias concentrações de herbicidas e agitação das misturas durante 24 horas.

Para a análise da adsorção, adicionou 0.27g de palha de cana-de-açúcar em tubos para centrifugação, tubos estes de plástico com tampas plásticas com capacidade de 18ml para os herbicidas amicarbazone e imazapic (devido a alta solubilidade) e tubos de vidro com tampas de poliestireno para o herbicida indaziflam, devido ao seu alto K_{ow} , e consequentemente alta afinidade aos lipídios, foi constatado que a utilização de qualquer material plástico na execução do experimento poderia comprometer os resultados finais das amostras.

Na sequência, a cada um dos tubos foi adicionada 8 ml de soluções de herbicidas preparados com água destilada, CaCl_2 0,02 M, herbicida padrão com alta

grau de pureza (97,5% para amicarbazone, 98,5% para indaziflam e 96,5% para imazapic), as concentrações finais dos herbicidas utilizadas no experimento foram de 0,125; 0,50 e 1,00 PPM. Após esse procedimento foi adicionado os herbicidas radiomarcados com ^{14}C (amicarbazone, indaziflam e imazapic), de forma individual em cada um dos tubos, independente da concentração de herbicida frio (0,125; 0,50 e 1,00 PPM) utilizada no experimento, a quantidade de herbicida radioativo utilizada foi a mesma. Para cada amostra também foi realizada uma análise de amostra em branco, objetivado aferir a quantidade de herbicida radiotivo que foi realmente adicionado nas amostras. A quantidade de radiação adicionada a cada uma das unidades experimentais em detrimento do herbicida utilizado pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Quantidade de Radiação Aplicada nas Unidades Experimentais

Herbicida	Quantidade de Radiação (KBq)
Imazapic	0,26
Indaziflam	0,24
Amicarbazone	0,20

Os tubos na sequência foram colocados em uma mesa de agitação, de forma que a tampa do tubo sempre permanecesse no sentido horizontal. Os tubos ficaram sobre agitação durante um período de 24 horas, tempo suficiente para se estabelecer a homogenização entre a palha de cana-de-acucar; solução de herbicida frio e o herbicida radiomarcado. Trascorrido esse período de 24 horas, os tubos foram centrifugados a 1500 rpm durante 15 minutos: na sequência, foram coletados 1 ml de solução dos tubos, utilizando para tal uma pipeta eletrônica com ponteira de plástico descartável (para os herbicidas imazapic e amicarbazone), e para o herbicida indaziflam foi utilizado uma seringa de vidro com ponteira de metal. Essa diferença nos materiais foi adotada em detrimento da alta solubilidade dos herbicidas amicarbazone e imazapic e do caráter altamente lipofílico do herbicida indaziflam.

Esse 1ml de solução retirado das unidades experimentais foram adicionados a vials de vidro com capacidade de 20ml: a esses vials foram adicionados 10ml scintillation cocktail (Ultima Gold LLT [6013371]). Os vials foram então agitados e a

quantidade de radiação presente nas amostras em DPM foram aferidas usando o liquid scintillation spectroscopy (LSS) [Packard Tri-Carb model 2500 TR].

Para a análise da dessorção, os 7ml de solução restantes no tubo após a análise da adsorção foram descartados. Para os herbicidas amicarbazone e imazapic, foi efetuada a lavagem da palha com água de HPLC e para o herbicida indaziflam foi realizada a lavagem com a solução de 0,125 PPM: para todos os herbicidas foi realizada a análise de DPM (radiação medida em desintegrações por minuto) dessas soluções, as quais apresentaram valores insignificantes. Na sequência, foram adicionados 8 ml de solução 0.02 M CaCl_2 : 0.5 mM HgCl_2 .

O material foi então levado novamente para mesa de agitação por um período de 24 horas, transcorridos esse período de tempo da solução foi retirada. novamente uma amostra de 1ml à qual foi colocada em vials de vidro com capacidade de 20ml: a esses vials foram adicionados 10ml scintillation cocktail (Ultima Gold LLT [6013371]). Os vials foram então agitados e a quantidade de radiação presente nas amostras em DPM foram aferidas usando o liquid scintillation spectroscopy (LSS) [Packard Tri-Carb model 2500 TR].

Esse procedimento foi repetido por 4 dias para o herbicida indaziflam, realizado apenas um dia para o herbicida amicarbazone e não foi realizado nenhum dia para o herbicida imazapic. Essa variação na quantidade total de dias para análise de dessorção, ocorreu em detrimento da quantidade de radiação analisada para cada herbicida, ou seja, a medida que o total de herbicida radiomarcado foi sendo aferido e/ou quando a quantidade aferida passou a ser muito baixa interrompeu-se a análise de dessorção. Na Figura 2 é possível observar o esquema visual de todas as etapas do experimento.

Figura 2: Esquema visual da análise experimental.

A quantidade total de herbicida adsorvida à palha foi calculada subtraindo do total de DPM adicionada nas amostras, valor presente nas amostras de branco, pelo total de DPM presente na solução. Após a quantificação do valor de radiação em DPM nas amostras, esse valor foi transformado em porcentagem. Para a desorção a cada análise aferiu-se a quantidade total de DPM desorvida da palha e ao final de todos os dias de coleta, quantificou-se o montante total em DPM e converteu-se esse valor em porcentagem em relação ao total de radiação inicialmente aplicada. Esse cálculo foi realizado de forma individual para cada herbicida e concentração.

2.4 Experimento de Interceptação de Herbicidas Residuais pela Palha de Cana-De-Açúcar

O experimento avaliou a interceptação de herbicidas aplicados sobre palha de cana-de-açúcar e a recuperação sequencial dos produtos posicionado sobre a palha mediante a chuvas simuladas de diferentes intensidades.

Para realização do experimento utilizaram-se recipientes de vidro com 150 x 150 x 50 mm para coletar herbicidas e a chuvas simuladas. As caixas de malha de aço inoxidável de 150 x 150 x 50 mm com aberturas de 6,35 mm foram colocadas sobre as placas de vidro para manter a palha (Figuras 3 e 4).

Figura 3: Unidades Experimentais Recipientes de Vidro e Caixas de Malha Inoxidável I

Quantidades equivalentes a 5 e 10 t.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar seca foram posicionadas sobre as caixas de metal e na sequência essas caixas foram alocadas sobre as panelas de vidro (Figura 2).

Figura 4: Palha de cana-de-açúcar posicionadas sobre as caixas de metal

Cada combinação de recipiente de vidro e caixa de metal, foi considerada uma unidade experimental. Uma caixa de metal vazia (sem nenhuma quantidade de palha) foi posicionada sobre uma recipiente de vidro, esse conjunto foi considerado uma unidade de controle, a qual foi utilizada para determinar a quantidade total de herbicida aplicado em cada unidade experimental.

O delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado com 3 repetições, o experimento foi organizado em esquema fatorial do tipo 2 x 4 x 3, sendo duas quantidades de palha de cana-de-açúcar (5 e 10 ton.ha⁻¹); quatro simulações de chuva (3; 6; 12 e 24 mm de chuva) e três períodos de espera após a aplicação dos tratamentos de herbicidas, que foram constituídos dos momentos que ocorreram as simulações de chuva (0, 1 e 7 dias as amostras ficaram armazenadas em temperatura ambiente dentro da casa-de-vegetação), além da unidade controle

que foram constituídas da aplicação dos herbicidas sem a presença de palha e sem simulação de chuva, a qual teve o objetivo de quantificar o total de herbicida aplicado. Esse fatorial foi utilizado de forma isolada para cada um dos herbicidas (imazaic e indaziflam)

Os herbicidas, indaziflam e imazapic foram aplicados nas doses de 102 g ha^{-1} e 105 g ha^{-1} , respectivamente. Os herbicidas foram aplicados de forma isolada, ou seja, um único produto sobre cada unidade experimental, usando para tal uma câmara de aplicação de pesquisa do tipo trilha da Geração III (DeVries Manufacturing Corp, Hollandale, MN), equipado com um bico de pulverização do tipo leque plano, TeeJet 8002 EVS (TeeJet Spraying Systems Co., Wheaton, IL) calibrado para fornecer 187 L ha^{-1} a 172 kPa (25 lb-in^{-2}), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Aplicação dos Tratamentos de Herbicidas

Imediatamente após a aplicação dos herbicidas, sem a simulação de chuva, em todas as quantidades de palha, as placas com herbicida foram lavadas com metanol para HPLC para aplicações de imazapic e com acetonitrila para aplicações de indaziflam. O volume do metanol e da acetonitrila utilizados para lavar as placas foram registrados para cada herbicida, realizando a quantificação em cada amostra, dessa forma, determinou-se a quantidade total de herbicida coletada no recipiente de vidro sem a ocorrência de chuva (quantidade total de herbicida aplicado e total de herbicida dentro do recipiente de vidro em detrimento das diferentes quantidades de palha) (Figura 6).

Figura 6: Lavagem dos Recipientes de Vidro

Uma alíquota desse volume foi coletada da mistura herbicida / metanol ou herbicida/acetonitrila e armazenada a 0 graus Celsius para análise. A palha de cana-de-açúcar, que receberam as aplicações de imazapic e indaziflam e constituíram os períodos de espera sem chuva de 1 dia e 7 dias, imediatamente após a aplicação dos herbicidas, foram armazenadas no laboratório a uma temperatura variando de 25 a 28 graus Celsius até o momento da simulação de precipitação. As unidades experimentais foram então submetidas às chuvas acumuladas simuladas de 3, 6, 12 e 24 mm no ponto de tempo apropriado. Para as unidades experimentais que constituíram o período de espera de 0 dias sem chuva após a aplicação dos tratamentos, a simulação da precipitação ocorreu logo após a aplicação dos herbicidas. A simulação de precipitação foi realizada usando uma câmara de aplicação de pesquisa da Geração III, previamente descrito com um sistema automatizado que permite uma pressão constante de 172 kPa (25 lb-in-2) com um bico de pulverização do tipo leque plano TeeJet 8004 EVS que fornece 1 mm de precipitação por 1 minuto a 0,45 m / s (Figura 7).

Figura 7: Simulação de Chuva nas Unidades Experimentais

A solução que passou através da palha de cana-de-açúcar foi coletada e pesada nas três panelas (três repetições), após a aplicação de cada quantidade de precipitação, coletou-se uma amostra por combinação panela/ quantidade de palha (Figura 8). O experimento inteiro foi então repetido mais uma vez. As alíquotas das soluções de precipitação foram coletadas e armazenadas a 0 graus Celsius para análise pelos métodos HPLC / MS/MS.

Figura 8: Coleta da Solução Herbicida e Água, após a Simulação das Chuvas

Uma alíquota de 1 mL foi retirada de todas as amostras e filtradas usando filtros de seringa com membrana de 0,24 μm . A solução oriunda da filtragem foi então posicionada em vials de HPLC (Figura 9).

Figura 9: Filtragem e Preparo das Amostras

Para o herbicida indaziflam foi necessário realizar uma dissolução prévia, as amostras oriundas da simulação de chuva foram dissolvidas em acetonitrila na proporção de 80% de solução original com herbicida e 20% de acetonitrila devido ao caráter altamente lipofílico desse herbicida. Após o preparo das amostras, elas foram levadas para análises de HPLC/MS/MS (Figura 10).

Figura 10: Leitura das Amostras

2.5 Métodos Para Detecção De Herbicidas em HPLC-MS / MS

2.5.1 Indaziflam

A análise foi efetuada através de solução padrão de 1 μg de indaziflam/ml de metanol, o MS estava em modo positivo com um MRM otimizado para 302,1 > 158,1 e ajustado para 100 ms^{-1} de tempo de espera com uma pré-polarização Q1 de -15,0V, uma energia de colisão de -18,0V e uma pré-polarização Q3 de -29V. As amostras foram cromatografadas numa coluna de bifenilo Phenomenex kinetex de 2,6 x 6,5 mm mantida a 40. O solvente A consistia em uma solução de água com 0,1% de ácido fórmico e o solvente B em uma solução de acetonitrila com 0,1% de

ácido fórmico. O solvente foi isocrático com 35% de A e 65% de B. O fluxo foi ajustado a 0,4 mL / min e cada amostra foi analisada como 1 µl de volumes de injeção (Figura 11 e Figura 12).

Figura 11: HPLC-MS/MS com injeção de 1 ng indaziflam (1 uL injeção com 1 ug/mL solução de metanol)

Figura 12: Curva de calibração de Indaziflam ($R^2 = 0.9995$)

2.5.2 Imazapic

A análise foi efetuada através de solução padrão de 1 µg de imazapic/ml de metanol, o sistema MS estava em modo positivo com um MRM otimizado para 276,0> 231,1 e ajustado para 100 ms de tempo de espera com uma pré-polarização Q1 de -19,0V, uma energia de colisão de -21,0V e um pré-desvio Q3 de - 25V. As

amostras foram submetidas à cromatografia numa coluna Phenomenex kinetex 2,6 μm F5 de 100x4,6 mm mantida a 40 ° C. O solvente A consistia em uma solução de água com 0,1% de ácido fórmico e o solvente B era uma solução de acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico. O fluxo foi ajustado a 0,4 mL / min e cada amostra foi analisada como 1 μL de volumes de injeção (Figuras 13 e 14).

Figura 13: HPLC-MS/MS com injeção de 1 ng imazapic (1 μL injeção com 1 $\mu\text{g/mL}$ solução de metanol). Método Adaptado de (Demoliner et al. 2010).

Figura 14: Curva de calibração de Indaziflam ($R^2=0.9997$)

2.6 Análise estatística

Os dados de adsorção e de dessorção, obtidos para cada um dos herbicidas foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e as médias foram comparadas por meio do teste de Tukey, utilizando-se o programa estatístico computacional ASSISTAT. Quando significativos, foram analisados com o emprego de regressões não lineares, com o auxílio do programa computacional SIGMAPLOT. A análise dos dados foi feita individualmente para cada herbicida. O experimento foi analisado através de uma interação fatorial do tipo 3 x 3, sendo que o primeiro fator foi constituído pelos herbicidas e o segundo pelas doses.

Tabela 3. Esquema utilizado para análise da adsorção de imazapic, amicarbazone e indaziflam em palha de cana-de-acucar.

Fator de Variação	GL
Herbicida (A)	2
Dose (B)	2
Interação (A x B)	4
Tratamentos	8
Resíduo	24
Total	35

As análises relativas ao experimento de interceptação de herbicidas pela palha foi realizada em esquema fatorial do tipo 5 x 3, sendo que cinco representou as quantidades de chuva e três os tempos de espera para ocorrência das precipitações. Essa fatorial foi adotado de forma isolada para cada quantidade de palha (5 e 10 ton.ha⁻¹) e herbicida (indaziflam e imazapic). Os obtidos para cada um dos herbicidas foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e as médias foram comparadas por meio do teste de Tukey, utilizando-se o programa estatístico computacional ASSISTAT. Quando significativos, foram analisados com o emprego de regressões não lineares, com o auxílio do programa computacional SIGMAPLOT. A análise dos dados foi feita individualmente para cada herbicida.

Tabela 4. Esquema utilizado para análise de interceptação de imazapic e indaziflam em palha de cana-de-açúcar.

Fator de Variação	GL
Herbicida (A)	4
Dose (B)	2
Interação (A x B)	8
Tratamentos	14
Resíduo	42
Total	59

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção e Dessorção de Herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar

Os herbicidas (imazapic, indaziflam e amicarbazone), apresentaram comportamento diferente em relação à adsorção em palha, conforme apresentado na Figura 15. O herbicida indaziflam apresentou os maiores valores de adsorção, nas três doses utilizadas no experimento (0,125; 0,50 e 1 PPM), sendo que a adsorção foi superior a 80% em todas as doses, demonstrando que esse produto apresenta uma alta tendência a ficar adsorvido à palha de cana-de-açúcar. Em relação ao herbicida imazapic, a adsorção em palha, foi considerada baixa, com valores inferiores a 8% independentemente da dose de herbicida. Já para o herbicida amicarbazone os valores de adsorção em palha foram de 16, 17,4 e 17,6%, para as doses de 0,25; 0,50 e 1 PPM respectivamente, sendo que esse herbicida apresentou uma adsorção intermediária.

Figura 15: Adsorção de Diferentes Concentrações de herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar

O herbicida indaziflam apresentou a maior desorção entre os herbicidas, como valores superiores a 25% para todas as três doses utilizadas no experimento (0,125; 0,50 e 1 PPM), conforme apresentado na Figura 16, ressalta-se que esses resultados são inerentes ao somatório dos quatro dias de análise. Já para o herbicida amicarbazone, apenas um dia foi necessário para que ocorresse uma expressiva desorção, ou seja, a continuidade da desorção por mais dias, além do primeiro não apresentaria resultados significativamente diferentes, pois já no primeiro dia de análise obteve-se uma desorção superior a 10% em todas as doses analisadas, restando uma quantidade de herbicida adsorvido à palha inferior a 8% em todas as doses. Para o herbicida imazapic, não foi realizada a análise de desorção, pois os valores de adsorção em palha de cana-de-açúcar foram considerados baixos (inferiores a 8% em todas as doses), e dessa forma concluímos que os resultados inerentes à desorção não iriam impactar nas conclusões relativas à dinâmica desse produto no sistema de produção de cana-de-açúcar.

Figura 16: Dessorção de Diferentes Concentrações de herbicidas em Palha de Cana-de-Açúcar

Esse comportamento de indaziflam em relação à adsorção em palha de cana-de-açúcar era esperado, pois esse produto apresenta um alto valor de K_{ow} (2,80) e uma baixa solubilidade em água (2,2 em pH 7,0-9,0), essas características físico-químicas, remetem a esse herbicida uma baixa mobilidade em resíduos vegetais, como por exemplo a palha de cana-de-açúcar, em virtude da sua alta afinidade à compostos lipofílicos (TOMPKINS, 2015). Esse comportamento justifica os altos valores de adsorção obtidos no presente experimento, todos superiores a 85%, independentemente da dose analisada, logo quando o indaziflam é aplicado sobre palha de cana-de-açúcar, ele apresenta uma alta adsorção a esse material.

Um detalhe relevante em relação aos resultados é que para o experimento de adsorção, utilizamos soluções do herbicida preparadas com o produto técnico, ou seja, que não continha em sua formulação os produtos inertes, dessa forma podemos indicar que o ingrediente ativo do indaziflam apresenta alto potencial de adsorção, entretanto a formulação comercial pode apresentar uma dinâmica em palha de cana-de-açúcar um pouco diferente em relação aos outros componentes presentes na formulação comercial.

Outros aspecto é que uma análise da dinâmica do indaziflam em canaviais, apenas focada na adsorção em palha, poderia levar a um diagnóstico tendencioso

em relação a esse herbicida, pois em um primeiro momento poderia se considerar que esse produto ficaria altamente adsorvido a palha, resultando em baixo transporte para o solo, onde exerceria sua ação, reduzindo de maneira expressiva a quantidade de indaziflam presente em solução do solo e/ou biodisponível para a absorção de plantas daninhas, fato que poderia afetar negativamente o controle dessas plantas.

Dessa forma, devemos analisar também a dessorção do indaziflam, os resultados obtidos nesse experimento nos mostram que esse herbicida apresentou dessorção contínua, no entanto devemos considerar que durante toda a realização do experimento havia água em grande quantidade nas unidades experimentais. Dessa forma, se existe água em grande quantidade e de forma homogênea no sistema, ocorre uma dessorção contínua do indaziflam adsorvido inicialmente na palha para a solução.

Estabelecendo uma analogia entre as unidades experimentais (associação herbicida e palha de cana-de-açúcar, nos tubos de centrifugação) com a realidade de aplicação em campo, temos que nas aplicações de indaziflam em áreas agrícolas sobre palha de cana-de-açúcar se o sistema apresentar alta umidade e/ou água de forma homogênea e contínua, irá ocorrer a dessorção do herbicida de forma gradual da palha para a solução do solo, logo sempre existirá herbicida em solução do solo biodisponível para o controle de plantas daninhas.

Essa situação foi comprovada por Guerra et al. (2015), ao avaliar a eficácia de controle do herbicida indaziflam, quando aplicado sobre 10 ton.ha⁻¹ de palha objetivando o controle das plantas daninhas *I. triloba* e *E. heterophylla*, os autores concluíram que em aplicações desse herbicida sobre a palha é necessária uma chuva de 20 mm seguidas de precipitação diária para promover a remobilização desse produto para o solo, promovendo um controle atenuado das plantas daninhas. Esses resultados, reforçam os dados obtidos nesse experimento, nos quais observamos uma alta adsorção de indaziflam em palha de cana-de-açúcar somado a uma contínua dessorção na presença de umidade, direcionando que as aplicações de indaziflam devem ocorrer em épocas chuvosas.

Essa informação é relevante, pois as aplicações de herbicidas em cana-de-açúcar apresentam uma série de especificidades, tais como presença de palha (em diferentes quantidades) e épocas de aplicação (seca, semi-úmida e úmida) (SILVA e MONQUERO, 2013). Dessa forma, a análise dos resultados obtidos em relação à

adsorção/dessorção, nos permitem realizar algumas considerações. A primeira é que talvez aplicações efetuadas em épocas de alta resitração hídrica podem prejudicar a eficácia do indaziflam quando aplicado sobre a palha de cana-de-açúcar, pois poderia ocorrer uma alta adsorção do produto em palha, e a ausência de água no sistema poderia culminar numa baixa dessorção do produto da palha para solução do solo.

Outro aspecto que deve ser considerado é que a adsorção não apresentou diferença significativa no que concerne às diferentes doses estudadas nesse experimento, dessa forma um possível aumento da dose aplicada em campo visando uma compensação de aplicações sobre palha, não necessariamente irá resultar em maior biodisponibilidade do produto em solução do solo e culminar em aumento da eficácia de controle sobre plantas daninhas.

Essas informações são relevantes, pois o herbicida indaziflam foi recentemente posicionado no mercado brasileiro para o sistema de cana-de-açúcar e informações inerentes ao seu comportamento nesse sistema produtivo ainda são escassas. Dessa forma, mesmo com a alta afinidade e lipofilicidade (alto valor de K_{ow}), verifica-se que o indaziflam pode ser utilizado na cultura da cana-de-açúcar em áreas que apresentam palha na superfície do solo, desde que haja água de forma contínua no sistema, pois embora tenha sido observado uma adsorção superior a 80% em todas as doses (sem diferença significativa em relação a adsorção nas diferentes doses analisadas), verificou-se uma dessorção contínua.

O herbicida imazapic não apresentou alta adsorção em palha de cana-de-açúcar, esse comportamento pode ser justificado pela sua alta solubilidade em água (2.200 mg L^{-1} a 25°C) e consequentemente baixa afinidade lipofílica (K_{ow} de 0,16 a $\text{pH}=5,0$; K_{ow} de 0,01 em $\text{pH}=7,0$ e K_{ow} de 0,002 a $\text{pH}=9,0$) (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). Dessa forma, dos três herbicidas analisados nesse experimento, o imazapic apresentou a menor adsorção em palha: os valores obtidos foram inferiores a 8% independentemente da dose utilizada do produto (0,125; 0,50 e 1,00 PPM). Esse valor pode ser considerado inexpressivo, ao ponto que não foi realizada análises de dessorção para esse produto, pela dificuldade de se quantificar essa remobilização da palha para a solução do solo.

Essa menor afinade lipofílica e menor retenção em palha de cana-de-açúcar, possibilita que a dose de imazapic inicialmente posicionada sobre palha de cana-de-açúcar, seja praticamente transportada em sua totalidade para solução do solo onde

irá exercer sua ação como herbicida pré-emergente, dessa forma em termos práticos se não existe restrições hídricas no sistema produtivo após a aplicação desse herbicida (condições semelhantes às das unidades experimentais nas quais permaneceram sobre alta quantidade de água durante toda condução do experimento), o transporte do herbicida da palha até o solo será praticamente de 100% e as perdas inerentes a adsorção o do imazapic em palha de cana-de-açúcar podem ser consideradas praticamente inexpressivas.

Esses resultados indicam que esse produto pode ser posicionado de maneira adequada em épocas de restrição hídrica, pois as perdas relativas à adsorção são baixas, no entanto salienta-se que outros estudos relativos à degradação do imazapic aplicado sobre palha de cana-de-açúcar e na sequência submetido a períodos sem ocorrência de chuva devem ser conduzidos para certificar que esse produto não forma uma ligação de alta estabilidade com a palha e/ou sofre degradações por outras vias.

Entretanto, ressalta-se que esse comportamento do imazapic observado na presente pesquisa, condiz com o seu atual posicionamento em campo na cultura da cana-de-açúcar, que vem ocorrendo em épocas secas, devido a sua alta solubilidade em água e consequente menor adsorção em palha. Os resultados obtidos por Cavenagui et al. (2006), corroboram com esse posicionamento, pois os autores ressaltam que o herbicida imazapic é facilmente removido da palha de cana-de-açúcar, pois a recuperação desse herbicida ocorreu a partir de lâminas de água de 2,5 mm e valores de chuva de 10 a 20 mm que foram importantes para lixiviação do herbicida retido na palha. Mesmo após intervalos de tempo de 90 dias entre a aplicação e as primeiras chuvas, o herbicida imazapic lixiviou 55 % do total aplicado. Reforçando os resultados obtidos no presente experimento, onde o imazapic apresentou baixa adsorção na palha, o que possibilita que ele seja removido a partir de chuvas de baixa intensidade ou mesmo após longos períodos de seca.

Resultados semelhantes também foram obtidos por Da Silva et.al (2017), que avaliando a sorção e dessorção de imazapic e rimsulfuron em Downy brome (*Bromus tectorum*), medusahead (*Taeniatherum caput-medusae*) e ventenata (*Ventenata dubia*), através da metodologia de equilíbrio com herbicidas rádio marcados, verificaram uma baixa adsorção de imazapic nos resíduos vegetais secos dessas três gramíneas anuais de inverno, tanto para o herbicida imazapic quanto para o rimsulfuron. Esses resultados, corroboram com a presente pesquisa e os

autores salientam que estes foram obtidos em virtude da alta solubilidade dos produtos.

Para o herbicida amicarbazone, os dados obtidos permitem classificar a sua adsorção como intermediária quando comparada com o indaziflam (que apresentou a maior adsorção em palha de cana-de-açúcar) e imazapic (que apresentou a menor adsorção). Entretanto, ressalta-se que a dessorção de amicarbazone foi considerada muito rápida, pois no primeiro dia de análise de dessorção observou-se uma remobilização quase integral da quantidade de herbicida que permaneceu na palha de cana-de-açúcar.

Esse comportamento indica que o amicarbazone não apresenta alta adsorção em palha (em média 17%, independentemente da dose aplicada), sendo que esse comportamento foi verificado em situações em que ocorreu o fornecimento de água de forma contínua nas unidades experimentais. Em situações de campo, essa dinâmica seria análoga às aplicações de herbicidas, em que na sequência o conjunto palha e herbicida fossem submetidos à grandes quantidades de chuva e de forma contínua após a aplicação do produto.

Outro resultado relevante obtido nesse experimento, foi a dessorção do amicarbazone, pois em apenas um dia análise de dessorção verificou-se uma alta recuperação do produto adsorvido a palha, com valores iguais a 10,1%; 10,7 % e 11%, para as doses 0,125, 0,50 e 1,00 PPM respectivamente. Nesse sentido, a quantidade máxima de herbicida que permaneceu retida na palha foi de 7,3% na dose de 0,50 PPM, um valor que pode ser considerado inexpressivo e não impacta na dinâmica desse produto em sistemas de cana-de-açúcar.

Esses dados indicam que a aplicação sobre palha de cana-de-açúcar do amicarbazone resulta em uma baixa retenção em palha, e esses valores adsorvidos são recuperados de forma praticamente integral, no entanto, essa situação está condicionada ao posicionamento do produto em épocas chuvosas ou com suprimento contínuo de água. Dessa forma, pode-se considerar que as perdas inerentes à sorção podem ser consideradas inexpressivas para esse produto.

Destaca-se que esse comportamento condiz com as características físico-químicas do amicarbazone, o qual apresenta alta solubilidade em água (4600 mg/L na faixa de pH 4-9) e baixo Kow (1,23 em pH =7,0), aspectos que contribuem para a recorrente aplicação desse produto sobre palha de cana-de-açúcar em épocas com

restrição hídrica visando o controle de plantas daninhas dicotiledoneas de difícil controle (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005).

Dessa forma, os dados obtidos nessa pesquisa, reforçam os resultados de Carbonari et al (2009), os quais verificaram grande mobilidade desse produto em aplicações no solo e sobre a palha de cana-de-açúcar, pois mesmo em aplicações com maior restrição hídrica foram observados, a presença desse produto em todas as camadas do solo. Demonstrando que mesmo no posicionamento sobre palha de cana-de-açúcar e com demora para ocorrência de chuvas esse herbicida é facilmente recuperado, demonstrando uma tendência de ser facilmente transportado da palha para o solo onde exercerá sua ação como herbicida pré-emergente.

3.2 Intercepção de Herbicidas Residuais em Palha de Cana-de-Açúcar

Em relação à aplicação do herbicida indaziflam sobre 5 ton.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, a primeira consideração a ser feita é que a quantidade de herbicida interceptada pela palha pode ser considerada alta (superior a 80%). Esse fato pode ser justificado pela significativa cobertura da palha sobre o recipiente de vidro, a qual culminou em uma alta superfície de contato, resultando em uma maior intercepção do herbicida pela palha (Figura 17). Para o herbicida indaziflam a interação fatorial entre quantidade de precipitação e época de chuva, foi significativa, sendo que a medida que aumentamos a quantidade de precipitação associado a menores tempos de espera para a simulação de chuvas obtivemos uma maior recuperação do herbicida inicialmente aplicado. Sendo que a maior porcentagem de recuperação foi obtida com 0 horas de espera para que ocorresse uma chuva de 24mm, essa combinação resultou uma recuperação do herbicida superior a 60%.

Figura 17: Interceptação em 5 ton.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar do herbicida indaziflam.

Em contraposição, o tempo de espera de sete dias para ocorrência de uma chuva de 3 mm culminou em uma recuperação do herbicida indaziflam praticamente insignificante, muito próxima do valor encontrado diretamente no recipiente de vidro sem a ocorrência de chuvas e com 0 dias de espera, após a aplicação dos tratamentos, ambos inferiores a 20% (Figura 17). Outra observação relevante mediante a análise das Figuras 13, é que a quantidade de recuperação do herbicida nos tempos de espera de 24 horas e 7 dias não apresentaram diferenças significativas, dessa forma, quando as unidades experimentais não receberam chuvas imediatamente após a aplicação do herbicida, isso afetou de maneira significativa a recuperação dos herbicidas, nessa situação em nenhuma quantidade de chuva simulada obteve-se uma recuperação superior a 40%. Destaca-se que para todos os tempos de espera (0 e 24 horas e sete dias), os maiores valores de recuperação foram obtidos com a simulação de chuva de 24 mm.

Em relação à aplicação do herbicida indaziflam sobre a maior quantidade de palha (10 ton.ha⁻¹) sem nenhuma simulação de chuva, a recuperação no recipiente de vidro foi extremamente baixa, próxima a 0%, a quantidade de palha presente no suporte de metal resultou em uma alta cobertura da palha de cana-de-açúcar, densa e homogênea (recobrimento de quase 100% da panela), culminando em uma alta interceptação de indaziflam (Figura 18). Na interação fatorial entre quantidade de

precipitação e o tempo de espera da chuva, podemos observar que o aumento proporcional da quantidade de chuva resultou em maior recuperação do herbicida.

Figura 18: Interceptação em 10 ton.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar do herbicida indaziflam.

Para aplicações de indaziflam sobre 10 ton.ha⁻¹, a maior recuperação do herbicida, valores superiores a 60%, ocorreu quando na sequência da aplicação houve a simulação de uma chuva de 24 mm (Figura 18). Em relação aos períodos de 0, 24 horas e 7 dias de espera para ocorrência de chuvas após a aplicação do indaziflam observou-se diferença significativa entre os tratamentos, quanto maior a demora para que as unidades experimentais recebessem chuva, menor foi a recuperação do herbicida posicionado sobre a palha, dessa forma o período de sete dias sem chuva resultou em menor recuperação do herbicida. Nas simulações de chuva que ocorreram 24 horas e sete dias após a aplicação do herbicida, as recuperações foram muito baixas, independentemente da quantidade de chuva simulada, as porcentagens ficaram inferiores a 20%.

Para o imazapic, a quantidade de herbicida que foi interceptada pela palha de cana-de-açúcar nas aplicações que ocorreram sobre 5 ton.ha⁻¹, foi considerada alta, próxima a 80%, conforme apresentado na Figura 19, demonstrando que a

deposição de palha sobre a estrutura metálica resultou em uma considerável cobertura da panela, representando uma barreira física para o transporte desse herbicida. Na aplicação de imazapic sobre 5 ton.ha⁻¹ observou-se um aumento gradativo da recuperação do herbicida interceptado pela palha. à medida que houve aumento da quantidade de chuva simulada, esse comportamento foi observado em todo experimento, independentemente do tempo de espera entre a aplicação do herbicida e a simulação de chuva (0 e 24 horas e sete dias).

Figura 19: Interceptação em 5 ton.ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar do herbicida imazapic.

Em relação ao período de espera, notou-se que quando correu a aplicação de imazapic e na sequência houve a simulação de chuva, a recuperação do herbicida foi maior, nessa situação uma simulação de chuva de apenas 6 mm foi necessária para proporcionar uma recuperação de herbicida superior a 80%, já para a chuva de 24 mm observou-se uma recuperação próxima a 100%. Comparativamente os períodos de espera de 24 horas e sete dias não apresentaram diferença significativa entre si: a dinâmica do imazapic sobre palha de cana-de-açúcar nesses períodos de espera foram iguais. Destaca-se que para 24 horas e sete dias as simulações de chuvas inerentes às quantidades de 12 mm e 24 mm, resultaram em recuperações próximas a 60%. Para todos os períodos de espera 0 e 24 horas e sete dias, a maior

porcentagem de recuperação foi observada mediante a simulação de chuva de 24 mm.

Para a aplicação de imazapic sobre a quantidade de 10 ton.ha^{-1} , a interceptação do herbicida foi considerada muito alta, dessa forma a deposição de palha no suporte metálico resultou em uma expressiva interceptação do herbicida, diminuído de maneira expressiva a quantidade de produto encontrada na panela. Na Figura 20, é possível observar que esse valor foi próximo a 0%. Para todos os períodos de espera (0 e 24 horas e sete dias), também se observou um aumento gradativo do herbicida recuperado dentro do recipiente de vidro, à medida que a quantidade de chuva simulada se tornou maior, uma maior porcentagem de recuperação foi observada mediante a simulação de chuva de 24 mm, sendo que esta ocorreu imediatamente após a aplicação do herbicida. Outro ponto de destaque, é que quando as simulações de chuva ocorreram logo após aplicação de imazapic, as quantidades de chuva de 6 e 12 mm proporcionaram uma recuperação do herbicida próximos a 60%.

Figura 20: Interceptação em 10 ton.ha^{-1} de palha de cana-de-açúcar do herbicida imazapic.

Já para os períodos de espera de 24 horas e sete dias para que ocorressem as chuvas, não se observou diferença significativa, dessa forma a maior recuperação ocorreu com chuvas logo após a aplicação de imazapic. Em relação às simulações

de chuva que ocorreram após 24 horas e sete dias, notou-se uma recuperação superior a 40% a partir de chuvas de 12 mm, na simulação de chuva de 3 mm a recuperação foi inferior a 20% (Figura 20).

Em relação aos dois herbicidas aplicados, imazapic e indaziflam, o primeiro com alta solubilidade em água e consequentemente baixo K_{ow} , e o segundo com baixa solubilidade em água e alto K_{ow} , mesmo com características-físico-químicas extremamente distintas, ambos apresentaram um comportamento em relação à dinâmica em palha de cana-de-açúcar muito semelhante nas aplicações sobre palha, sem que ocorresse simulação de chuva. Nessas situações, observou-se uma intercepção pela palha muito alta e semelhante para ambos os herbicidas, sendo que a recuperação observada no recipiente de vidro foi próxima a 20% para a quantidade de palha de 5 ton.ha^{-1} e próxima a 0% para a quantidade de 10 ton.ha^{-1} , isso para ambos os herbicidas. Esse comportamento ocorreu, pois a palha representou uma barreira física para aplicação desses herbicidas pré-emergentes e consequentemente, não possibilitou que esses produtos atingissem o solo de forma direta (HERNANDEZ et al., 2001).

Esses resultados reforçam que em aplicações de herbicidas pré-emergentes sobre palha de cana-de-açúcar a água (seja oriunda da chuva ou de irrigação) torna-se essencial para promover o transporte do herbicida da palha ao solo, indicando que a aplicação de herbicida sobre a palha sem ocorrência de chuvas em quantidade suficientes, afetam o transporte desses produtos até o solo resultando em um controle ineficaz de plantas daninhas. (MACIEL; VELINI, 2005; SIMONI et al., 2006).

Outro ponto relevante em detrimento do transporte de herbicidas em palha de cana-de-açúcar, é que esses produtos apresentam um transporte diferente em função do tempo de espera e quantidade chuva. Em outras palavras, em condições de campo se um herbicida pré-emergente é posicionado sobre palha de cana-de-açúcar e não ocorrem chuvas em quantidades suficientes, o transporte até o solo pode ser pífio ou considerado insignificante, resultando em ineficácia no controle de plantas daninhas, no entanto, isso vai depender das características físico-químicas dos herbicidas e do tempo de espera para que se iniciem as chuvas após aplicação dos tratamentos (CAVENAGHI et al., 2007; TOFOLI et al., 2009; TOLEDO et al., 2009; ROSSI et al., 2013).

A análise dos dados inerentes ao herbicida indaziflam nos indica que a palha pode interferir de maneira significativa no seu transporte até o solo, pois independentemente da quantidade de palha presente no suporte (5 e 10 ton.ha⁻¹), a recuperação do herbicida não ultrapassou 70%, em simulações de chuva de 24mm. O período de espera após a aplicação desse herbicida impactou de maneira significativa na dinâmica de indaziflam aplicado sobre palha, quando as simulações de chuva ocorreram logo após a aplicação do herbicida, observou-se uma maior recuperação quando comparado com os períodos de espera de 24 horas e sete dias. A quantidade chuva e de palha também impactou na recuperação do indaziflam, menores quantidades do primeiro fator associados com maiores quantidades do segundo dificultaram a recuperação desse produto.

Esse comportamento era esperado em detrimento das características físico-químicas do indaziflam que apresenta maior afinidade à materiais lipofílicos do que por água, fato que favorece a retenção e ou interceptação desse herbicida em palha de cana-de-açúcar, assim como sua maior dificuldade em ser transportado para dentro do recipiente de vidro mediante a simulação de pequenas quantidades de chuva. O principal fator que justifica essa dinâmica é o alto Kow desse produto

Em termos práticos, o indaziflam deve ser recomendando em situações em que não ocorram um longo período de espera entre a aplicação do herbicida e a ocorrência de chuvas, e estas devem ocorrer em maiores precipitações, caso contrário o transporte desse produto da palha até o solo não sera efetuado em quantidades suficientes para promover o controle de plantas daninhas de forma eficaz.

Essa influência da planta na interceptação, foi comprovada por Kessler et al. (2015), aplicando os herbicidas tebuthiuron e imazapic sobre Downy brome (*Bromus tectorum* L.), os autores verificaram que a quantidade de resíduo dessa planta afeta a interceptação desses herbicidas e concluíram que assim como nesse experimento, o aumento da quantidade resíduo dessa planta daninha aumenta a interceptação de herbicidas. Sendo que para cada aumento de 50 g m⁻² de palha posicionada na superfície do solo, houve um aumento de 7% na quantidade de herbicida interceptado, significando que 75% do herbicida aplicado foi interceptado por 360 g m⁻² de serapilheira. Um evento de precipitação simulado de 5 mm, 7 dias após a aplicação dos tratamentos, removeu uma quantidade significativa de herbicida. Os autores concluem que em locais onde ocorrem a presença de resíduos vegetais de

Downy brome, deve ser efetuada a chuva e/ou precipitação de forma antecipada, objetivado maior mobilidade do herbicida da palha para o solo onde exercerá sua ação como herbicida.

Dessa forma, associando os resultados relativos à sorção e interceptação, notamos uma alta afinidade desse produto pela palha de cana-de-açúcar. Somado a esse fato foi observado que após a aplicação do indaziflam, os períodos sem ocorrência de chuva de 24 horas e sete dias, dificultaram a recuperação desse herbicida, situação que corrobora com o teste de adsorção na mesa de agitação, no qual em apenas 6 horas de agitação foram suficientes para promover o equilíbrio de sorção entre esse produto e a palha. Essa situação nos revela que quanto maior for o tempo de interação entre o indaziflam e a palha de cana-de-açúcar, sem o contato com a água, mais estável será adsorção de indaziflam na palha e consequentemente maior será a dificuldade de promover a recuperação desse herbicida, mesmo mediante a simulação de chuvas mais intensas, devido ao alto equilíbrio desse sistema (palha-herbicida), essa dificuldade de recuperação do herbicida mediante a chuva torna-se ainda maior mediante a quantidade de palha presente na superfície do solo. Esse fato pode ser comprovado com os dados obtidos nesse experimento, onde observou-se uma recuperação inferior a 20% em aplicações sobre 10 ton.ha^{-1} de palha e com simulação de chuva de 24mm após sete dias da aplicação do indaziflam .

Levando em consideração os períodos de aplicação de herbicidas pré-emergentes na cultura da cana-de-açúcar, um posicionamento mais seguro de indaziflam seria em épocas chuvosas, pois reduziria a possibilidade de uma alta adsorção e/ou interceptação desse produto pela palha de cana-de-açúcar de forma muito estável, o que dificultaria a recuperação desse produto no início das chuvas. Além disso, na época chuvosa, as incidências de precipitações são maiores, o que aumentaria a probabilidade de ocorrência de chuvas em períodos mais próximos da aplicação do produto e em quantidades suficientes para promover o transporte do herbicida da palha até o solo onde ele irá exercer sua ação herbicida.

Em contraposição, aplicações em épocas secas devem ser evitadas, pois podem culminar em uma alta adsorção do herbicida na palha ao ponto que quando iniciarem as chuvas, mesmo mediante a altas precipitações, não seja possível promover uma recuperação do indaziflam de forma que ele não seja transportado

em quantidades adequadas e conseqüentemente não se torne biodisponível de forma adequada para promover o controle de plantas daninhas de forma eficaz.

Em relação ao herbicida imazapic, esse produto apresentou baixa interceptação e adsorção na palha e foi facilmente transportado da palha até o solo, não havendo a necessidade de precipitações de chuvas de alta intensidade para promover a mobilidade do produto. Esse comportamento é resultante das características físico-químicas do imazapic que apresenta alta solubilidade e baixo K_{ow} , com esse comportamento também foi possível observar uma recuperação próxima a 50% de imazapic, mesmo quando ele foi posicionado em 5 ton.ha^{-1} de palha, demonstrando que esse produto possivelmente pode ser aplicado em campo, e na sequência, esperar por períodos maiores sem a ocorrência de chuva, pois terá uma boa proporção de herbicida transportada para o solo onde irá exercer sua ação herbicida.

Com esses resultados podemos ver que a palha de cana-de-açúcar não apresentou uma expressiva barreira física para dinâmica do herbicida imazapic, pois ele não é altamente adsorvido a esse material e sua recuperação em palha de cana-de-açúcar ocorre de forma fácil, com baixa precipitações, independentemente da quantidade de palha que ele foi posicionado.

Outro aspecto que deve ser considerado é a questão que a precipitação de 6mm proporcionou uma boa recuperação do herbicida interceptado pela palha, isso significa que mesmo com chuva de baixa intensidade, que às vezes podem não ser suficientes para estimular a germinação de uma grande fluxo de plantas daninhas, o herbicida é transportado para o solo, fato que pode afetar a sua eficácia de controle de plantas daninhas, pois começa a iniciar fenômenos de transporte e transformação, reduzindo a quantidade de herbicida presente na solução do solo biodisponível para o controle de plantas daninhas.

Diante dessa situação, usualmente o imazapic é aplicado em épocas de restrição hídrica, em virtude da fácil recuperação do imazapic, inicialmente posicionado em palha. Essa situação foi comprovada por Cavenaghi et al. (2006), os quais avaliando a dinâmica do herbicida imazapic aplicado sobre palhada de cana-de-açúcar, em função da quantidade de chuva simulada e período de espera para que ocorressem as chuvas. Os autores utilizaram a metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência e observaram interceptações de : 0; 65; 83; 97; 100; 100 e 100% para 0; 1; 2,5; 5; 10; 15 e 20 t/ha de palha, respectivamente, sendo

praticamente nula a transposição do herbicida para quantidades de palha a partir de 5 t/ha. Resultados que corroboram com os dados obtidos no presente estudo, nos quais constatou-se a necessidade de chuvas para que ocorra a transposição do herbicida da palha para o solo. Nesse estudo mencionado, também foi verificado que o aumento gradativo da quantidade de palha resulta em diminuição do produto lixiviado da palhada para o solo. Em relação ao tempo de espera para ocorrência de chuva, verificou-se uma lixiviação de 90; 84 e 72% do total de imazapic aplicado para 5; 10 e 20 t/ha de palha, respectivamente, mediante uma simulação de chuva de 50 mm, demonstrando que maiores tempo de espera reduzem gradativamente a lixiviação desse herbicida no solo.

Clark et al. (2017), utilizando a mesma metodologia, obtiveram resultados semelhantes para aplicações em palha de gramíneas anuais. Os autores realizaram um experimento em laboratório para determinar primeiro a proporção de rimsulfuron e imazapic interceptados por downy brome (*Bromus tectorum* L.), ventenata (*Ventenata dubia*) e medusahead (*Taeniatherum caput-medusae*) e segundo avaliar a eficiência de chuvas simuladas para remover os herbicidas interceptados pelos resíduos. Os resíduos foram colocados em cestos de arame sobre recipientes de vidro e pulverizados com um pulverizador de via de pesquisa Generation III (DeVries). Rimsulfuron e imazapic foram aplicados nas taxas de campo recomendadas e foram simuladas chuvas de 3 mm, 6 mm e 12 mm. Os resultados mostraram que entre 65% e 82% do rimsulfuron e imazapic foram interceptados entre os tipos de resíduos. Os efeitos da precipitação pluviométrica sobre a recuperação de imazapic e rimsulfuron mostraram que um evento inicial de precipitação imediatamente após a aplicação do herbicida resultou em 100% de recuperação do rimsulfuron e imazapic, no entanto, 24 horas após a aplicação dos tratamentos apenas 60% para ambos rimsulfuron e imazapic na maior quantidade de precipitação (12mm) foi recuperada. Esta pesquisa mostra os impactos de resíduos na interceptação de herbicidas e a quantidade de herbicida removida pela chuva. Imazapic e rimsulfuron foram mais difíceis de serem recuperados do resíduo, quando houve um período de interação de 24 horas antes da chuva.

Ressalta-se que diferentemente da cana-de-açúcar os resíduos de gramíneas anuais apresentam menor superfície de contato, fato que resultou em menores quantidades de chuva para promover a recuperação dos herbicidas e por isso a

pequena diferença na recuperação dos herbicidas interceptados pela palha em função das chuvas simuladas.

Os resultados obtidos por Carbonari et al. (2016), também corroboram com os dados obtidos para imazapic nesse experimento, os autores estudando a dinâmica do herbicida sulfentrazone em palha de cana-de-açúcar, simulando condições de época seca, realizaram dois experimentos avaliando a quantidade de palha de cana-de-açúcar (5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹) e o tempo de chuva (1, 30 e 60 dias após a aplicação do herbicida) na interceptação de sulfentrazone. Os volumes de chuva simulados foram: 2,5, 5, 10, 20, 35, 50 e 100 mm. Um volume de precipitação de 20 mm foi simulado aos 7 e 14 dias após o primeiro evento simulado. A água foi coletada após cada simulação de chuva. A concentração de sulfentrazone foi medida por cromatografia líquida e espectrometria de massa. Os 20 mm iniciais de chuva liberaram a quantidade máxima de sulfentrazone da palha de cana-de-açúcar. A quantidade de palha de cana-de-açúcar afetou a quantidade de sulfentrazone recuperada. A quantidade de sulfentrazone recuperada da palha foi significativamente reduzida pelo maior tempo de espera para ocorrência das chuvas. Desta forma, os autores concluem que em períodos de baixa precipitação deve-se aumentar a dose recomendada do herbicida sulfentrazone quando a aplicação for efetuada sobre palha de cana-de-açúcar para que não ocorra comprometimento na eficácia de controle de plantas daninhas.

Dessa forma, confrontando os dados levantados da literatura concluímos que a quantidade de palha presente na superfície do solo, bem como o tempo de espera entre a aplicação dos herbicidas e ocorrência de chuvas determinates na mobilidade desses produtos no ambiente e consequentemente na sua biodisponibilidade em solução no solo para o controle de plantas daninhas. Dessa forma, deve-se associar as características físico-químicas dos herbicidas com a quantidade de chuva necessária para que ocorra a recuperação dos produtos e sempre que possível deve se reduzir o tempo de espera entre as aplicações e ocorrência de chuvas.

4 CONCLUSÃO

Em relação à adsorção constatou-se que a solubilidade dos produtos impacta de maneira significativa em sua sorção, sendo que herbicidas de maior solubilidade apresentam menor adsorção (imazapic e amicarbazone) do que herbicidas com baixa solubilidade (indaziflam). Em relação aos herbicidas imazapic e amicarbazone,

ambos apresentaram baixa adsorção. O indaziflam apresentou alta adsorção e constante dessorção com água presente no sistema.

Em relação à interceptação, conclui-se que para ambos os herbicidas, indaziflam e imazapic, são necessárias chuvas para promover a mobilidade do herbicida da palha até o solo. Para imazapic, a quantidade de palha e os dias sem chuva após a aplicação dos tratamentos afetaram a recuperação desse produto, no entanto, mesmo após 7 dias e com precipitações consideradas baixas, foi possível recuperar uma significativa quantidade desse herbicida. Em relação ao indaziflam, maiores quantidades de palha e tempo de espera sem ocorrência de chuva afetaram a recuperação desse produto, sendo que nessas situações são necessárias maiores quantidades de chuva para promover a recuperação desse herbicida.

REFERÊNCIAS

CARBONARI, C. A. ; GOMES, G. L. G. C. ; TRINDADE, M. L. B. ; SILVA, J.R. M. ; VELINI, E. D. . Dynamics of Sulfentrazone Applied to Sugarcane Crop Residues. **Weed Science**, v. 64, p. 201-206, 2016.

CARBONARI, C.A. Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. **Doutorado em Agronomia (Protecao de Plantas)**. 2009.

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

CAVENAGHI, A. L.; VELINI, Edivaldo D ; MEDEIROS, D. ; DEGASPARI, N. . Dinâmica do herbicida imazapic aplicado sobre palha de cana-de-açúcar. In: XXV Congresso Brasileiro da Ciências da plantas daninhas, 2006, Brasília. **Anais do XXV Congresso Brasileiro da Ciências da plantas daninhas**. Brasília: Embrapa/UNB, 2006. v. 1.

CHRISTOFFOLETI, P.J; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO S.J.P.; NICOLAI M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2009, 72p.

CLARK, S. L. ; SILVA, P. V. ; SEBASTIAN, D. ; NISSEN, S. J. . Rimsulfuron and Imazapic Interception and Sorption by Downy Brome, Medusahead, and Ventenata Residue. In: **70th Meeting WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE**, 2017, Coeur d Alene - ID. 70th Meeting WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE, 2017

CORREIA, N.M.; KRONKA JR., B. Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca. **Planta Daninha**, v.28, n.esp, p. 1143-1152, 2010.

DEMOLINER A, CALDAS SS, COSTA FP, GONÇALVES FF, CLEMENTIN RM, MILANI MR, PRIMEL EG. Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 21:1424-1433.2010.

GUERRA, N. et al. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 33, n. 3, p. 535-542, 2015.

HERNANDEZ, D. D.; ALVES, P. L. C. A.; MARTINS, J. V. F. Influência do resíduo de colheita de cana-de-açúcar sem queima sobre a eficiência dos herbicidas imazapic + pendimethalin. **Planta Daninha**, v. 19, p. 419-426, 2001.

Kessler, K. C., S. J. Nissen, P. J. Meiman and K. G. Beck. 2015. Litter reduction by prescribed burning can extend downy brome control. **Rangeland Ecology & Management**, 68(4): 367-374.

MACIEL, C.D.C.; VELINI, E.D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.471-481, 2005.

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**, v. 24, n. 4, p. 769-778, 2006.

SILVA, P. V.; MONQUERO, P. A. . Influência da palha no controle químico de plantas daninhas no sistema de cana crua. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, p. 94-103, 2013

SILVA, P. V.; CLARK, S. L. ; SEBASTIAN, D. J. ; NISSEN, S. J. . Indaziflam and Imazapic Interception and Sorption by Downy Brome (*Bromus tectorum*), Medusahead (*Taeniatherum caput-medusae*), and Ventenata (*Ventenata dubia*) Thatch. In: **Annual Meeting WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA (WSSA)**, 2017, Tucson - Arizona. WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA Fifty-Seventh Meeting, 2017.

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

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p

TOFOLI, G.R.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009.

TOLEDO, R.E.B.; PERIM, L.; NEGRISOLI, E.; CORRÊA, M.R.; CARBONARI, C.A.; ROSSI, C.V.S.; VELINI, E.D. 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-MG, v. 27, n. 2, p. 319-326, 2009

TOLEDO, R. E. B.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; CORREA, M.R. ; PERIM, L. ; ROCHA, M.G. ; MARCHIROI, L.F.S. . Transposição e Interceptação do Herbicida Front pela palha da cana-de-açúcar. **In: XXVIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas.**, 2012, Campo Grande, MS. Anais do XXVIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 2012. v. 1. p. 637.

TOMPKINS, J. Pesticide fact sheet: indaziflam. United States, **Environmental Protection Agency**. Disponível em:
http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_26-Jul-10.pdf. Acesso em: 20 junho 2015.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: 1992. p. 44-64.

5 CONCLUSÃO GERAL

Em relação à lixiviação do herbicida amicarbazone, os períodos de seca atuaram na diminuição da lixiviação desse herbicida. A palha também reduziu a lixiviação desse herbicida quando associada a maiores períodos sem ocorrência de chuvas. Na lixiviação de tebuthiuron, a permanência do produto sobre a palha de cana-de-açúcar durante 30 DAT tornou a lixiviação desse herbicida menor. Em relação aos herbicidas imazapic e sulfentrazone, para o imazapic notou-se que o período de seca diminuiu a lixiviação desse produto e a palha também interferiu na sua dinâmica, para o herbicida sulfentrazone a palha afetou a sua lixiviação.

Para o herbicida indaziflam, observou-se inexpressivas diferenças em relação aos valores de coeficientes de adsorção, em virtude do rápido equilíbrio entre herbicida e solo, no entanto nota-se uma influência da matéria orgânica nesse processo, onde solos com maiores porcentagens de matéria orgânica resultaram em maiores coeficientes de adsorção. Na dessorção, houve diferença dos coeficientes em relação aos diferentes solos, observando valores de K_d relativamente baixos e esse processo foi influenciado de forma mais expressiva pela matéria orgânica. No herbicida imazapic obteve-se baixos valores de K_d e a adsorção foi influenciada de maneira significativa pelo pH do solo e pela porcentagem de matéria orgânica. O herbicida amicarbazone teve sua adsorção e dessorção influenciada pela porcentagem de matéria orgânica presentes no solo.

Em relação à adsorção constatou-se que a solubilidade dos produtos impacta de maneira significativa em sua sorção, sendo herbicidas de maior solubilidade apresentam menor adsorção (imazapic e amicarbazone) do que herbicidas com baixa solubilidade (indaziflam). Em relação aos herbicidas imazapic e amicarbazone, ambos apresentaram baixa adsorção. O indaziflam apresentou alta adsorção e constante dessorção com água presente no sistema.

Em relação a interceptação, conclui-se que para ambos os herbicidas, indaziflam e imazapic, são necessárias chuvas para promover a mobilidade do herbicida da palha até o solo. Para indaziflam, maiores quantidades de palha e tempo de espera sem ocorrência de chuva afetaram a recuperação desse produto, sendo que nessas situações são necessárias maiores quantidades de chuva para promover a recuperação desse herbicida. Já para o herbicida imazapic, em virtude

de sua maior solubilidade, observou-se maior recuperação do herbicida inicialmente interceptado pela palha.