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

**Perdas de hexazinona e diuron por escoamento superficial em
sistema de cana crua**

Lucas Rafael Lommez Vaz

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2016**

Lucas Rafael Lommez Vaz
Engenheiro Agrícola e Ambiental

**Perdas de hexazinona e diuron por escoamento superficial em sistema de cana
crua**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientadora:
Profa. Dra. **JUSSARA BORGES REGITANO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

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

Vaz, Lucas Rafael Lommez

Perdas de hexazinona e diuron por escoamento superficial em sistema de cana crua /
Lucas Rafael Lommez Vaz. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018
de 2011. - - Piracicaba, 2016.

72 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Herbicida 2. Cana-de-açúcar 3. Transporte horizontal 4. Mobilidade 5. Simulador
de chuva I. Título

CDD 633.61
V393p

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

À minha família, meu motor e mais garantido porto seguro, em especial, Viviane, Helenice, Aninha e Luciana Lommez; Marcelo Drumond e Diogo Arruda,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à minha família, no que se inclui o Pai Celestial, Deus, pela dádiva da vida e da busca diária pelo engrandecimento intelectual, moral e espiritual. Ainda neste núcleo, às mulheres fortes e empoderadas que estão comigo desde o nascimento até o presente, e com certeza comigo estarão para a eternidade, minha mãe, Viviane Lommez, minhas irmãs Ana Cecília e Luciana Lommez e minha avó Helenice Lommez, por tudo que hoje sou. A Marcelo Drumond, por tamanha solicitude e proteção para comigo. A Diogo Arruda, companheiro, pelo constante incentivo, apoio e doçura. Meus amados sobrinhos Antônio e Bia, por me devolverem a leveza da vida com simples sorrisos. Todos vocês, responsáveis por me manter de pé a cada dia.

A todos os outros familiares que com muita união, cumplicidade e bom humor, tornaram esta missão menos árdua.

À Professora Doutora Jussara Borges Regitano, por ter aceitado, com braços muito abertos, me receber nesta instituição e por todos os ensinamentos pacientemente repassados a mim sob sua orientação.

Ao Doutor Robson Barizon, pela imensurável atenção durante toda a execução deste projeto, seja nos momentos de elaboração, atividades de laboratório, de escritório ou de campo, não hesitando, inclusive em colocar a mão na massa.

Ao Doutor Manoel Dornelas de Souza por ceder os equipamentos e ensinar a operá-los.

A toda equipe da EMBRAPA Meio Ambiente, pelo auxílio e solicitude em resolver as mais variadas demandas, sem jamais me deixar desamparado. Agradeço, inclusive, ao time de estagiários e bolsistas que, mesmo não sendo suas funções, nunca me recusaram auxílio (inclusive de campo) quando precisei e por tornar os dias nesta

instituição tão mais divertidos e agradáveis. São eles: Juliana Picoli, Luiz Guilherme de Souza, Victor Grannier, Keryman Ramos, Patrícia Portanova, Joaquim de Miranda, Vitor Carretero, Vitor Dias, Fernanda Salvático, Fernanda Correa, Rafael Correa, Priscila Grützmacher. Na EMBRAPA também agradeço imensamente à Milvia Franco por me receber com tanta doçura e boas conversas.

Aos meus “irmãozinhos” e grandes amigos Letícia Pierri, Adijailton de Souza, Altina Lacerda, Juliana Costa e Everthon Figueredo pelo convívio diário, descontração e apoio no decorrer do projeto. Somam-se a eles, Eloá Moura e Alexys Boim, nas agradáveis e divertidas rodas de conversas, seja dentro (no cafezinho de cada dia) e fora do ambiente universitário.

Aos amigos das repúblicas, tanto de Piracicaba, quanto de Campinas, pelo harmonioso convívio e ajuda mútua nos momentos precisos. Em destaque, Lucas Allan Almeida, Arnaldo de Lima e Guilherme Ramos que com suas inteligências e bom humor, deram leveza às rotinas pesadas na fase de campo do projeto.

Ao G7, que mesmo de longe, somos amigos que se fazem presentes.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao programa de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas por esta oportunidade.

Finalmente, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste projeto, os meus mais sinceros agradecimentos.

EPÍGRAFE

"Não são as respostas que movem o mundo,
são as perguntas".

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1 A cultura da cana-de-açúcar	23
2.2 Pesticidas na canavicultura	27
2.2.1 Diuron.....	29
2.2.2 Hexazinona	30
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 Tratamentos e Delineamento	33
3.2 Área.....	34
3.3 Herbicidas	36
3.4 Simulador de chuva.....	36
3.5 Palha	38
3.6 Umidade do solo	38
3.7 Preparo de parcelas	39
3.8 Análises de Laboratório.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Escoamento e Sedimentos.....	43
4.2 Hexazinona	46
4.3 Diuron.....	52
5 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....	61

APÊNDICES 69

RESUMO

Perdas de hexazinona e diuron por escoamento superficial em sistema de cana crua

A canavieira é de extrema importância para o Brasil e para o mundo. O aumento da produção de cana-de-açúcar reflete em maior uso de herbicidas, como o diuron e a hexazinona. A adoção do sistema de cana crua, em que a palha permanece sobre o solo após colheita mecanizada, implica em alteração na dinâmica ambiental destes herbicidas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as perdas de diuron e hexazinona por escoamento superficial em sistemas de cana crua. O experimento constou de sistema fatorial $3 \times 2 \times 2$ (12 tratamentos) com delineamento em blocos casualizados e 4 repetições, totalizando 48 parcelas. Os fatores foram: 3 níveis de palha (0, 50% e 100% da dose = 14 t ha^{-1}); 2 níveis de umidade de solo (10 e 18% v/v) e 2 momentos de chuva (0 e 3 dias após aplicação dos produtos). Sobre as parcelas de 1 m^2 , foi utilizado um simulador de chuvas ajustado para evento com intensidade de 80 mm h^{-1} durante uma hora e meia, resultando num volume total precipitado de 120 mm. Um produto comercial contendo diuron e hexazinona foi aplicado na dose de 3 kg ha^{-1} e calda de 700 L ha^{-1} , conforme recomendações do fabricante. As quantidades de água e sedimentos escoadas foram registradas e as concentrações dos herbicidas analisadas em solução por UPLC. Os resultados foram submetidos à ANOVA e, em caso de interação, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). A quantidade de diuron e hexazinona nos sedimentos foi estimada fazendo uso dos dados de sorção da literatura. A presença de palha sobre o solo reduziu as perdas de água, sedimentos e diuron, mas não teve efeitos sobre as perdas de hexazinona. Em outras palavras, a cobertura morta não reduz as perdas de moléculas muito solúveis, como a hexazinona. As maiores perdas de diuron e hexazinona foram observadas em solução, mesmo no tratamento controle (sem palha), uma vez que a palha reduz a massa de sedimentos desprendida. No entanto, não houve diferença nas perdas entre os dois níveis de palha (50 e 100%), sugerindo que 7 t ha^{-1} são suficientes para atenuar as perdas de água, sedimentos e diuron. Maiores teores de água no solo (18 versus 10% v/v) implicaram em maiores perdas dos herbicidas por escoamento superficial. Já o momento da chuva não afetou as perdas dos herbicidas, indicando que 3 dias não foram suficientes para a dissipação ou maior sorção dessas moléculas.

Palavras-chave: Herbicida; Cana-de-açúcar; Transporte horizontal; Mobilidade; Simulador de chuva

ABSTRACT

Hexazinone and diuron runoff in green cane systems

Sugarcane is a major crop in Brazil and of great importance to the world. Higher yields implicate in higher use of pesticides, such as diuron and hexazinone. The adoption of green cane system, in which the straw is kept in the soil surface after mechanical harvesting, has changed the environmental behavior of these herbicides. Therefore, the goal of this research was to evaluate runoff losses of diuron and hexazinone in green cane systems. The 3x2x2 (12 treatments) factorial experiment was performed in a randomized block with 4 replicates. The factors were i) 3 levels of sugarcane straw (0, 50% and 100%, based on a dose of 14 t ha⁻¹); ii) 2 levels of initial soil moisture (10 and 18% VWC), and iii) 2 rainfall periods (0 and 3 days after herbicides application). A rainfall simulator was adjusted to simulate an 80 mm h⁻¹ rainfall event for one and a half hour (120 mm) over plots of 1 m². A commercial product containing diuron and hexazinone was used at rate of 3 kg ha⁻¹ dissolved in 700 L ha⁻¹, according to label recommendations. The amounts of water and sediments were registered and herbicides concentrations analyzed by UPLC. Herbicides attached to the sediments were estimated according to sorption data from the literature. The results were evaluated by ANOVA and means compared by Tukey test (p<0.05). Sugarcane straw decreased water, sediments, and diuron losses by runoff, but did not affect hexazinone losses. In other words, crop residues cannot prevent losses of highly soluble molecules, such as hexazinone. Greater herbicides losses were observed in the aqueous phase, even for the control treatment (without straw), since straw reduces the amounts of detached sediments. However, no difference was observed between the two levels of straw (50 and 100%), meaning that 7 t ha⁻¹ is sufficient for mitigating water, sediments, and diuron losses by runoff. Higher soil moisture (18 versus 10%) resulted in higher herbicides runoff. Yet, rainfall period did not affect herbicide losses, indicating that 3 days were not long enough for enhancing these herbicides dissipation or sorption.

Keywords: Herbicide; Sugarcane; Horizontal losses; Mobility; Rainfall simulator

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Municípios com relato de poluição em água por agrotóxicos (IBGE, 2011)	28
Figura 2 – Área experimental (fonte: Google Maps).....	34
Figura 3 – Distribuição das parcelas na área experimental.....	35
Figura 4 - Conjunto Simulador de chuva e bomba	38
Figura 5 - Chapa metálica para aferição da intensidade de chuva do simulador de chuvas	38
Figura 6 – Médias percentuais dos volumes de água perdidos por escoamento superficial.	44
Figura 7 – Médias das perdas de sedimentos (kg ha^{-1}) por tratamento.	46
Figura 8 – Médias das perdas de hexazinona em solução em g ha^{-1} por tratamento (1-4 solo exposto; 5-8 50% palha; 9-12 100% palha).....	48
Figura 9 - Médias das estimativas de perdas de hexazinona ligada a sedimentos em g ha^{-1} por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha).	50
Figura 10 - Perdas percentuais de hexazinona em solução e ligadas a sedimentos em relação à quantidade aplicada.....	52
Figura 11 – Médias das perdas de diuron em solução em g ha^{-1} por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha; tratamentos pares: chuva imediata, tratamentos ímpares: chuva 3 dias após aplicação).	54
Figura 12 - Médias das estimativas de perdas de diuron ligado aos sedimentos em g ha^{-1} por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha).	56
Figura 13 - Perdas percentuais de diuron em solução e ligadas a sedimentos em relação à quantidade aplicada.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos sobre dinâmica de pesticidas em resíduos agrícolas.....	26
Tabela 2 – Propriedades dos ingredientes ativos diuron e hexazinona.....	29
Tabela 3 – Relação de tratamentos.....	33
Tabela 4 – Características físicas e químicas do LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico utilizado neste estudo.....	36
Tabela 5 – Médias dos volumes de água escoados superficialmente para os fatores palha e umidade de solo.....	43
Tabela 6 – Médias das perdas de sedimentos (kg ha^{-1}) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo.....	45
Tabela 7 – Médias das perdas de hexazinona via escoamento superficial para o fator umidade de solo.....	47
Tabela 8 – Médias das perdas de hexazinona ligada a sedimentos (mg ha^{-1}) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo.....	49
Tabela 9 – Médias das perdas de diuron por escoamento superficial para os fatores palha e umidade de solo.....	53
Tabela 10 – Médias das perdas de diuron ligado a sedimentos (mg ha^{-1}) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
AGROFIT	Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários
ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
GENEEC	<i>Generic Estimated Environmental Concentration Model</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PIB	Produto Interno Bruto
PPDB	<i>Pesticide Properties DataBase</i>
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
UPLC	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>

1 INTRODUÇÃO

A cultura da cana-de-açúcar está entre as principais atividades agrícolas mundiais e alcançou em 2013 a primeira posição entre as culturas mais rentáveis, somando um valor de aproximadamente 61 bilhões de dólares (FAO, 2015). O Brasil é líder nessa produção mundial e obteve receita de aproximadamente 24 bilhões de dólares em 2012 (FAO, 2013), isto é, pouco menos que a metade do total mundial para o período. Está entre as principais culturas nacionais concentrando-se, majoritariamente, na região centro-sul com destaque para o estado de São Paulo.

Muitos são os pesticidas usados para a cultura da cana, principalmente os herbicidas. A crescente demanda por alimentos e por combustíveis fomenta maiores produções de cana-de-açúcar no Brasil e no mundo, acarretando na maior utilização destes insumos. Uma série de fatores interfere no comportamento e destino dos pesticidas, como condições climáticas (precipitação, temperatura, ventos, etc), propriedades do solo, microbiota do solo, atributos do próprio pesticida, presença de cobertura vegetal, entre outros. Um dos processos de transporte destes compostos ocorre via escoamento superficial, em que no evento de chuva, o solo se satura, e portanto não possui mais espaço para armazenar volumes superiores de água, ou quando a taxa de infiltração do solo é sobreposta pela intensidade da chuva.

A presença da palha da cana-de-açúcar altera os fenômenos de escoamento superficial ao reduzir o impacto das gotas de chuva, ao aumentar o tempo para a água alcançar a superfície do solo e ao desacelerar a velocidade da enxurrada, atuando como barreira física que promove maior infiltração de água. Assim sendo, a palhada interfere também na dinâmica de pesticidas, podendo retardar suas perdas e evitar sua incidência em mananciais superficiais e subterrâneos, reduzindo riscos ambientais e à saúde humana. Em São Paulo ocorre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e, com isso, grandes quantidades de palha são dispostas no solo ou destinadas para outros interesses, por exemplo, a co-geração de etanol. Isso significa que a dinâmica dos agroquímicos utilizados na canavicultura está se alterando e necessita, portanto, de novas investigações para a adoção de novas práticas de manejo.

As informações sobre escoamento superficial e a influência da palha neste processo ainda são incipientes, especialmente em regiões tropicais. As características da chuva são fatores importantes para o transporte de pesticidas no

solo, inclusive na presença de palha (CARBONARI *et. al.*, 2010b). Diversos trabalhos são realizados sob condições naturais de precipitação (não há controle), e, assim, é preciso lidar com sua imprevisibilidade. Isso sujeita o trabalho a volumes excepcionais de precipitação e dificulta as comparações e inferências acerca dos resultados obtidos. Para contornar essa imprevisibilidade, há a alternativa de se utilizar simuladores de chuva que permitem o controle da intensidade e duração da chuva e podem ser utilizados a qualquer hora. Assim, a extrapolação dos resultados para outros cenários torna-se, no mínimo, facilitada (SOUZA, 2004).

Dada a escassez de informações sobre o arraste de pesticidas por escoamento superficial na presença de palha em sistemas tropicais, é de suma importância que se estudem estes quadros e, a partir deles, se adotem medidas adequadas de manejo que visem menores riscos ambientais, econômicos e de saúde humana.

O objetivo geral deste trabalho, portanto, foi avaliar a influência da palha de cana-de-açúcar, da umidade inicial do solo e do momento da chuva sobre o transporte horizontal (escoamento superficial e erosão) dos herbicidas hexazinona e diuron sob condições controladas de precipitação. Estes herbicidas foram selecionados devido seus usos intensivos e atributos físico-químicos contrastantes, principalmente solubilidade e potencial de sorção.

Este trabalho levanta as seguintes hipóteses: 1) a palhada reduz a presença dos herbicidas diuron e hexazinona na água de escoamento superficial, em magnitudes diferentes em razão do contraste entre os atributos físico-químicos dessas moléculas; 2) a palha diminui as perdas dessas moléculas associadas aos sedimentos, pois reduz o desprendimento de partículas do solo pelo impacto das gotas de chuva; 3) o momento da chuva e a umidade inicial do solo influenciam a perda desses produtos por escoamento superficial, sendo que as perdas deverão ser maiores quando o solo encontra-se úmido e chove logo após a aplicação dos produtos na ausência da palha.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A cultura da cana-de-açúcar

Típica e mais bem sucedida em regiões tropicais e subtropicais, a cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é cultivada em mais de 100 países mundo afora. Entretanto, esta cultura está praticamente concentrada em apenas três desses países: Brasil, Índia e China, nessa ordem para área colhida e produção (FAO, 2013).

O Brasil é líder na exploração desta cultura, sendo responsável por mais de 40% da produção mundial. A cana-de-açúcar se apresenta, por meio de seus derivados, como uma das principais commodities do Brasil e a principal em se tratando de produtos agrícolas, seguida da soja e milho (FAO, 2015). Apesar de pequenas oscilações devido às quantidades anuais de chuvas, a cana apresenta crescentes taxas de produção, atingindo marca de 665,6 milhões de toneladas para a safra 2015/2016, um crescimento de 5% em relação à anterior (CONAB, 2016). De fundamental importância para o produto interno bruto (PIB) brasileiro, a receita gerada pela cadeia da cana-de-açúcar saltou de R\$ 66,12 bilhões em 2001 para R\$ 113,26 bilhões em 2015, um aumento de 71,3% (CEPEA, 2015).

Com exceção do Distrito Federal, a cana-de-açúcar é cultivada em todos os estados da federação, mas se concentra na região centro-sul, com destaque para São Paulo, Goiás e Minas Gerais e região Nordeste, em especial na Zona da Mata (CONAB, 2016; IBGE, 2013). São Paulo, principal estado produtor e com os melhores índices de produtividade, abrange 52% da área dedicada ao plantio da cana-de-açúcar no país (CONAB, 2014).

No momento da colheita da cana-de-açúcar, os agricultores, no intuito de facilitar o processo, praticavam a queima dos talhões do canavial para despalha das plantas (SPAROVEK; SCHNUG, 2001), já que, costumeiramente, a palha era considerada matéria vegetal de descarte. Essa prática vem sendo abolida pelo setor sucroalcooleiro tanto por pressões de órgãos ambientais e da própria população, quanto pelos diversos reusos vantajosos aos quais a palha pode ser destinada. A Lei Estadual 11.241/02 do estado de São Paulo dispõe sobre eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar, estabelecendo prazo de até 2021 para áreas mecanizáveis e de até 2031 para áreas não mecanizáveis (declividade acima de 12%). Entretanto, o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético, firmado

entre a UNICA e o estado de São Paulo, antecipou estes prazos para 2014 e 2017 em áreas mecanizáveis e não mecanizáveis, respectivamente.

A colheita da cana com queima da palha ocasiona diversos impactos ambientais como aumento da vulnerabilidade do solo devido à destruição da matéria orgânica e microbiota do solo, emissão de gases de efeito estufa, dispersão de fuligem que pode ser transportada pelos ventos aos centros urbanos e prejudicar a saúde da população (SOUZA *et. al.*, 2012). Outros riscos a serem citados são o descontrole das queimadas com avanço do fogo para as áreas de mata nativa e o risco de acidentes em estradas que atravessam zonas canavieiras pelo comprometimento da visibilidade dos motoristas devido à dispersão das cinzas.

Em contrapartida, a permanência da palha sobre a superfície do solo traz vantagens agronômicas, econômicas e ambientais. Souza *et. al.* (2012), compararam áreas de cana-de-açúcar com colheita usando a queima e outra sem a queima. Foi observado que a fertilidade do solo apresentou melhores índices na área sem queima devido à conservação da matéria orgânica e atividade microbológica. A queima provocou perdas de nitrogênio por volatilização, o que levou essas áreas a apresentarem menores teores de nitrogênio total e, por isso, maiores relações C/N. O carbono lábil e o recalcitrante foram maior e menor, respectivamente, no solo com queima do que no de cana crua, indicando que o solo sem queima disponibiliza os nutrientes a taxas menores compondo reservas em longo prazo ao passo que o solo onde há queima tem mais carbono orgânico prontamente disponível, porém com rápida dissipação e menores reservas em longo prazo. Outros benefícios da colheita sem queima são relatados na literatura, tais como menores perdas de solo (BEZERRA; CANTALICE, 2006) e de água (MACIEL; VELINI, 2005), maiores estoques de carbono (GALDOS *et. al.*, 2009), melhor qualidade da água (SPAROVEK; SCHUNG, 2001) e do ar (ARBEX *et. al.*, 2007), beneficiando a saúde da população, entre outros.

A palha da cana-de-açúcar, constituída pelas folhas secas, verdes e as pontas (ou ponteiro), é uma biomassa vegetal majoritariamente lignocelulósica que representa aproximadamente 14% (base seca) de toda a cana colhida (SZCZERBOWSKI *et. al.*, 2014). A produtividade nacional média da cultura da cana-de-açúcar para 2015/2016 é de 76,9 t ha⁻¹ e a área plantada de aproximadamente 8,6 milhões de hectares (CONAB, 2016). Dessa forma, cerca de 93,2 milhões de toneladas de palha foram geradas no país neste período. As áreas de canavicultura,

com seus respectivos índices de produtividade, de acordo com variedade utilizada, práticas de manejo etc, geram quantidades de palha diferentes, mas no geral partindo de 5 t ha⁻¹ a quantidades superiores a 20 t ha⁻¹ (CAVENAGHI *et. al.*, 2007; CORREIA; DURIGAN, 2004; TRIVELIN *et. al.*, 1995; VITTI *et. al.*, 2008). Portanto, grandes quantidades deste resíduo ficam disponíveis sobre o solo da área, provocando mudanças nas práticas de manejo dos canaviais, seja no trânsito de maquinário (MICHELAZZO; BRAUNBECK, 2008), na fertilização do solo (SPAROVEK; SCHNUG, 2001), no controle de plantas infestantes e uso de pesticidas (CARBONARI *et. al.*, 2010a; CORREIA; DURIGAN, 2004; ROSSI *et. al.*, 2013), no manejo da irrigação (CHEONG; TEELUCK, 2016), etc.

A cobertura vegetal morta sobre o solo, como a palha de cana-de-açúcar, altera a dinâmica de pesticidas, influenciando suas vias de transporte e seu destino final (LAMOREAUX *et. al.*, 1993). Ela tem o potencial de aumentar a retenção e reduzir a transposição destes pesticidas para a superfície do solo conferindo menor chance de contaminação de mananciais subterrâneos (CAVENAGHI *et. al.*, 2007). Em solos altamente intemperizados, a palha aumentou a sorção de alachlor e diuron devido ao maior acúmulo de carbono orgânico (GIORI *et. al.*, 2014).

A palha altera o comportamento e eficácia dos produtos aplicados, sendo a chuva a responsável por transportá-los à superfície do solo (CARBONARI *et. al.*, 2010b). Segundo esses autores, quanto maior a permanência dos produtos sobre a palha, mais sujeitos eles se tornam às perdas por volatilização, sendo, portanto, a quantidade de palha outro fator determinante para a dinâmica dos pesticidas. Outros atributos, além daqueles do produto, influenciam o comportamento das moléculas sobre a palha, como as características da chuva (duração, intensidade, momento que ocorre) e a capacidade que a palha tem de reter os produtos e de recobrir o solo (LAMOREAUX *et. al.*, 1993). Muitos outros estudos sobre a dinâmica de pesticidas em resíduos vegetais de culturas podem ser observados na literatura (TABELA 1).

Entretanto, a maioria destes estudos avalia a dinâmica de pesticidas primando os processos de lixiviação, sendo poucas as informações sobre o papel de coberturas mortas, como a palha de cana-de-açúcar, na perda de pesticidas via escoamento superficial, em especial em sistemas de clima tropical que são de grande interesse para o Brasil.

Tabela 1 – Estudos sobre dinâmica de pesticidas em resíduos agrícolas

Autor (es)	Resíduo	Ingrediente ativo	Principais resultados
Maciel e Velini (2005)	Cevada, trigo, azevém, aveia, milho, braquiária	FD&C-1	Quantidades das coberturas não influenciaram transposição do FD&C-1.
Tonieto <i>et. al.</i> (2016)	Palha de cana-de-açúcar	Hexazinona, Tebuthiuron	Aumento discreto na sorção dos ingredientes na presença de palha.
Strek e Weber (1982)	Trigo	Metolachlor, Alaclor	Menor retenção de metolachlor devido à alta solubilidade.
Liu <i>et. al.</i> (2015)	Biochar de soja, milho, arroz e de esterco suíno, bovino e de aves	Atrazina	Porosidade e pH dos biochars ditam capacidade de sorção. Biochar de soja sorveu mais.
Rodrigues (1993)	Trigo	Imazaquin, Clomazone	Boa interceptação de clomazone pela cobertura morta, ao contrário de imazaquin que lixiviou.

As alternativas de reaproveitamento dos resíduos da cana estão em constante descoberta, investigação e aperfeiçoamento, sendo a cadeia da canavicultura uma das atividades que mais caminha para a autossuficiência (LOH *et. al.*, 2013). A palha, por exemplo, tem grande potencial para gerar calor, eletricidade e, com o advento e avanço das devidas tecnologias, o etanol (SANTOS *et. al.*, 2012). Com sua composição lignocelulósica, surge o interesse de se aproveitar a palha para a co-geração de biocombustíveis, bastando os devidos condicionamentos para liberação de açúcares fermentáveis. O reaproveitamento da palha para este fim, bem como os estudos acerca das técnicas de pré-condicionamento para aumento da eficiência do processo, começam a ganhar relevante espaço (SZCZERBOWSKI *et. al.*, 2014).

A quantidade de palha mantida sobre o solo está diretamente relacionada com a dinâmica de moléculas (CARBONARI *et. al.*, 2010). Rossi *et. al.* (2013) sugerem que a quantidade sorvida de herbicida é proporcional à quantidade de palha disposta sobre o solo, isto é, quanto maior a quantidade de palha, mais produto pode ser retido. O crescente interesse na palha para produção de biocombustíveis em detrimento de se dispô-la no solo inicia um conflito entre as alternativas de reuso desta biomassa. Portanto, é preciso avaliar se a retirada de parte da biomassa, para atender a outros interesses, compromete as vantagens de se mantê-la no solo. Martins Filho *et. al.* (2009), por exemplo, observaram que quantidades de palha acima de 7 t ha^{-1} não fazem diferença nas perdas de água e sedimentos. Maciel e Velini (2005) observaram que para quantidades de palha acima de 6 t ha^{-1} necessitou-se de uma mesma lâmina de chuva (3,75 mm) para recuperar 50% de um traçante solúvel.

2.2 Pesticidas na canavieira

O Brasil, desde 2008, é o maior consumidor de defensivos agrícolas do mundo, ultrapassando os Estados Unidos. Em 2010, o mercado nacional representou 19% do mercado global de agrotóxicos (ABRASCO, 2012). Deste total, aproximadamente 32% corresponde aos herbicidas, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2015). O estado de São Paulo é o segundo maior consumidor nacional, respondendo por 13%, logo atrás do Mato Grosso, com 23%. A cultura da cana-de-açúcar, de extrema importância para São Paulo, é a segunda onde se mais utilizam esses produtos, cerca de 10%, logo após a soja com 52% (SINDIVEG, 2016).

Os pesticidas têm características químicas variadas e podem sofrer uma série de transformações ou passar por vários processos quando aplicados ao solo de acordo com propriedades do próprio solo, do produto, clima local, entre outros (REGITANO; BONFLEUR, 2011). Por serem compostos tóxicos com potencial de bioacumulação e persistência no ambiente, suas perdas por volatilização, fotólise, degradação, lixiviação, escoamento superficial e erosão representam não somente prejuízos financeiros como também riscos ambientais e de saúde humana. A grande maioria da captação de água para o consumo humano e suas atividades antrópicas no Brasil ocorre em corpos d'água superficiais (ANA, 2010), ou seja, a contaminação desses mananciais pelo escoamento oriundo de áreas agrícolas é, em especial, um

processo preocupante para o país. Diversos municípios no Brasil relataram poluição por agrotóxicos em água, segundo levantamento do IBGE (2011) (FIGURA 1). Portanto, compreender a dinâmica destes compostos no meio ambiente é de suma importância, até mesmo para o uso de práticas corretas e mais seguras de suas utilizações (MÜLLER *et. al.*, 2004).

Figura 1 - Municípios com relato de poluição em água por agrotóxicos (IBGE, 2011)

A presença de cobertura vegetal, viva ou morta, como a palhada de cana, já é reconhecida como atenuante do processo de escoamento superficial por desacelerar a velocidade da enxurrada, permitindo mais tempo para a infiltração da água da chuva. Ela atenua, também, o processo erosivo por proteger a superfície do solo contra o impacto direto das gotas da chuva que causam desprendimento dos seus agregados e, assim, contribui para a manutenção da qualidade de corpos d'água superficiais (BAINBRIDGE *et. al.*, 2009; BEZERRA; CANTALICE, 2006). Outros fatores como a declividade do terreno (topografia), tipo de solo e suas condições de umidade, características da chuva (intensidade, momento, duração) e geologia

também influenciam nas perdas de água e solo e potenciais contaminantes a eles associados (MÜLLER *et. al.*, 2004).

2.2.1 Diuron

Muitos são os pesticidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar, em especial os herbicidas, como por exemplo, o diuron e a hexazinona (TABELA 2). O diuron, de nome químico [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], pertence ao grupo das uréias, sendo aplicado em pré ou pós-emergência. É um herbicida pouco solúvel e não ionizável (PPDB) recomendado para o controle de folhas largas e estreitas, atuando no fotossistema II do alvo (HOLMES, 2014; MARTINS *et. al.*, 2014). É amplamente utilizado na cultura da cana-de-açúcar, mas também regulamentado para outras culturas no Brasil, como algodão, café, citros, etc, de acordo com a monografia autorizada pela ANVISA. Há 45 produtos contendo diuron registrados no mercado nacional, sendo que em 2012, aproximadamente 9883 toneladas de diuron ou produtos contendo diuron foram comercializadas colocando este ingrediente ativo entre os vinte mais utilizados, segundo dados da AGROFIT vinculada ao MAPA.

Tabela 2 – Propriedades dos ingredientes ativos diuron e hexazinona

Propriedade	Diuron	Hexazinona
Fórmula química	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Solubilidade ($mg\ L^{-1}$)	35,6	33000
K_d ($ml\ g^{-1}$)	8,3	-
K_{oc} ($ml\ g^{-1}$)	813	54
Meia-vida (dias)	75,5	105
pK_a	-	2,2
Classe toxicológica	III – Medianamente tóxico	III – Medianamente tóxico
Classe Ambiental	I – Altamente perigoso	II – Muito perigoso

Fonte: PPDB; ANVISA.

O diuron é levemente móvel no solo. Sua sorção está intimamente relacionada aos teores de carbono orgânico (ALISTER *et. al.*, 2011; ROCHA *et. al.*, 2013). Entretanto, há relatos na literatura de sua detecção em mananciais subterrâneos, como por exemplo, observado por Dantas *et. al.* (2009) em poços próximos a áreas de exploração de cana-de-açúcar, na região de Ribeirão Preto. Os valores obtidos por estes autores não ultrapassaram os recomendados por agências

internacionais, mas evidenciam a possibilidade de o diuron se mover através do solo e atingir o lençol freático. Há também casos de contaminação em mananciais superficiais, como em rios próximos à Grande Barreira de Coral da Austrália (SHAW *et. al.*, 2010). Prichard *et. al.* (2005) detectaram, em área de alfafa irrigada, a presença de diuron na água de escoamento superficial que, em seguida, foi observada na lagoa de contenção da propriedade, evidenciando o potencial deste herbicida em alcançar águas superficiais. Estes autores também observaram que áreas próximas a zonas de recarga de aquífero e com o nível do lençol freático raso, a infiltração oriunda de um manancial de superfície torna-se a principal rota de contaminação do aquífero.

Os estudos sobre diuron na presença de palha priorizam os processos de sorção (GIORI *et. al.*, 2014a), lixiviação (ARALDI *et. al.*, 2015) e eficácia do produto (FOLONI *et. al.*, 2011). Giori *et. al.* (2014a) observaram aumento na sorção deste herbicida quando o solo continha palha não queimada em comparação com a queima da palha, embora esse aumento não tenha resultado em mudança na classificação quanto à mobilidade da molécula. Estes autores sugeriram que apesar da baixa mobilidade, o diuron está sujeito a perdas por erosão em áreas de declive acentuado e solo exposto. Porém, estudos com foco nas perdas por vias horizontais, como o de Nachimuthu *et. al.* (2016), ainda são escassos. Estes autores compararam o efeito de práticas convencionais e alternativas, incluindo a manutenção de palha sobre o solo, nas perdas de diuron e outros herbicidas por escoamento superficial. Concluíram que os manejos do solo e da cobertura morta tiveram maior influência nas perdas do que os atributos dos herbicidas. Como os cenários que produziram as menores perdas de produto também foram responsáveis por menores produções de cana, os autores recomendaram maior exploração científica para conciliar sustentabilidade e produtividade.

2.2.2 Hexazinona

Pertencente ao grupo das triazinonas, a hexazinona, [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)dione], é um herbicida utilizado em pré e pós-emergência registrado no Brasil apenas para a cultura da cana-de-açúcar, conforme monografia da ANVISA. Sua elevada solubilidade (TABELA 2) lhe confere alta mobilidade no solo (TONIETO *et. al.*, 2016). Há 27 produtos contendo hexazinona registrados no mercado nacional, sendo que em 2012,

aproximadamente 7656 toneladas de hexazinona ou produtos contendo hexazinona foram comercializadas. As formulações associadas a diuron são as mais comuns, sendo este par de ingredientes ativos um dos vinte mais utilizados em 2012, segundo a AGROFIT/MAPA.

Por ser bastante móvel, não são raros os registros da presença deste herbicida em águas superficiais (BAINBRIDGE *et. al.*, 2009; GUO *et. al.*, 2007; SHAW *et. al.*, 2010) ou subterrâneas (DANTAS *et. al.*, 2009; PRICHARD *et. al.*, 2005; SANTOS *et. al.*, 2015), inclusive em zonas canavieiras do estado de São Paulo, evidenciando o potencial de contaminação deste produto no meio ambiente. A União Europeia, através da emenda 777/2006, que amplia a lista de substâncias químicas estabelecida no Regulamento 304/2003, banuiu a exportação e importação de hexazinona, agrupando-a com outros produtos entendidos como perigosos à saúde humana e ao ambiente.

A molécula de hexazinona é uma base fraca. Dessa forma, apesar de ionizável, apresenta pK_a muito baixo (TABELA 2), permanecendo na sua forma não ionizada quando aplicada ao solo, que em geral apresenta pH entre 4 e 6. Isso pode favorecer sua sorção à matéria orgânica do solo, já que sua afinidade à fração mineral é baixa (KOSKINEN *et. al.*, 1996). Como a manutenção da palha conserva a matéria orgânica (SOUZA *et. al.*, 2012) e aumenta os estoques de carbono presentes no solo (GALDOS *et. al.*, 2009), a sorção de moléculas de hexazinona, em teoria, deveria aumentar. No entanto, Pereira-Júnior *et. al.* (2015) não observaram aumento no potencial de sorção em solos cultivados com cana-de-açúcar sob sistema de cana crua. Tonieto *et. al.* (2016) foram além e observaram que o tempo de residência (*aging*) sobre a palha não produz efeitos na sorção da hexazinona. Com essas observações, constata-se que a solubilidade da hexazinona pode ser o atributo mais determinante em seu transporte. Araldi *et. al.* (2015), por exemplo, observaram que lâminas de chuva de até 5 mm foram suficientes para transpor 50% de hexazinona e metribuzin, ambas triazinonas, da camada de palha (10 t ha^{-1}) para o solo, em razão da elevada solubilidade destas moléculas. Nachimuthu *et. al.* (2016), observaram perdas por escoamento até maiores de metribuzin na presença de cobertura morta e cultivo mínimo em comparação ao preparo convencional do solo. Segundo os autores, boa parte deste ingrediente pode ter sido, ainda, perdida por lixiviação, devido sua mobilidade que o permite facilmente transpor a camada de

resíduos. Maciel e Velini (2005) também observaram que uma pequena lâmina de chuva (3,75 mm) foi suficiente para recuperar 50% de um traçador solúvel.

Os trabalhos com hexazinona, outras triazinonas ou moléculas de alta solubilidade tendem a concluir que a manutenção da palha ou outras coberturas sobre a superfície do solo não atenua as perdas destes compostos por vias horizontais ou verticais. Como o sistema de cana crua em breve será o único e obrigatório, é preciso repensar o uso destes ingredientes neste novo sistema, buscando ingredientes alternativos ou novas práticas de utilização dos mesmos, com o intuito de se produzir com sustentabilidade. Mais investigações, inclusive de campo, portanto, se fazem necessárias.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Tratamentos e Delineamento

Para avaliar as perdas por escoamento superficial das duas moléculas selecionadas, diuron e hexazinona, o experimento constou de 12 tratamentos (TABELA 3) em sistema fatorial de 3 níveis de palha, 2 níveis de umidade de solo e 2 momentos de chuva (3x2x2), sendo quatro repetições para cada tratamento, portanto, 48 parcelas no total.

A palha foi aplicada nos níveis de 0, 50% e 100%, da dose de $1,4 \text{ Kg m}^{-2}$ (14 t ha^{-1}) estimada considerando valores médios encontrados na literatura.

Os níveis de umidade de solo adotados foram de 10% e 18% v/v. A medição da umidade era realizada mediante o uso de sensores 5TE.

Para o fator momento de chuva, adotaram-se chuva imediata (0 dias), isto é, simulação da chuva imediatamente após a aplicação dos herbicidas, e 3 dias após a aplicação.

Tabela 3 – Relação de tratamentos

Tratamento	Descrição
1	0 palha, umidade 10%, chuva imediata
2	0 palha, umidade 10%, chuva 3 dias
3	0 palha, umidade 18%, chuva imediata
4	0 palha, umidade 18%, chuva 3 dias
5	50% palha, umidade 10%, chuva imediata
6	50% palha, umidade 10%, chuva 3 dias
7	50% palha, umidade 18%, chuva imediata
8	50% palha, umidade 18%, chuva 3 dias
9	100% palha, umidade 10%, chuva imediata
10	100% palha, umidade 10%, chuva 3 dias
11	100% palha, umidade 18%, chuva imediata
12	100% palha, umidade 18%, chuva 3 dias

As parcelas foram distribuídas respeitando um delineamento em blocos casualizados (DBC). A área foi dividida em quatro blocos e em cada bloco foi realizada uma repetição de cada tratamento, portanto, 12 parcelas por bloco.

Foi utilizado o software de estudos estatísticos SISVAR para a análise de variância em esquema fatorial 3x2x2 (palha x umidade de solo x momento de chuva). Foram analisadas as interações entre os fatores e, em caso de negativa, cada fator individualmente. Quando significativo para o teste de F, adotou-se o teste de média de Tukey ao nível de 5%.

3.2 Área

O experimento foi conduzido numa área de aproximadamente 0,39 hectares (FIGURA 2) com declividade variando entre 4% e 6% dentro da EMBRAPA Meio Ambiente, situada a 22.7272540 S e 47.0155620 O, no município de Jaguariúna, São Paulo. A unidade encontra-se a uma altitude de 570 metros e está sob o clima Cw (temperado úmido com inverno seco e verão quente) de acordo com a classificação de Köppen. Na área foram distribuídas as 48 parcelas conforme o delineamento supracitado (FIGURA 3). Dentro de cada bloco, os tratamentos foram distribuídos aleatoriamente, entretanto, algumas modificações foram feitas no decorrer do experimento para atender às condições de trabalho do momento.

Figura 2 – Área experimental
(fonte: Google Maps)

Figura 3 – Distribuição das parcelas na área experimental

A área passou previamente por processo de roçada para retirada do mato e gradagem, com duas passadas de grade pesada. Também foi feita a aplicação de glifosato durante a fase de pré-testes, (16/10), e de gramoxone (paraquat) durante o período de execução do experimento para controle do crescimento de plantas no local. Ocasionalmente o bloco trabalhado no momento passava por roçada com roçadeira manual.

O solo local é classificado como LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (LVAd) (SiBCS, 2013) e apresenta, segundo boletim técnico da EMBRAPA (2001), textura argilosa, entre outras características (TABELA 4).

Tabela 4 - Características físicas e químicas do LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico utilizado neste estudo

Horizonte		Frações de amostra total g/kg			Composição granulométrica da terra fina g/kg				Argila dispersa em água g/kg	Grau de floculação g/100g	% Silte % Argila		
Símbolo	Profundidade cm	Calhaus >20mm	Cascalho 20-2mm	Terra Fina >2mm	Areia grossa 2-0,20mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm					
Ap	0 - 20	0	40	960	380	140	120	360	300	17	0,33		
Bw1	- 50	0	20	980	310	110	90	490	450	8	0,18		
Bw2	60 - 80	0	0	1000	260	120	90	530	0	100	0,17		
Horizonte	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmol _c /kg								V%	$\frac{100Al^{3+}}{S+Al^{3+}}$	P assimilável
	Água	KCl IN	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ⁺⁺⁺	H ⁺	Valor T		%	I mg/kg
Ap	5,2	4,2	1,6	0,9	0,14	0,01	2,6	0,4	2,8	5,8	45	13	3
Bw1	5,2	4,3	1,3	0,8	0,06	0,01	2,2	0,4	2,0	4,6	48	15	2
Bw2	5,2	4,3	1,1	0,4	0,04	0,02	1,6	0,4	2,2	4,2	38	20	1
Horizonte	C org g/kg			N g/kg			C/N			$\frac{100Na^{+}}{T}$ %			
Ap	9,6			1,1			9			<1			
Bw1	5,4			0,9			6			<1			
Bw2	4,4			0,7			6			<1			

Fonte: EMBRAPA (2001)

3.3 Herbicidas

Os herbicidas diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] e hexazinona [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)dione] foram selecionados, pois são amplamente utilizados na cultura da cana-de-açúcar, pertencentes aos grupos das uréias e triazinonas, respectivamente. O produto (Velpar) segue uma formulação de 132 gramas de hexazinona (13,2%) e 468 gramas de diuron (46,8%) por quilograma de produto, sendo o remanescente, ingredientes inertes. Ele se apresenta como um herbicida granulado dispersível e atua no controle seletivo de plantas infestantes em pré e pós-emergência. De acordo com as recomendações do fabricante, adotou-se a dose de 3 kg ha⁻¹. Isso corresponde a 0,3 g de produto para cada parcela de 1 metro quadrado, ou ainda, 39,6 mg e 140,4 mg de hexazinona e diuron, respectivamente, para cada parcela.

No preparo da calda, foi feita a diluição do produto em 70 ml de água, o equivalente a 700 L ha⁻¹. A mistura era então transferida para um borrifador manual após bastante agitação para dispersão e homogeneização. A calda era sempre preparada momentos antes da simulação de chuva ocorrer.

3.4 Simulador de chuva

Conforme descrito por Souza (2004), o simulador (FIGURA 4) é constituído por uma armação retangular, apoiada sobre quatro pernas reguláveis para uma

altura de 3 metros sobre a superfície do solo. No centro da armação há um bico aspersor tipo Veejet, 80100 da Spraying Systems Company, que oscila sobre uma área de 1m^2 , correspondente ao tamanho de cada parcela. A água vinda de um reservatório é injetada no bico por ação de uma bomba sendo a pressão de saída no bico mantida constante em 4kgf cm^{-2} . O conjunto simulador-bomba era tocado por um gerador.

O simulador também possui um delimitador de parcela quadrangular (FIGURA 4) com 1 m de lado que é colocado sobre o terreno e fixado ao solo com auxílio de uma marreta. Como ele cerca uma área de 1m^2 , é possível executar apenas uma simulação por vez. A face inferior dessa fôrma que delimita a parcela possui espaço vazado com degrau a ser afundado ao nível do solo para passagem da água em escoamento e, portanto, é posicionada no sentido do declive. Uma calha coletora é acoplada no esquadro e conduz o volume de água gerado no escoamento para um béquero.

A regulação da intensidade do simulador de chuva é feita por um sistema de catracas e corrente, no qual, posicionando-se as catracas mais afastadas uma da outra, proporcionam-se intensidades menores de chuva simulada. A duração da chuva simulada e, conseqüentemente, o volume total de chuva são controlados no desligamento do equipamento pelo usuário. O simulador foi regulado para simular uma chuva de 80 mm h^{-1} e cada simulação teve duração de uma hora e meia, produzindo um evento com volume total de 120 mm. A aferição da intensidade de chuva produzida pelo simulador é feita através de uma chapa metálica quadrangular, também de 1 metro de lado, maciça, diferente da outra chapa que é vazada, e com desnível que conduz a água para um bico coletor (FIGURA 5). A calibração foi feita observando-se o volume coletado após 1 minuto de incidência de chuva sobre a chapa e, com os devidos cálculos, estimou-se a intensidade da chuva simulada. Repetiu-se este teste 5 vezes e uma média de $80,3\text{ mm h}^{-1}$ foi obtida. Esta averiguação era feita ocasionalmente durante o período do experimento.

Figura 4 - Conjunto Simulador de chuva e bomba

Figura 5 - Chapa metálica para aferição da intensidade de chuva do simulador de chuvas

3.5 Palha

A palha foi adquirida junto a canaviais nos arredores da EMBRAPA Meio Ambiente no município de Jaguariúna. Foram selecionadas porções de palha em estágio inicial de decomposição a fim de se simular as condições da palha no momento de pulverização do canavial para nova rebrota de cana soca. Ela era mantida em ambiente protegido com umidade e temperatura controladas para evitar a proliferação de fungos. Quando necessário, a palha passava por secagem ao ar livre.

Considerando uma dose de $1,4 \text{ kg m}^{-2}$ (14 t ha^{-1}), a palha foi disposta em 3 níveis: 0, isto é, solo exposto; 50%, o que corresponde a $0,7 \text{ kg m}^{-2}$ e 100%, equivalente a $1,4 \text{ kg m}^{-2}$. Foi feito o espalhamento da palha de maneira mais homogênea possível sobre a superfície das parcelas de 1 m^2 , cobrindo o solo, de forma a receber também de maneira homogênea os herbicidas aplicados e o volume de chuva proveniente do simulador.

3.6 Umidade do solo

Foram adotados dois níveis de umidade do solo. Para se obter os níveis de umidade do solo, foram utilizados sensores do tipo FDR (*Frequency Domain Reflectometry*) e um aparelho coletor/armazenador de dados instantâneos.

Os sensores foram instalados no solo a uma profundidade de 10 cm, de acordo com as instruções do fabricante. Com auxílio de pá de jardineiro, fazia-se uma pequena cova de 10 cm e no fundo dessa cova em solo não perturbado introduzia-se o garfo do sensor, de 5,2 cm de comprimento, no sentido vertical. Em seguida retornava-se a terra para a cova, acomodando-a de maneira a preservar sua estrutura original. A leitura era registrada no aparelho coletor de dados e após uma série de leituras em vários pontos da área experimental, foi observada a média da umidade local em 10% v/v. Essa medida foi adotada como o primeiro nível de umidade a ser trabalhado. O segundo nível de umidade do solo foi obtido com o uso de um anel volumétrico de 100 cm³, de um regador e da placa do simulador que cerca uma área de 1 m². O anel foi instalado em meia altura no solo dentro da área cercada pela placa. Em seguida com o regador realizou-se o molhamento da parcela de maneira homogênea até que o tempo de infiltração da água dentro anel fosse igual ou superior a 10 segundos. Ao atingir este ponto, foi instalado um sensor de umidade do solo e ao final de 24 horas procedeu-se com a leitura que resultou em 18% v/v. Este foi adotado como o segundo nível de umidade do solo. Aceitou-se para este estudo uma margem de 1% para mais ou menos nas leituras dos sensores, isto é, no primeiro nível de umidade, aceitavam-se valores entre 9% e 11% v/v e no segundo nível de umidade aceitavam-se valores entre 17% e 19% v/v.

No intuito de se facilitar o controle da umidade do solo na área experimental, foram utilizadas lonas de 4x20 m para cobrir o solo, protegendo-o da ação da chuva. A borda superior da lona era enterrada a uma profundidade de cerca de 30 cm protegendo a área coberta das ações de escoamento superficial e subsuperficial. O calor gerado sob a lona era intenso e fazia evaporar bastante água. A lona era enrolada durante os momentos de tempo firme, mas repostada quando chovia ou quando se encerravam as atividades do dia. O aumento da temperatura sob a lona também contribuiu para a dessecação e consequente controle de plantas infestantes.

3.7 Preparo de parcelas

Após os sensores de umidade instalados na área gerarem leitura compatível com um dos níveis de umidade adotados, os equipamentos eram instalados sobre o local encontrado. A placa era assentada com ajuda de enxadão e marreta. Em seguida, limpava-se manualmente ou com auxílio de tesoura de

jardineiro a superfície da parcela retirando plantas e outros restos vegetais, sempre buscando não interferir na estrutura do solo. Nas parcelas com palha, fazia-se o espalhamento uniforme sobre a área da parcela. Ao acoplar-se a calha coletora, averiguava-se a vedação para evitar perda de amostra. A calda era preparada na hora e aplicada diretamente sobre o solo ou sobre a palha de maneira homogênea com ajuda de um borrifador de mãos. Quando necessário, a aplicação era feita sob a proteção de lona em torno da armação do simulador para evitar o arraste das gotículas de calda para locais não alvos pela ação do vento e consequente perda na quantidade inicial de produto sobre a parcela. Em condições inapropriadas de vento, não se realizavam as simulações.

Após o preparo da parcela, acionava-se o equipamento já devidamente ajustado e observa-se e registrava-se, durante uma hora e meia, o volume escoado. Os volumes coletados em béqueres eram transferidos para baldes com maiores capacidades. Ao final de cada simulação de chuva, agitava-se o volume total neste balde para homogeneização e suspensão de sedimentos e coletava-se uma amostra de 300 ml para ser levada ao laboratório.

No tocante às parcelas com momento de chuva de 3 dias após aplicação dos produtos, era feito o mesmo preparo mencionado acima, com a diferença de que estas parcelas recebiam uma cobertura de lona 2x3 m para evitar ação da chuva, do vento no arraste da palha e do trânsito de pequenos animais que circulavam na área. Os sensores de umidade instalados nestas parcelas não eram retirados de imediato como nas outras parcelas, sendo registradas as leituras tanto no momento do preparo da parcela quanto nos minutos antes da simulação de chuva. Não foi incomum a observação de leituras distintas entre o momento do preparo e o momento da execução.

3.8 Análises de Laboratório

As amostras (300 ml) foram conduzidas ao laboratório e armazenadas em geladeira a 4°C até os procedimentos de análise, em que foram avaliadas as presenças dos herbicidas diuron e hezaxinona na fase aquosa e também a massa de sedimentos por amostra.

Em 1 mL de amostra de água, previamente filtrada em membrana filtrante Millex GV de 0,22 µm de poro, foi adicionado 20 µL de solução aquosa de ácido fórmico 5% (v/v) diretamente no *vial* de injeção. As amostras foram analisadas por

injeção direta no cromatógrafo líquido de ultra eficiência (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) acoplado ao espectrômetro de massas tipo Quadrupolo – Tempo de Voo - UPLC–ESI-Q-TOF (Synapt, Waters), operado em modo de ionização positiva, sem concentração e/ou *clean-up*.

O sistema operou em modo gradiente, fase móvel ácido fórmico 0,1 % e metanol, coluna BEH C18 1,7 μm x 2,1x 100 mm (Waters), fluxo 0,250 mL min^{-1} , e volume de amostra injetado de 10 μL , com tempo de corrida de 5 minutos. Os parâmetros instrumentais utilizados foram capilar 3 KV, cone de amostragem 20 V, cone de extração 4.0 V, temperatura da fonte 105°C e temperatura de dessolvatação 450°C. Para a determinação de diuron foi monitorada a relação m/z 233,0248 e tempo de retenção de 4,06 minutos. Já para hexazinona, m/z 253,0248 e tempo de retenção de 3,43 minutos. O método foi validado quanto a sua seletividade, faixa linear e sensibilidade, representada pelo limite de quantificação. O método mostrou-se bastante seletivo, não havendo interferentes nos tempos de retenção monitorados. A linearidade foi determinada por meio de injeção em triplicata de cada padrão analítico, divididos em duas faixas de concentração. A primeira entre 0,002 e 0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e a segunda entre 0,02 e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo que os coeficientes de determinação (r^2) obtidos foram maiores ou iguais a 0,99. O limite de quantificação foi determinado segundo Shah *et. al.* (1992), sendo que a concentração que resultou num coeficiente de variação (CV) inferior a 20 % foi a de 0,0025 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para ambos os pesticidas analisados.

Para quantificação de sedimentos, foi utilizada a metodologia 2540 D - TOTAL SUSPENDED SOLID DRIED AT 103-105°C, indicada no *Standard methods for examination of water & wastewater 21st 2005*. O procedimento se dá, basicamente, através de filtração com bomba de vácuo de uma alíquota da amostra. Em seguida o filtrado é levado à estufa a 105°C até peso constante. Após ser retirado da estufa, procede-se com a pesagem do filtrado seco e subtrai-se o peso do filtro.

A estimativa dos herbicidas nos sedimentos foi realizada com base em valores de sorção encontrados na literatura. Admitiu-se que todo o produto aplicado permaneceu, antes do evento simulado de chuva, na camada superior de 1 cm de solo. A sorção de diuron em Latossolos ou outros solos com textura argilosa varia entre 61% e 98% (ARSEGO, 2009; CROSSAN *et. al.*, 2002; EMBRAPA, 2004; GIORI *et. al.*, 2014a). Porém, a sorção deste herbicida especificamente em sedimentos pode ser bem menor, cerca de 30% (VOULVOULIS *et. al.*, 2002). Já

para a hexazinona, observam-se valores de sorção variando entre 3,5% e 47% para solos similares (ARSEGO, 2009; PEREIRA-JÚNIOR *et. al.*, 2015; TONIETO *et. al.*, 2016). No intuito de simular o pior cenário em relação às perdas dos herbicidas associadas aos sedimentos, admitiu-se o valor de 90% para sorção do diuron e de 40% para sorção da hexazinona.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Escoamento e Sedimentos

A presença de palha e a umidade de solo influenciaram de modo significativo os volumes de água perdidos por escoamento superficial (TABELA 5). Entretanto, o momento de chuva não produziu nenhum efeito, bem como não houve interação entre os fatores.

A presença de palha sobre o solo reduziu o escoamento em quase sete vezes, de 33,0 para 4,8 L m⁻², que correspondem a 27,5% e 4%, respectivamente, da chuva simulada de 120 mm (FIGURA 6). Não houve diferença significativa entre os tratamentos com 50% e 100% de palha. Infere-se, a partir disso, que a dose de 7 t ha⁻¹ é capaz de promover a infiltração da água no solo, reduzindo o escoamento superficial e seu consequente processo erosivo, de forma similar às quantidades superiores de palha, como também observado por Martins Filho *et. al.* (2009). O aumento da quantidade de cobertura morta sobre o solo aumenta os canais de fluxo preferencial, não favorecendo maiores retenções de água nem menores taxas de transposição (MACIEL; VELINI, 2005). Estes autores observaram em diversas coberturas mortas a mesma transposição de água sobre doses de 6 e 9 t ha⁻¹. Silva *et. al.* (2012) também concluíram que a permanência de 50% de palha de cana, considerando 14 t ha⁻¹, bastam para reduzir o escoamento superficial.

Tabela 5 – Médias dos volumes de água escoados superficialmente para os fatores palha e umidade de solo

Fator	Médias (L m ⁻²)
Palha (14 t ha ⁻¹)	
0	33,0 B
50%	4,3A
100%	5,2A
DMS = 7,9	
Umidade de solo (v/v)	
10%	10,3 A
18%	18,1 B
DMS = 5,3	

*Médias seguidas da mesma letra não foram estatisticamente diferentes para Tukey $p < 0,05$.

Foi observado que grandes quantidades de água penetraram no perfil do solo, especialmente na presença de palha (96% da lâmina de chuva aplicada).

Em razão de o solo ter sido submetido à gradagem, previamente à realização do experimento, a quantidade de macroporos provavelmente aumentou de maneira considerável. Isso pode ter favorecido o movimento vertical da água substancialmente, além da própria ação da cobertura quando havia, justificando a alta infiltração, apesar dos relevantes teores de argila (TABELA 4) e das condições de chuva extremadas. Os volumes de água infiltrada no perfil do solo, considerando o tempo de chuva simulada, vão ao encontro dos observados por Silva *et. al.* (2012).

Com umidade de solo mais elevada, foram observadas maiores perdas de água, em média 15,1% contra 8,6% em relação ao total precipitado (TABELA 5) (FIGURA 6). Maiores teores de água no solo reduzem o tempo de início do escoamento (SPOHR *et. al.*, 2009) e, conseqüentemente, promovem volumes de escoamento mais proeminentes (MASTERS *et. al.*, 2013). O teor inicial de água no solo e a capacidade de infiltração de água têm relação inversa (THOMAZ; VESTENA, 2012). Quanto maior a quantidade de água já presente no solo, menor é sua capacidade de reter mais água, o que promove a perda de maiores lâminas de chuva por escoamento (ZHAO *et. al.*, 2015).

Figura 6 – Médias percentuais dos volumes de água perdidos por escoamento superficial

Para os sedimentos erodidos nas simulações, a presença de palha e a umidade de solo influenciaram significativamente as perdas, havendo interação entre estes dois fatores (TABELA 6). O momento de chuva não interferiu nos resultados e nem interagiu com os outros dois fatores.

A presença de palha sobre o solo reduziu enormemente (>96%) a perda de sedimentos comparada ao solo exposto, assim como o observado por Masters *et. al.* (2013), especialmente nos tratamentos com umidade de solo a 10% v/v. A presença de palha reduz a desagregação do solo causada pelo impacto das gotas de chuva, bem como controla o escoamento por aumentar a rugosidade hidráulica, favorecendo a qualidade da água em mananciais de superfície (BAINBRIDGE *et. al.*, 2009; BEZERRA; CANTALICE, 2006). Entretanto, não se detectou diferença entre os níveis de palha de 50% e 100%, como também observado por Martins Filho *et. al.* (2009) em estudo com a mesma dose de palha, 14 t ha⁻¹. Já Silva *et. al.* (2012), chegaram a uma conclusão mais conservadora ao observar que para reduzir o sedimento erodido foi necessário manter pelo menos 75% dessa dose sobre o solo.

Tabela 6 –Médias das perdas de sedimentos (kg ha⁻¹) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo

Palha	Umidade de solo	
	10%	18%
0	213,6 aB	382,9 bB
50%	3,1 aA	12,7 aA
100%	0,3 aA	6,7 aA

*Os resultados foram submetidos à análise de variância (p<0,05) e teste de Tukey (p<0,05). Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si.

Os tratamentos com umidade de solo a 10% produziram sedimentos em quantidades pelo menos 44% menores do que os tratamentos com umidade de solo a 18%. A perda mais acentuada foi observada em T3 e T4 (FIGURA 7), aproximadamente 383 kg ha⁻¹ (TABELA 6), que são os tratamentos com as condições mais adversas dentre as simuladas por este estudo, solo exposto e umidade superior. A falta de cobertura vegetal e a ausência de mecanismos que retardam o início e a intensidade do escoamento superficial tornam o solo mais susceptível aos processos erosivos (MÜLLER *et. al.*, 2004; SILVA *et. al.*, 2012; SPOHR *et. al.*, 2009). A perda máxima observada, T4 (solo exposto, umidade elevada) (FIGURA 7), normalizada à lâmina de chuva acumulada (0,38 g m⁻² mm⁻¹)

foi similar às obtidas por Thomaz e Vestena (2012), em condições semelhantes ($0,34 \text{ g m}^{-2} \text{ mm}^{-1}$).

Figura 7 – Médias das perdas de sedimentos (kg ha^{-1}) por tratamento

As perdas de sedimentos foram coerentes com os volumes de água escoados. Apesar de não ter havido interação entre os fatores palha e umidade de solo para a água escoada, estes fatores foram individualmente significativos e demonstraram que a ausência de palha e umidade de solo a 18% geraram as maiores perdas, tendência seguida também para os sedimentos. Isso confirma que mais sedimentos são carregados conforme maiores volumes de água escoam superficialmente.

4.2 Hexazinona

A umidade de solo influenciou de maneira significativa ao passo que a presença de palha e o momento de chuva pouco influenciaram as perdas de hexazinona por escoamento superficial (TABELA 7). No entanto, não houve interação entre os fatores palha, umidade de solo e momento de chuva, seja em pares ou todos em conjunto.

Sob umidade mais elevada, as perdas de hexazinona em solução foram maiores, 10,9 versus 5,0 g ha^{-1} quando o solo apresentava 18 versus 10% de umidade, respectivamente (TABELA 7). Maiores teores de água no solo reduzem o tempo de início do escoamento e, dessa forma, se seguem maiores perdas de água

(MASTERS *et. al.*, 2013; SPOHR *et. al.*, 2009). Para moléculas muito solúveis, como é o caso da hexazinona (33000 mg L^{-1}), a água da chuva é basicamente a maior responsável pelo seu transporte (MACIEL; VELINI, 2005). Portanto, sua molécula é facilmente transportada pela água da enxurrada, sendo que maiores volumes de escoamento promovem maiores arrastes da mesma (MÜLLER *et. al.*, 2004).

Tabela 7– Médias das perdas de hexazinona via escoamento superficial para o fator umidade de solo

Nível do fator umidade de solo	Médias (gha^{-1})
10%	5,0 A
18%	10,9 B
DMS = 5,2	

*Médias seguidas da mesma letra não foram estatisticamente diferentes para Tukey $p < 0,05$.

A presença de palha sobre o solo não contribuiu para menores perdas deste herbicida na água de escoamento superficial em relação ao solo exposto. Novamente, devido à alta solubilidade desta molécula, a palha não foi capaz, seja por ação química ou física, de deter ou amenizar as perdas de hexazinona (FIGURA 8), que, em média, foram de 9,2, 7,6 e 7,0 g ha^{-1} na ausência, com 50 e 100% de palha, respectivamente, concentrações que correspondem a 2,3, 1,9 e 1,8% da quantidade aplicada. Neste caso, fica evidente, que a grande maioria do produto aplicado atinge o solo penetrando em seu perfil independentemente da presença da palha, não gerando uma diferença significativa, que também se aplica ao restante que se perdeu por escoamento. Segundo Negrisoli *et. al.* (2011), apenas 2,5 mm de chuva são suficientes para transportar hexazinona através da palha e atingir o solo. Portanto, as medidas que tentam amenizar processos erosivos e de escoamento superficial não surtem ou surtem pouco efeito em pesticidas com solubilidade acima de 10 ppm (WAUCHOPE, 1978). Maciel e Velini (2005) observaram que a quantidade de palha praticamente não interferiu na facilidade de um traçante, com características de herbicidas pré-emergentes muito solúveis, de transpor a camada de resíduos e atingir o solo. Atingindo o solo, a molécula torna-se vulnerável, então, a outros processos de transporte.

Pereira-Júnior *et. al.* (2015) observaram baixos valores para os coeficientes de distribuição aparentes ($K_{d,app} < 1,72 \text{ L kg}^{-1}$ e $K_{oc,app} < 75,3 \text{ L kg}^{-1}$) para

hexazinona em solos típicos de exploração de cana-de-açúcar com queima de palha ou em cana crua, indicando que a palha não consegue reter essa molécula de maneira notória. Em resíduos vegetais de trigo, metolachlor foi muito menos interceptado do que alaclor (STREK; WEBER, 1982). Segundo os autores, como o metolachlor é mais solúvel, a cobertura morta foi menos capaz de retê-lo.

O momento de chuva também não influenciou nas perdas de hexazinona em solução, indicando que 3 dias não foram suficientes para reduzir suas perdas, seja por volatilização, degradação, ou sorção ao carbono orgânico da palha. Tonieto *et. al.* (2016) observaram que o tempo de residência (*aging*) não produziu efeitos notórios na sorção da hexazinona, independentemente da presença ou não de palhada sobre o solo. Estes autores registraram aumentos de no máximo 2% na sorção de hexazinona entre 0 e 21 dias.

Figura 8 – Médias das perdas de hexazinona em solução em g ha⁻¹ por tratamento (1-4 solo exposto; 5-8 50% palha; 9-12 100% palha)

São observados na literatura valores de sorção de hexazinona variando entre 3,5% e 47% (ARSEGO, 2009; PEREIRA-JÚNIOR *et. al.*, 2015; TONIETO *et. al.*, 2016). Com a finalidade de estimar a quantidade de hexazinona associada aos sedimentos deslocados pelo escoamento, admitiu-se o pior cenário no qual 40% de suas moléculas foram sorvidas, que toda a quantidade aplicada ficou retida na camada superior de 0-1 cm de solo e que não houve outras formas de dissipação da molécula. Em média, as perdas foram consideravelmente maiores na ausência de

palha (363,4 versus 7,0 mg ha⁻¹) (TABELA 8) (FIGURA 9), mas mesmo assim, infinitamente menores do que as quantidades perdidas em solução (>2,2 g ha⁻¹) (FIGURA 8).

Tabela 8 – Médias das perdas de hexazinona ligada a sedimentos (mg ha⁻¹) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo

Palha	Umidade de solo	
	10%	18%
0	260,2 aB	466,6 bB
50%	3,8 aA	15,5 aA
100%	0,4 aA	8,2 aA

*Os resultados foram submetidos à análise de variância (p<0,05) e teste de Tukey (p<0,05). Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si.

Houve interação entre os fatores palha e umidade de solo para a perda estimada de hexazinona associada a sedimentos (TABELA 8). Já para o fator momento de chuva, não houve interação com nenhum dos outros fatores bem como este fator não influenciou nas perdas ao ser analisado individualmente. Como os sedimentos gerados não tiveram influência do momento de chuva (TABELA 6), este fator também não influenciou a perda de hexazinona associada aos sedimentos.

Para ambos os níveis de umidade de solo, houve diferença entre ter ou não ter palha sobre o solo, isto é, conforme seria esperado, o solo exposto gerou maiores perdas de produto, mas entre os dois níveis de palha não houve diferença. Nos tratamentos com solo exposto, aqueles com 18% (v/v) de umidade de solo (T3 e T4) apresentaram maiores perdas do herbicida (466,6 mg ha⁻¹), diferindo estatisticamente dos outros dois tratamentos (T1 e T2) com 10% (v/v) de umidade de solo (260,2 mg ha⁻¹). Para estes tratamentos, a falta de mecanismos que retardam o início do escoamento, como a cobertura vegetal, contribui para maiores perdas de sedimentos e agroquímicos (MÜLLER *et. al.*, 2004; SPOHR *et. al.*, 2009).

Figura 9 - Médias das estimativas de perdas de hexazinona ligada a sedimentos em g ha^{-1} por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha)

Muitos são os modelos para avaliação do risco ambiental e de saúde humana oferecido por contaminantes, como os pesticidas, nos ambientes terrestres, aquáticos e na atmosfera. A agência estadunidense *Environmental Protection Agency* (EPA) oferece, entre outros, o modelo GENEEC[®] que gera valores de concentração ambiental de pesticidas como resultado de escoamento superficial proveniente de uma área agrícola de 10 ha num ambiente aquático de 1 ha e 2 m de profundidade, ou seja, com volume total de 20000 m^3 . A partir dos dados de entrada (*input*), por exemplo, solubilidade, K_d , taxa de aplicação, entre outros, obtidos na bula do produto e na base de dados da *Pesticide Properties DataBase* (PPDB), o modelo gerou um pico de 24,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e médias máximas de 24,2; 22,8; 20,0 e 18,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ após 4, 21, 60 e 90 dias, respectivamente. Para esse mesmo cenário, os picos de escoamento, T4 e T8, obtidos neste trabalho resultariam nas concentrações de 8,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 8,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, os quais são menores, mas não muito discrepantes dos valores modelados. Esses valores estão abaixo das $\text{CL}_{50(96h)}$ para toxicidade em peixes *Hyphessobrycon callistus* (Tetra-serpae), segundo a bula do produto comercial, e em *Oncorhynchus mykiss* (Truta arco-íris), para o ingrediente ativo segundo a PPDB. Essas concentrações se enquadrariam no que regulamentam a EPA (2012) dos Estados Unidos e o Ministério da Saúde da Nova Zelândia (2008) como a máxima admitida em água de 0,4 mg L^{-1} . A União Européia proibiu o uso de hexazinona através da emenda 777/2006 que amplia a lista de

substâncias químicas estabelecida no Regulamento 304/2003 referente à exportação e importação de produtos químicos perigosos à saúde humana e ao ambiente. No Brasil, a resolução 357/05 do CONAMA não contempla valores máximos para hexazinona em água.

Em síntese, as moléculas de hexazinona foram basicamente transportadas em solução pela água da enxurrada (FIGURA 10) com valores entre 0,6 e 4,4%, não sendo possível observar padrões entre os níveis de palha para a perda total. Já a fase associada aos sedimentos foi praticamente nula, alcançando no máximo 0,15% da dose aplicada (APÊNDICE A).

A maior perda média total observada, 4,4% para T8, foi similar às identificadas por Davis *et. al.* (2013), até 3,8% em plantações de cana-de-açúcar irrigada na Austrália. Pesticidas de alta solubilidade tendem a apresentar, em longo prazo, perdas de até 0,5%, exceto quando ocorrem eventos severos de chuva e escoamento, caso do presente trabalho, no qual essas perdas podem até triplicar e já serem consideradas catastróficas (WAUCHOPE, 1978). Ainda de acordo com este autor, outras condições como relevos acentuados e curtos períodos entre a aplicação do produto e a primeira chuva agravam ainda mais estes cenários. Müller *et. al.* (2004) obtiveram perdas de hexazinona variando entre 0,3% e 38% ao simular variadas intensidades e volumes de chuva em duas declividades, 20 e 30%. Os valores aqui obtidos também estão dentro dos observados em outros estudos (GUO *et. al.*, 2007; MCBROOM *et. al.*, 2013; MASTERS *et. al.*, 2013; PRICHARD *et. al.*, 2005).

Figura 10 - Perdas percentuais de hexazinona em solução e ligadas a sedimentos em relação à quantidade aplicada

4.3 Diuron

A presença de palha e a umidade do solo influenciaram de forma significativa enquanto que o momento de chuva não influenciou as perdas de diuron por escoamento superficial, principalmente quando carregado na forma livre em solução (TABELA 9). No entanto, não houve interação entre os fatores palha, umidade de solo e momento de chuva, seja em pares ou todos em conjunto.

Na presença da palhada, em média, o escoamento do diuron na forma livre em solução reduziu de 56,5 para 20,0 g ha⁻¹, o que corresponde a 4,0 e 1,4% da quantidade aplicada, respectivamente (TABELA 9) (FIGURA 11). Considerando uma palhada de 14 t ha⁻¹, apenas 50% dessa quantidade foi suficiente para retardar ou amenizar as perdas de diuron em sistema de cana crua, similarmente à presença de 100%. Neste sentido, não haveria problemas em se destinar 50% da palha para outros interesses, como a co-geração de combustível, alimentação de animais, fomalhas, etc. A literatura sugere que a quantidade sorvida de herbicida é proporcional à quantidade de palha disposta sobre o solo (ROSSI *et. al.*, 2013). No entanto, mais recentemente, Tonieto *et. al.* (2016) observaram que praticamente todo o herbicida aplicado ficou retido nos primeiros 2,5 cm de palha (= 5,7 t ha⁻¹), indicando que incrementos na sua quantidade não influenciam a retenção do

produto. Isso ratifica os resultados aqui observados, visto que não houve diferença estatística entre as quantidades de diuron escoadas com 7 t ha^{-1} (5 cm) e 14 t ha^{-1} (9 cm) de palha. Maciel e Velini (2005) verificaram situação similar na recuperação de 50% de um traçante que simula herbicida solúvel ser alcançada com os mesmos 3,75 mm de chuva tanto para solo com 6 t ha^{-1} de palha quanto para 9 t ha^{-1} .

Tabela 9 – Médias das perdas de diuron por escoamento superficial para os fatores palha e umidade de solo

Fator	Médias (g ha^{-1})
Palha (14 t ha^{-1})	
0	56,5 B
50%	19,7 A
100%	20,3 A
DMS = 22,0	
Umidade de solo (v/v)	
10%	22,9 A
18%	41,4 B
DMS = 14,9	

*Médias seguidas da mesma letra não foram estatisticamente diferentes para Tukey $p < 0,05$.

As perdas de diuron dissolvido na água por escoamento superficial foram maiores quando o solo encontrava-se com a umidade mais elevada (41,4 versus $22,9 \text{ g ha}^{-1}$ a 18 e 10% de umidade, respectivamente) (TABELA 9). Normalmente, quanto maior o teor inicial de água no solo, maiores os volumes de água perdidos por escoamento, uma vez que o solo se satura mais rapidamente (MÜLLER *et. al.*, 2004; ZHAO *et. al.*, 2015). Portanto, apesar da menor solubilidade, o diuron também segue o padrão de que enxurradas mais intensas deslocam maiores quantidades da molécula.

Figura 11 – Médias das perdas de diuron em solução em g ha^{-1} por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha; tratamentos pares: chuva imediata, tratamentos ímpares: chuva 3 dias após aplicação)

O fator momento de chuva não interferiu de maneira significativa no escoamento do diuron, sugerindo que 3 dias não foram suficientes para resultar em sua perda, seja por degradação, volatilização e, principalmente, por processos de sorção (FIGURA 11). Provavelmente, esse resultado deveu-se à aplicação do herbicida na palha, uma vez que estudo prévio mostrou que o tempo de residência (“aging”) aumenta consideravelmente o coeficiente de sorção do diuron no solo ($K_{d,app}$ aumentou de 5,5 para 13,2 L kg^{-1} para o solo sem palha e de 5,6 para 10,4 L kg^{-1} para o solo com palha entre 0 e 28 dias, respectivamente) (GIORI *et. al.*, 2014b), o que deveria resultar em menor escoamento na forma livre em solução. Neste mesmo trabalho, Giori *et. al.* (2014b) observaram também que a presença de palha não aumentou a sorção do diuron. Os autores justificaram que a superfície pouco reativa da palha, principalmente nos estágios iniciais de decomposição, não favoreceu as interações entre a palha e as moléculas do herbicida.

A sorção de diuron em Latossolos, ou outros solos com textura argilosa, varia entre 61 e 98% da quantidade aplicada (ARSEGO, 2009; CROSSAN *et. al.*, 2002; EMBRAPA, 2004; GIORI *et. al.*, 2014a). Com o objetivo de estimar a quantidade de diuron associada aos sedimentos perdida por escoamento, adotou-se o pior cenário, ou seja, que 90% de suas moléculas foram sorvidas, que toda a quantidade aplicada ficou retida na camada superior de 0-1 cm de solo e que não houve dissipação da molécula. Novamente, em média, as perdas foram maiores na

ausência da palhada (2,9 versus 0,06 g ha⁻¹) (TABELA 10) (FIGURA 12), mas estas foram muito inferiores às quantidades escoadas livres em solução (TABELA 9).

Tabela 10 – Médias das perdas de diuron ligado a sedimentos (mg ha⁻¹) nos 3 níveis de palha e 2 níveis de umidade de solo

Palha	Umidade de solo	
	10%	18%
0	2076,1 aB	3722,0 bB
50%	30,1 aA	123,8 aA
100%	3,0 aA	65,1 aA

*Os resultados foram submetidos à análise de variância ($p < 0,05$) e teste de Tukey ($p < 0,05$). Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si.

Neste caso, houve interação entre os fatores palha e umidade de solo para a perda de diuron associada aos sedimentos (TABELA 10). Já o momento de chuva não interferiu na produção de sedimentos e, por isso, como era de se esperar, não influenciou significativamente as perdas do diuron para esta fase.

Na ausência da palhada, aqueles tratamentos com 18% (v/v) de umidade de solo (T3 e T4) apresentaram maiores perdas do herbicida (3,7 g ha⁻¹), diferindo estatisticamente dos outros dois tratamentos (T1 e T2) com 10% (v/v) de umidade de solo (2,1 g ha⁻¹). Os mecanismos que retardam o início e a intensidade do escoamento superficial, como a presença de resíduos vegetais e baixos teores de água no solo, minimizam as perdas de água, sedimentos e agroquímicos aplicados (MÜLLER *et. al.*, 2004). Além disso, o aumento da umidade do solo favorece a sorção de diuron, uma vez que sua molécula apresenta polaridade, isto é, a presença de água facilita sua difusão pelos agregados do solo (ROY *et. al.*, 2000). O maior potencial de sorção favoreceu a interação do herbicida com os sedimentos do solo, os quais podem ser carregados por escoamento superficial.

Figura 12 - Médias das estimativas de perdas de diuron ligado aos sedimentos em g ha⁻¹ por tratamento (1-4: solo exposto, 5-8: 50% palha e 9-12: 100% palha)

Por outro lado, convém salientar que a presença da palhada inibiu quase que completamente o escoamento das moléculas de diuron associadas aos sedimentos (< 0,01% da quantidade aplicada).

Muitos são os modelos para avaliação de riscos ambiental e de saúde humana oferecidos por contaminantes, como os pesticidas, nos ambientes terrestres, aquáticos e na atmosfera. A agência estadunidense EPA oferece, entre outros, o modelo GENEEC[®] que gera valores de concentração ambiental de pesticidas como resultado de escoamento superficial proveniente de uma área agrícola de 10 ha num ambiente aquático de 1 ha e 2 m de profundidade (20000 m³). A partir dos dados de entrada (*input*) obtidos na bula do produto e na base de dados da PPDB, o modelo gerou um pico de 40,72 µg L⁻¹ e médias máximas de 40,4; 38,8; 35,5 e 33,2 µg L⁻¹ após 4, 21, 60 e 90 dias, respectivamente. Para esse mesmo cenário, o pico de escoamento obtido neste trabalho (T4, solo sem palha e 18% de umidade) resultaria na concentração de 41,6 µg L⁻¹, totalmente condizente com os valores modelados. Todos esses valores estão abaixo da CL_{50(96h)} para toxicidade em peixes *Hyphessobrycon callistus* e *Cyprinodon variegatus*, segundo a bula do produto e a PPDB, respectivamente, mas muito acima do que regulamenta a Directiva 2008/105/CE da União Européia para a concentração máxima admissível, 1,8 µg L⁻¹, ou média anual de 0,2 µg L⁻¹ em corpos d'água. No Brasil, a resolução 357/05 do CONAMA não contempla valores máximos de diuron em água.

É válido lembrar que o modelo GENEEC, segundo a própria EPA, avalia de maneira bem conservadora os riscos de contaminação dos corpos d'água superficiais. O modelo considera a área de contribuição do contaminante imediatamente adjacente ao manancial. No Brasil, a Lei Nº 12651 de 25 de maio de 2012, Código Florestal Brasileiro, regulamenta faixas de mata ciliar como áreas de preservação permanente de acordo com as dimensões do corpo d'água (BRASIL, 2012). Essas faixas funcionam como áreas de amortecimento de enxurradas, de entrada de sedimentos e de contaminantes tanto em solução quanto associados a esses sedimentos, atuando como verdadeiros filtros naturais que impedem ou reduzem as concentrações de potenciais contaminantes (SAUER; DANIEL, 1987; SCHMITT *et. al.*, 1999). Dessa forma, as concentrações, modeladas e reais, aqui obtidas se amenizariam ao atravessar essas áreas antes de encontrar o manancial mais próximo.

Em resumo, as moléculas de diuron foram majoritariamente carregadas livres em solução pela água da enxurrada, principalmente quando o solo encontrava-se descoberto, o que correspondeu a 3,2-5,9% da quantidade aplicada (FIGURA 13). Já o carregamento associado aos sedimentos permaneceu entre 0,14 e 0,31%. Na presença da palha, as perdas nas formas livres foram bastante menores, de 0,7 a 3,0%, sendo aquelas associadas aos sedimentos praticamente nulas (< 0,01%) (APÊNDICE B). Mesmo apresentando solubilidade muito inferior à da hexazinona, as perdas relativas totais de diuron se sobrepuseram. Dores *et. al.* (2009) obtiveram perda horizontal de diuron mais de 170 vezes maior que as perdas no perfil do solo, sugerindo que este herbicida tem como principal via de dissipação o escoamento superficial. Neste sentido, o sistema cana crua pode atenuar consideravelmente a contaminação de águas superficiais por este herbicida. Em contrapartida, a presença de palha não foi suficiente para atenuar as perdas de hexazinona por escoamento superficial, apesar de elas serem inferiores ao diuron. Negrisoni *et. al.* (2011) verificaram que apenas 2,5 mm de chuva são capazes de translocar as moléculas de hexazinona da palha para o solo devido ao seu alto potencial de mobilidade. Assim sendo, após atingir o solo, este herbicida deve facilmente infiltrar no seu perfil, limitando seu escoamento superficial.

As perdas em solução estão de acordo com o observado por Davis *et. al.* (2013), que avaliaram a presença de diuron na água escoada em zonas de cana-

de-açúcar irrigada da Austrália. Após a primeira irrigação, cerca de 2% do herbicida foi perdido via escoamento superficial.

Figura 13 - Perdas percentuais de diuron em solução e ligadas a sedimentos em relação à quantidade aplicada

Dores *et. al.* (2009) também observaram valores similares para a perda de diuron em solução em caso de solo exposto, cerca de 4%. Entretanto, os autores detectaram situação inversa a este presente trabalho ao quantificar maiores perdas ligadas aos sedimentos, 10%, totalizando 14% de perda média total de diuron. Outros estudos também obtiveram perdas similares às aqui observadas (GUO *et. al.*, 2007; MASTERS *et. al.*, 2013).

5 CONCLUSÃO

A presença da palha não atenuou as perdas da hexazinona, mas atenuou as perdas de água, sedimentos e do diuron por escoamento superficial em solução. Isto sugere que a presença da palha não influencia o escoamento de moléculas mais solúveis (hexazinona), mas influencia aquelas menos solúveis, com maior potencial de sorção (diuron). No solo desnudo, a perda de diuron livre na solução foi maior que a de hexazinona (4,0 versus 2,3% da quantidade aplicada), o que sugere a maior infiltração da hexazinona no perfil do solo devido ao seu menor potencial de sorção. A permanência de 7 t ha⁻¹ de palha é suficiente para controlar as perdas de diuron, água e sedimentos e, sendo assim, quantidades superiores a esta podem ser destinadas a outros interesses como os surgentes.

A umidade de solo está diretamente relacionada com as perdas de água, sedimentos, hexazinona e diuron, sendo que maiores teores de água no solo promovem maiores perdas em razão de o solo ficar mais vulnerável às altas taxas de escoamento superficial. Em média, para ambas as moléculas, as perdas dobraram quando o solo apresentava 18% de umidade (versus 10%), passando de 1,3 para 2,7% no caso da hexazinona e de 1,6 para 3,0% no caso do diuron.

Um evento de chuva três dias após a aplicação de diuron e hexazinona não é tempo suficiente para a dissipação das moléculas e redução significativa de suas perdas por vias horizontais.

Para ambos os herbicidas, as maiores perdas se deram em solução, sendo a fase associada aos sedimentos muito pequena ou praticamente nula. Isso ocorreu devido a considerável redução de sedimentos promovida pela palha e, ainda, para a hexazinona, devido sua baixa afinidade pelas partículas do solo.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT/MAPA. Consulta de ingrediente ativo. 2016. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em: 18 jul. 2016.
- ALISTER, C.; ARAYA, M.; KOGAN, M. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. **Ciencia E Investigacion Agraria**, Santiago, v. 38, p.243-251, 2011.
- ANA. Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama nacional/ Agência Nacional da Águas; Engecorps/Cobrape. - Brasília: ANA: Engecorps/Cobrape. 2 v. ilustr. 2010.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias autorizadas. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>> Acesso em: 05 jul. 2016.
- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water & wastewater. 2540 D - TOTAL SUSPENDED SOLID DRIED AT 103-105°C. 21 ed. Washington, 2005.1496 p.
- ARALDI, R.; VELINI, E. D.; GOMES, G.L.G.C.; TROPALDI, L.; SILVA, I.P.D.E.; CARBONARI, C. A. Performance of herbicides in sugarcane straw. **Ciencia Rural**. Santa Maria, v.45,p.2106-2112, 2015.
- ARBEX, M.A.; MARTINS, L.C.; DE OLIVEIRA, R.C.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, F.F.; CANCADO, J.E.D.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal of Epidemiology and Community Health**, London, v.61, p.395-400,2007.
- ARSEGO, I.B. **Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de textura contrastante**. 2009. 66p. Dissertação (Mestrado na área de Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- BAINBRIDGE, Z.T.; BRODIE, J.E.; FAITHFUL, J.W.; SYDES, D.A.; LEWIS, S.E. Identifying the land-based sources of suspended sediments, nutrients and pesticides discharged to the Great Barrier Reef from the Tully-Murray Basin, Queensland, Australia. **Marine and Freshwater Research**, Collingwood, v.60, p.1081-1090, .2009.
- BEZERRA, S.A.; CANTALICE, J.R.B. Erosão entre sulcos em diferentes condições de cobertura do solo, sob cultivo da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 565-573, jun 2006.
- BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis n 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis n 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória

nº 2.166- 67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 25 mai 2012.

CARBONARI, C.; VELINI, E.; NEGRISOLI, E.; CORRÊA, M.; ROSSI, C. Eficácia da associação entre os herbicidas clomazone e hexazinona no controle de plantas daninhas em cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 9, n. 1, p. 17-25, abr. 2010a.

CARBONARI, C.A.; VELINI, E.D.; CORREA, M.R.; NEGRISOLI, E.; ROSSI, C.V.; OLIVEIRA, C.P. Efeitos de períodos de permanência de clomazone + hexazinona no solo e na palha de cana-de-açúcar antes da ocorrência de chuvas na eficácia de controle de plantas daninhas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 197-205, 2010b.

CARNEIRO, F.F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R.M.; AUGUSTO, L.G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N.M.; ALEXANDRE, V.P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M.S.C. **Dossiê ABRASCO** – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. ABRASCO, Rio de Janeiro, abril de 2012. Pt 1 98p.

CAVENAGHI, A.L.; ROSSI, C.V.S.; NEGRISOLI, E.; COSTA, E.A.D.; VELINI, E. D.; TOLEDO, R.E.B. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 831-837, Dec. 2007.

CEPEA. **Relatório do PIB das Cadeias – análises do acumulado de 2015**. Piracicaba, SP. 2015. 13p

CHEONG, L.R.N.; TEELUCK, M. The Practice of Green Cane Trash Blanketing in the Irrigated Zone of Mauritius: Effects on Soil Moisture and Water Use Efficiency of Sugarcane. **Sugar Tech**, NewDelhi, v.18, p.124-133, 2016.

CONAB. **Acomp. safra bras. cana, v. 2 - Safra 2015/16**, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, abril 2016.p. 1-76.

CONAB. **Cana-de-açúcar Brasil - Séries históricas, safras 2005/06 a 2014/15**. Brasília, 2014. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1523&t=2>> Acesso em: 20 de out. 2015.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº375 , de 29 de agosto de 2006. **Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Brasília, 2006.32 p.

CORREIA, N.M.; DURIGAN, J.C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 11-17, Mar. 2004.

CROSSAN, A.N. LEE, N.; SHARMA, R.; KENNEDY, I.R.; BECKETT, R. Assessment of the distribution of pesticides on soil particle fractions in simulated irrigation run-off using centrifugal SPLITT fractionation and ELISA. **Analytica Chimica Acta**. Amsterdam, v. 468, p.199-208 ,2002.

DA SILVA, G.R.V.; DE SOUZA, Z.M.; MARTINS, M.V.; BARBOSA, R.S.; DE SOUZA, G.S. Soil, water and nutrient losses by interrill erosion from green cane cultivation. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, Viçosa, v.36, p.963-970,2012.

DANTAS, A.D.B.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; BALLEJO, R.R.; BERNARDO, L. D. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 373-380, Set.2009.

DAVIS, A.M. ; THORBURN, P.J.; LEWIS, S.E.; BAINBRIDGE, Z.T.; ATTARD, S. J.; MILLA, R.; BRODIE, J.E. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. **Agriculture Ecosystems & Environment**. Amsterdam, v. 180, p.123-135, 2013.

DORES, E. ;SPADOTTO, C.A.; WEBER, O.L.S.; CARBO, L.; VECCHIATO, A.B.; PINTO, A.A. Environmental Behaviour of Metolachlor and Diuron in a Tropical Soil in the Central Region of Brazil. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 197, p.175-183, 2009.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Levantamento detalhado dos solos do campo experimental do CNPMA, Jaguariúna, SP**. Jaguariúna, Dez. 2001. 41p. (Boletim de Pesquisa).

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sorção de Diuron em Solos com Diferentes Texturas**. Jaguariúna, Nov. 2009.5p. (Circular Técnica,9).

EPA. United States Environmental Protection Agency. **2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**. Washington, 2012.20p.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Generic Estimated Environmental Concentration Model - GENEEC®**. Washington, Aug. 2001.

FAO. Food and Agriculture Organization. FAOStats 2013. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>> Acesso em: 3 dez. 2014.

FAO. Food and Agriculture Organization. FAOStats2015.Disponível em <http://faostat3.fao.org/browse/rankings/commodities_by_regions/E> Acesso em: 10 jun. 2016.

FOLONI, L.L.; PLESE, L.P.M.; SILVA, C.L.; FILHO, J.T. Avaliação de herbicidas aplicados em pós-emergência sobre e sob a palha em cana crua e o destino ambiental. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 29, n. 2, p. 447-455, Jun. 2011.

GALDOS, M.V.; CERRI, C.C.; CERRI, C.E.P. Soil carbon stocks under burned and unburned sugarcane in Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 153, p.347-352, 2009.

GARCIA, D.B.; ALVES, S.N.R.; CASON, J.B.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Lixiviação de diuron, hexazinona e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.11, n.2, p.222-230, Ago. 2012.

GIORI, F.G. TORNISIELO, V.L.; CERRI, C.E.P.; REGITANO, J.B. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B - Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v.49, p.352-360, 2014.

GIORI, F.G.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. The Role of Sugarcane Residues in the Sorption and Leaching of Herbicides in Two Tropical Soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht. v.225,9 p. 2014.

GUO, L.; KELLEY, K.; GOH, K.S. Evaluation of sources and loading of pesticides to the Sacramento River, California, USA, during a storm event of winter. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 26, p. 2274-2281, 2007.

HOLMES, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 88, p. 7-13, 2014

IBGE. **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro, 2011. 268p.

IBGE. Indicadores IBGE - Estatística da produção agrícola. Brasília, DF. 2013. 13p

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

LAMOREAUX, R. J.; JAIN, R.; HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **Brighton Crop Protection Conference - Weeds**, Brighton, v. 3, p. 1015-1020, 1993.

LIU, N.; CHARRUA, A.B.; WENG, C.H.; YUAN, X.L.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, Oxford, v.198, p.55-62, 2015.

LOH, Y.R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M.E.; DAS, C. A. Sugarcane bagasse - The future composite material: A literature review. **Resources Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 75, p.14-22 , 2013.

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

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Estatística s e Dados Básicos de Economia Agrícola**. Brasília. Jun. 2015. 54p.

MARTINS FILHO, M.V.; LICCIOTI, T.T.; PEREIRA, G.T.; MARQUES JÚNIOR, J.; SANCHEZ, R.B. Perdas de solo e nutrientes por erosão num Argissolo com resíduos vegetais de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29,n. 1, p. 8-18, Mar. 2009.

MARTINS, A.S.; FERREIRA, T.C.R.; CARNEIRO, R. L.; LANZA, M.R.V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron herbicides by H₂O₂/UV and toxicity assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas,v. 25, n. 11, p. 2000-2006, 2014.

MASTERS, B.; ROHDE, K.; GURNER, N.; REID, D. Reducing the risk of herbicide runoff in sugarcane farming through controlled traffic and early-banded application. **Agriculture Ecosystems & Environment**. Amsterdam,v.180, p.29-39, 2013.

MCBROOM, M.W.; LOUCH, J.; BEASLEY, R.S.; CHANG, M.; ICE, G.G. Runoff of Silvicultural Herbicides Applied Using Best Management Practices. **Forest Science**. Bethesda, v.59,v.197-210, 2013.

MICHELAZZO, M.B.; BRAUNBECK, O.A. Análise de seis sistemas de recolhimento do palhço na colheita mecânica da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira De Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 5, p. 546-552, Out. 2008.

NEW ZEALAND. Ministry of Health. **Drinking-water Standards for New Zealand 2005** (Revised 2008). Wellington, New Zealand, 2008.175p.

MULLER, K.; TROLOVE, M.; JAMES, T.K.; RAHMAN, A. Herbicide loss in runoff: effects of herbicide properties, slope, and rainfall intensity. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood,v. 42, p.17-27, 2004.

NACHIMUTHU, G.; HALPIN, N.V.; BELL, M.J. Effect of sugarcane cropping systems on herbicide losses in surface runoff.**Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.557, p.773-784,2016.

NEGRISOLI, E.; VELINI, E.D.; CORRÊA, M.R.; ROSSI, C.V.S.; 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**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 169-177, Mar. 2011.

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

PEREIRA, E.V.; GIORI, F.G.; NASCIMENTO, A.L.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Effects of soil attributes and straw accumulation on the sorption of hexazinone and tebutiuron in tropical soils cultivated with sugarcane. **Journal of Environmental Science and Health Part B - Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v.50, p.238-246, 2015.

PPDB.Pesticide Properties DataBase.**THE PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>>
Acesso em: 18 maio 2016.

PRICHARD, T.; TROIANO, J.; MARADE, J.; GUO, F.; CANEVARI, M. Movement of diuron and hexazinone in clay soil and infiltrated pond water. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, p.2005-2017, 2005.

REGITANO, J.B.; BONFLEUR, E.J. Pesticides residues in the environment: processes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGRICULTURAL AND AGROINDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Proceedings...** Foz do Iguaçu: II SIGERA, 2011. p. 77-82.

ROCHA, P.R.R.; FARIA, A.T.; BORGES, L.G.F.C.; SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A.; FERREIRA, E.A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta daninha**, Viçosa, v. 31, n. 1, p. 231-238, Mar. 2013.

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

ROSSI, C.V.S.; VELINI, E.D.; LUCHINI, L.C.; NEGRISOLI, E.; CORRÊA, M.R.; PIVETTA, J.P.; COSTA, A.G.F.; SILVA, F.M.L. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**. Viçosa, v. 31, p. 223-230, 2013.

ROY, C.; GAILLARDON, P.; MONTFORT, F. The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. **Pest Management Science**, Chichester, v. 56, p.795-803, 2000.

SANTOS, E.A.; CORREIA, N.M.; SILVA, J.R.M.; VELINI, E.D.; PASSOS, A.B.R.J.; DURIGAN, J.C. Herbicide detection in groundwater in Corrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 33, p.147-155, 2015.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SÃO PAULO. Lei 11241, de 19 de setembro de 2002. **Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas**. DOE: v 112, n 180. 20 de setembro de 2002. Seção I. p2.

SAUER, T.J.; DANIEL, T.C. Effect of tillage system on runoff losses of surface-applied pesticides. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 51, p. 410-415, Mar. 1987.

SCHMITT, T.J.; DOSSKEY, M.G.; HOAGLAND, K.D. Filter strip performance and processes for different vegetation, widths, and contaminants. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, p.1479-1489, 1999.

SHAH, V. P.; MIDHA, K. K.; DIGHE, S.; MCGILVERAY, I. J.; SKELLY, J. P.; YACOBI, A.; LAYLOFF, T.; VISWANATHAN, C. T.; COOK, C. E.; MCDOWALL, R. D.; PITTMAN, K. A.; SPECTOR, S. Analytical methods validation: Bioavailability, Bioequivalence and Pharmacokinetic Studies. **Pharmaceutical Research**, v. 9, n. 4, p. 588-592, 1992.

SHAW, M.; FURNAS, M. J.; FABRICIUS, K.; HAYNES, D.; CARTER, S.; EAGLESHAM, G.; MUELLER, J.F. Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v.60, p.113-122, 2010.

SILVA, G. R. V.; SOUZA, Z. M.; MARTINS FILHO, M. V.; BARBOSA, R. S.; SOUZA, G. S. Soil, water and nutrient losses by interrill erosion from green cane cultivation. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 3, p. 963-970, jun 2012.

SINDIVEG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal. **Balanço 2015**: Setor de agroquímicos confirma queda de vendas. São Paulo, março, 2016. 3 p.

SOUZA, G.B.; MARTINS FILHO, M.V.; MATIAS, S.S.R. Perdas de solo, matéria orgânica e nutrientes por erosão hídrica em uma vertente coberta com diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar em Guariba - SP. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 32, n. 3, p. 490-500, June 2012.

SOUZA, M.D. Desenvolvimento e utilização de um simulador de chuvas para estudos de atributos físicos e químicos do solo relacionados a impactos ambientais. **Embrapa Meio Ambiente**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 20p. (**Documentos**, 37)

SOUZA, R.A.; TELLES, T.S.; MACHADO, W.; HUNGRIA, M.; FILHO, J.T.; GUIMARÃES, M.F. Effects of sugarcane harvesting with burning on the chemical and microbiological properties of the soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. Amsterdam, v 155. p. 1-6. Mar. 2012.

SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Soil tillage and precision agriculture - A theoretical case study for soil erosion control in Brazilian sugar cane production. **Soil & Tillage Research**, Amsterda, v. 61, p.47-54, 2001.

SPOHR, R.B.; CARLESSO, R.; GALLÁRRETA, C.G.; PRÉCHAC, F.G.; PETILLO, M.G. Modelagem do escoamento superficial a partir das características físicas de alguns solos do Uruguai. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 1, p. 74-81, Feb. 2009.

STREK, H. J.; WEBER, J. B. Adsorption, mobility and activity comparisons between alachlor (Lasso) and metolachlor (Dual). **Proceedings Southern Weed Science Society**, Las Cruces, v. 35, p. 332-338, 1982.

SZCZERBOWSKI, D.; PITARELO, A.P.; FILHO, A.Z.; RAMOS, L.P. Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrates components of sugarcane bagasse and straw. **Carbohydrates Polymers**, Oxford, v. 114, p. 95-101, 2014.

THOMAZ, E.L.; VESTENA, L.R. Measurement of runoff and soil loss from two

differently sized plots in a subtropical environment (Brazil). **Earth Surface Processes and Landforms**. Chichester, v.37, p.363-373, 2012.

TONIETO, T.A.P.; DE PIERRI, L.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Fate of Tebuthiuron and Hexazinone in Green-Cane Harvesting System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.64, p.3960-3966, 2016.

TRIVELIN, P.C.O.; VICTORIA, R.L.; RODRIGUES, J.C.S. Aproveitamento por soqueira de cana-de-açúcar de final de safra do nitrogênio da aquamônia-15N e uréia-15N aplicado ao solo em complemento à vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.12, p. 1375-1385, Dez. 1995.

UNIÃO EUROPEIA. Jornal Oficial da União Europeia. DIRECTIVA 2008/105/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 16 de Dezembro de 2008 relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água.

UNIÃO EUROPEIA. Jornal Oficial da União Europeia. REGULAMENTO (CE) n 304/2003 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 28 de Janeiro de 2003 relativo à exportação e importação de produtos químicos perigosos.

UNICA. Acompanhamento de Safra. Previsão de safra 2014/2015. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=81>> Acesso em: 3 dez. 2014

VITTI, A.C.; TRIVELIN, P.C.O.; CANTARELLA, H.; FRANCO, H.C.J.; FARONI, C. E.; OTTO, R.; TRIVELIN, M.O.; TOVAJAR, J.G. Mineralização da palhada e crescimento de raízes de cana-de-açúcar relacionados com a adubação nitrogenada de plantio. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, Viçosa, v. 32, n. spe, p. 2757-2762, Dec. 2008.

VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N. Partitioning of selected antifouling biocides in the aquatic environment. **Marine Environmental Research**. Oxford, v. 53, n. 1, p. 1-16, Feb. 2002.

WAUCHOPE, R.D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – A review. **Journal Of Environmental Quality**. Madison, v. 7, n. 4, p. 459-472, Dec. 1978.

ZHAO, N.N.; YU, F.L.; LI, C.Z.; ZHANG, L.; LIU, J.; MU, W.B.; WANG, H. Soil Moisture Dynamics and Effects on Runoff Generation at Small Hillslope Scale. **Journal of Hydrologic Engineering**, Reston, v. 20, p.13, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Perdas absolutas e relativas de hexazinona na fase em solução, na fase ligada a sedimentos e a perda total.

Tratamento	Em solução		Em sedimentos		Total	
	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)
T1	5.83	1.47	0.25	0.06	6.07	1.53
T2	7.42	1.87	0.27	0.07	7.70	1.94
T3	7.11	1.79	0.38	0.10	7.49	1.89
T4	16.41	4.14	0.55	0.14	16.97	4.28
T5	5.29	1.34	0.01	0.00	5.30	1.34
T6	4.67	1.18	0.00	0.00	4.68	1.18
T7	3.29	0.83	0.01	0.00	3.29	0.83
T8	17.31	4.37	0.03	0.01	17.33	4.38
T9	2.23	0.56	0.00	0.00	2.23	0.56
T10	4.57	1.15	0.00	0.00	4.57	1.15
T11	13.08	3.30	0.01	0.00	13.09	3.31
T12	8.01	2.02	0.00	0.00	8.02	2.02

*valores menores que 0,01% foram considerados como zero.

APÊNDICE B

Perdas absolutas e relativas de diuron na fase em solução, na fase ligada a sedimentos e a perda total.

Tratamento	Em solução		Em sedimentos		Total	
	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)	Absoluta (g ha ⁻¹)	Relativa (%)
T1	44.48	3.17	1.98	0.14	46.45	3.31
T2	46.55	3.32	2.17	0.15	48.72	3.47
T3	51.65	3.68	3.03	0.22	54.68	3.89
T4	83.20	5.93	4.41	0.31	87.61	6.24
T5	17.38	1.24	0.04	0.00	17.42	1.24
T6	11.26	0.80	0.02	0.00	11.28	0.80
T7	13.40	0.95	0.04	0.00	13.44	0.96
T8	36.63	2.61	0.20	0.01	36.83	2.62
T9	7.28	0.52	0.00	0.00	7.28	0.52
T10	10.39	0.74	0.00	0.00	10.39	0.74
T11	41.81	2.98	0.09	0.01	41.91	2.98
T12	21.71	1.55	0.04	0.00	21.74	1.55

*valores menores que 0,01% foram considerados como zero.