Universidade de São Paulo
Escola superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua

Thiago Antonio Pinheiro Tonieto

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

Piracicaba
2014

Thiago Antonio Pinheiro Tonieto
Engenheiro Agrônomo

Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no 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
2014

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

Tonieto, Thiago Antonio Pinheiro
Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua / Thiago Antonio Pinheiro Tonieto. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.
74 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.
Bibliografia.

1. Tebuthiuron 2. Hexazinona 3. Cana-de-açúcar 4. Sorção 5. Lixiviação I. Título

CDD 633.61
T665d

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

Aos Produtores rurais que lutam todos os dias no anonimato para o sustento da sua vida.

Ofereço

Aos meus pais, José Fernando e Sônia

Aos meus irmãos, Fernando e Lucas;

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente comigo em todos os momentos.

Aos meus pais Sônia e José Fernando que fizeram do meu sonho seu próprio objetivo e do meu objetivo sua própria luta. Muito obrigado!!!

Aos meus irmãos Fernando e Lucas pelo apoio e por todos os momentos vividos.

À Priscila pelo amor, paciência, ajuda e conselhos.

A todos os familiares, tios, tias, primos, primas, que incentivaram e acreditaram.

À Drª Jussara Regitano pela orientação e bons ensinamentos.

Ao amigo Fabrício Giori pela parceria, amizade e grande contribuição no mestrado.

Ao amigo Vinícius Vasconcelos pela parceira, apoio e amizade.

Aos amigos João Paulo, Hermes e Victor pela convivência no dia a dia e amizade.

Aos amigos Ruralinos, em especial, Guilherme Franco, Ingrid, Juliano e Aijânio.

Ao amigo Rafael Leal pela grande ajuda no início do mestrado, sempre com paciência e sem medir esforços.

Ao amigo Anderson Scarazate pela ajuda nos experimentos, sempre com dedicação.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e à Embrapa Solos, em especial, ao Dr. José Carlos Polidoro, pela contribuição na minha formação profissional e pessoal, além dos bons momentos vividos.

À Universidade de São Paulo pelo pela

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) pelo suporte para realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À Georg August Universität Göttingen e ao International Applied of Plant Nutrition pelo suporte e experiência adquirida.

À YARA fertilizantes, em especial, ao Dr. Luis Torres pelo grande apoio e atenção dispensada durante a visita em Hanninghof.

A todos do laboratório de ecotoxicologia do CENA/USP, especialmente a Rodrigo, Carlos Doreli e Valdemar pela contribuição para a realização dos experimentos.

Aos colegas Vinícius, Bruna, Marina, Eloana, Rafael, Altina, Kenia, Karina e Neidi pela convivência, ajuda e amizade, além de todos da pós-graduação do programa Solos e Nutrição de Plantas.

A todos aqueles que acreditaram e contribuíram, gostaria de deixar um especial “muito obrigado”.

“E no oitavo dia, Deus olhou para seu paraíso e disse: Eu preciso de um zelador. Eu preciso de alguém disposto a levantar-se antes do amanhecer, que ordenhe as vacas, que trabalhe o dia todo no campo, que ordenhe as vacas novamente, que vá para a cidade e fique até a meia-noite em uma reunião do conselho.

Eu preciso de alguém disposto a sentar-se durante toda a noite ao lado de um potro recém-nascido e vê-lo morrer, em seguida, secar os olhos e dizer: Talvez no próximo ano, Eu preciso de alguém que dê forma a uma madeira com um machado e que coloque um pedaço de pneu de carro como ferradura em um cavalo. Que, durante a época de plantio e colheita vai terminar a sua semana de 40 horas ao meio-dia da terça-feira e, depois, trabalhar mais 72 horas.
Eu preciso de alguém forte o suficiente para podar árvores e carregar fardos, mas delicado o suficiente para desmamar cordeiros e leitões. Alguém que vai parar seu trabalho para fazer uma tala na pata de um pássaro.

Tem que ser alguém que are profundamente, que semeie, plante, alimente, que ordenhe e coe o leite. Alguém que envolva sua família com suaves e fortes laços, que sorria e depois suspire e responda com sorriso nos olhos quando seu filho disser que quer passar a vida fazendo o que o pai faz: "Então, Deus fez o produtor rural”

"So God Made a Farmer”

SUMÁRIO

RESUMO.....11
ABSTRACT 13
1 INTRODUÇÃO 15
1.1 A cana-de-açúcar e o novo sistema de colheita.....15
1.2 Uso de herbicidas x implantação da cana crua 16
Referências 21
2 LIXIVIAÇÃO E EFICÁCIA DE CONTROLE DOS HERBICIDAS TEBUTHIURON E HEXAZINONA SOB DIFERENTES GRAUS DE DECOMPOSIÇÃO DA PALHA EM SISTEMA DE CANA CRUA.....29
2.1 Introdução 30
2.2 Material e Métodos.....33
2.1 Herbicidas 33
2.2.1 Ensaio de lixiviação.....33
2.2.2 Ensaio de eficácia 34
2.2.3 Solo 34
2.2.4 Palha 34
2.2.5 Ensaio de lixiviação.....35
2.2.6 Ensaio de eficácia 36
2.3 Resultados e Discussão.....38
2.3.1 Ensaio de lixiviação.....38
2.3.2 Experimento de eficácia de controle 40
2.4 Conclusão 44
Referências 44
3 INFLUÊNCIA DO ÁCIDO HÚMICO, REGIME DE CHUVA, PRODUTO COMERCIAL OU PADRÃO ANALÍTICO NA SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SISTEMA DE CANA CRUA...49
3.1 Introdução 50
3.2 Material e Métodos.....54
3.2.1 Herbicidas 54
3.2.2 Experimento de sorção.....54
3.2.3 Solo 55

3.2.4 Palha..... 56
3.2.5 Ácido húmico 56
3.2.6 Experimento de lixiviação 56
3.3 Resultados e Discussão 58
3.3.1 Sorção do tebuthiuron e da hexazinona. 58
3.3.2 Lixiviação do tebuthiuron e da hexazinona 62
3.4 Conclusão 68
Referências..... 68

RESUMO

Dinâmica dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua

A cana de açúcar é uma das principais culturas sob o ponto de vista estratégico e econômico do país. Atualmente, a manutenção da palha na superfície do solo devido a colheita mecanizada é um fator comum nas usinas e altera o manejo dos canaviais, principalmente devido ao volume de material depositado, que normalmente varia de 5 a 20 Mg ha^{-1}. O sistema de cana crua pode comprometer em muitos casos a eficácia do herbicida devido o aumento da sorção na camada superficial de palha e consequentemente diminuição da lixiviação, sendo a água da chuva a principal responsável pela sua transferência para o solo. Além disso, a mistura de fertilizantes e condicionadores de solo no tanque de aplicação pode diminuir a eficácia de controle dos herbicidas e eficiência do fertilizante. Por isso, os objetivos desta pesquisa foram: (i) avaliar a influência do grau de decomposição da palha na eficácia e lixiviação dos herbicidas (^{14}C) tebuthiuron e hexazinona; (ii) do regime de chuvas, do condicionador de solo (ácido húmico), da formulação comercial e do tempo de residência ("aging") na retenção (sorção) e lixiviação dos herbicidas (^{14}C) tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua. Para os ensaios de lixiviação, foram realizadas adaptações no protocolo para ensaios de lixiviação em colunas de acordo com a OECD (2004). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (4 tipos de palha), 2 moléculas e 3 repetições, mais 6 controles sem palha, totalizando 30 parcelas (colunas). O ensaio para determinar a eficácia de herbicidas foi conduzido em vasos com as formulações comerciais Combine 500 SC (tebuthiuron) e Broker 750 WG (hexaxinona) nas doses de 900 e 187,5 g i.a. ha^{-1}. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tipos de palha (diferenciadas quanto ao grau de decomposição), 2 moléculas, 4 repetições, mais 16 controles sem aplicação de herbicida, totalizando 48 parcelas.Os resultados mostraram que: (i) independentemente de seu grau de decomposição, a presença de palha na superfície do solo afetou o potencial de lixiviação dos herbicidas (85 e 78% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, ficaram retidos na palha). O grau de decomposição da palha afetou a eficácia de controle da hexazinona, mas não do tebuthiuron (84 e 98% de controle nos tratamentos de maior eficácia com a hexazinona e o tebuthiuron, respectivamente); (ii) observou-se que a forma de simulação da chuva influenciou a lixiviação dos herbicidas (27 e 39% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, foram lixiviadas quando se usou um único canal de vazão, enquanto que 43 e 42% foram lixiviados, respectivamente, com 4 canais de vazão). Foi observado uma tendência do ácido húmico atuar como co-solvente aumentando a mobilidade do tebuthiuron e hexazinona na presença de ingrediente ativo. Há diferença quando se utiliza ingrediente ativo ou produto comercial na execução de experimentos. O potencial de sorção do tebuthiuron e hexazinona foi baixo em todos os solos e tratamentos estudados (Kd = 0,61-3,20 L kg^{-1} para o tebuthiuron e Kd = 0,07-1,75 L kg^{-1} para a hexazinona). De forma geral, o sistema de cana crua promove significativas alterações na dinâmica dos herbicidas.

Palavras-chave: Tebuthiuron; Hexazinona; Cana-de-açúcar; Sorção; Lixiviação

ABSTRACT

Dynamics of the tebuthiuron and hexazinone herbicides in raw sugarcane agricultural systems

Sugarcane is an important crop from the point of view of strategic and economic of Brazil. Nowadays, the maintenance of straw at harvesting is a common practice in sugar cane plants and modify the management of sugarcane crop owing to the amount of material deposited on the soil surface (5 to 20 Mg ha - ^{1}). That system in many cases may compromise the effectiveness of the herbicide owing to increased sorption in the surface layer of the straw and consequently decreased leaching. Furthermore, the mixture of fertilizer and soil conditioners at the same within tank can reduce the control effectiveness both herbicides and fertilizer. Therefore , the objectives of this research were : (i) to evaluate the influence of the decomposition degree of the straw on control efficacy and leaching of herbicides (14C) tebuthiuron and hexazinone (ii) rainfall, soil conditioner (humic acid), commercial formulation and the residence time (" aging "), retention (sorption) and leaching of herbicides(14C) tebuthiuron and hexazinone. The results showed that : (i) regardless of straw decomposition degree, the presence of straw on the soil surface affected the leaching potential of herbicides (85 and 78 % of the applied amounts of tebuthiuron and hexazinone, respectively, were retained in the straw) . The straw decomposition degree affect control efficacy of hexazinone, but did not the tebuthiuron (84 and 98 % of control in treatments of major efficacy with hexazinone and tebuthiuron , respectively), (ii) it was observed that the form of rain simulation affected the leaching of herbicides (27 and 39 % of the applied amounts of tebuthiuron and hexazinone, respectively, were leached when it used a single flow channel, while 43 and 42 % were leached, respectively, with 4 channels of flow). There is a tendency of humic acid act as co-solvent increasing mobility of tebuthiuron and hexazinone with active ingredient. There is a difference when using the active ingredient in relationship commercial product on the experiments developing. The sorption potential of tebuthiuron and hexazinone was low in all soils and treatments studied (Kd = 0.61 to 3.20 L kg - 1 for tebuthiuron and Kd = 0.07 to 1.75 L kg - 1 for hexazinone) . Overall, the raw sugarcane agricultural systems promote significant changes in the dynamics of herbicides.

Keywords : Tebuthiuron ; Hexazinone ; Sugar cane; Sorption , Leaching

1 INTRODUÇÃO

1.1 A cana-de-açúcar e o novo sistema de colheita

A cana de açúcar (*Sacharum spp.*) é uma das principais culturas sob o ponto de vista estratégico e econômico do país. Com cerca de 9,6 milhões de hectares plantados e uma produção estimada em 600 milhões de toneladas para a safra 2012/2013, o Brasil reforça sua posição como o maior produtor e exportador mundial de coprodutos da cana de açúcar (IBGE, 2013). O setor movimentou mais de US$ 50 bilhões (safra 2010/2011), o que corresponde a aproximadamente 2% do PIB brasileiro, gerando 1,3 milhões de empregos diretos (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA, 2012).

Apesar da importância do setor para a economia, a indústria sucroenergética enfrentou crises nos últimos anos devido a fatores climáticos e a crise mundial. O custo de produção aumentou 66% nas últimas cinco safras (IBGE, 2013), o qual não foi transferido ao mercado, diminuindo a margem de lucro das usinas e, consequentemente, o investimento para renovação dos canaviais. Com a crise instalada, as usinas têm direcionado seus esforços no aumento da eficiência de produção, principalmente de cultivo, com novas variedades, insumos de melhor custo benefício e tecnologias mais avançadas, dentre elas, o aproveitamento energético dos resíduos mantidos em superfície.

O etanol de segunda geração, produzido a partir de fontes celulósicas como a palha da cana de açúcar, é realidade no Brasil. De acordo com Ripoli (2013), uma tonelada de palha equivale de 1,2 a 2,8 EBP (equivalentes barris de petróleo), demonstrando a grande importância da utilização dessa biomassa ou parte dela para geração de energia. É esperado crescimento de 5% ao ano da área plantada de cana de açúcar, porém o aumento da produção de biomassa poderá crescer em aproximadamente 10%, principalmente após a adoção do protocolo ambiental em 2007, que dentre uma série de princípios e diretrizes técnicas de natureza ambiental estabeleceu que a eliminação da queima no processo de colheita deverá ser consolidada até 2014 em terrenos com até 12% de declividade e até 2017 em terrenos com mais de 12% de declividade (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR- UNICA, 2012).

A manutenção dessa palha na superfície do solo, altera o manejo dos canaviais, principalmente devido ao volume de material depositado, que normalmente varia de 5 a 20 Mg ha^{-1}. Essa quantidade depende diretamente das características da variedade utilizada, como a facilidade de despalha do colmo, hábito de crescimento da touceira, uniformidade em altura, tamanho dos ponteiros, produtividade e desenvolvimento da cana (VELINI & NEGRISOLI, 2000, NEGRISOLI, E. et.al., 2007 SCHULTZ et al., 2010). À medida que essa palha vai sendo depositada ao longo das soqueiras, ocorre aumento no conteúdo de carbono orgânico, mudança na biomassa microbiana, diminuição da temperatura na superfície do solo, alterações no pH, na fertilidade e na disponibilidade de água, diminuição do fluxo de ar entre o solo e atmosfera, aumento da conectividade entre macroporos no solo e na interceptação de herbicidas (SORENSON et al., 1991, ZABLOTOWICZ et al., 2000, PINHEIRO et al., 2004, TEASDALE et al., 2003, OCHSNER et al., 2006, SLEUTEL et al., 2007, TATZBER et al., 2008, CZYCZA et al., 2009). Além das inter-relações solo-planta-água-atmosfera, esses fatores químicos, físicos e biológicos alteram significativamente o comportamento ambiental dos pesticidas aplicados na cana de açúcar, em especial, os herbicidas.

1.2 Uso de herbicidas x implantação da cana crua

Existem aproximadamente 43 moléculas de herbicidas registrados no MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2013) para uso junto à cultura da cana de açúcar. Essas moléculas possuem diferentes características físico-químicas, tais como solubilidade em água, constante de dissociação (pK_a), pressão de vapor, meia vida ($t_{1/2}$), fotólise, coeficiente de sorção (K_d), toxicidade, dentre outras. Essas diferenças permitem ao técnico adotar aquela que mais se adapta à sua condição (necessidade). Além desses parâmetros, a época de aplicação (períodos secos ou chuvosos), tipo de solo, efeito residual, alvo considerado, mecanismo de ação, sistema de cultivo (com palha ou sem palha) e custo deveriam ser analisados para escolha do herbicida, principalmente a partir da adoção do sistema de cana crua que altera significativamente a forma de controle de plantas daninhas. Porém, a realidade na maioria das vezes leva em consideração apenas o custo, mecanismo de ação, efeito residual, alvo e em alguns casos a

solubilidade, desconsiderando a quantidade de palha sobre o solo que atua na interceptação e retenção do herbicida.

Além da omissão das características físico-químicas das moléculas de herbicidas na ocasião da aplicação em grande parte das propriedades agrícolas, a quantidade de produto comercial aplicado na cultura da cana de açúcar é superior às adequadas. Em 2009, ano de crise mundial e baixa nas vendas, a média de aplicação foi 4,62 Kg ha^{-1} de produto comercial, quando deveria ser de aproximadamente 3 Kg ha^{-1}, considerando a recomendação média dos herbicidas mais utilizados na cultura (SINDAG, 2013). No ano de 2000, foram entregues 10.597 toneladas de ingredientes ativos apenas na cultura da cana de açúcar e nove anos depois a quantidade duplicou, alcançando 22.836 toneladas entregues, aumento de 115%. Por outro lado, a área plantada passou de 4,8 milhões de hectares em 2000 para 8,8 milhões de hectares em 2009, aumento de 83% (Figura 1). Realizando aplicações com base nas doses recomendadas em função das características da área, haveria redução significativa do risco de exposição da molécula, independentemente de sua toxidade, contribuindo para a produção de alimento de forma segura e sustentável.

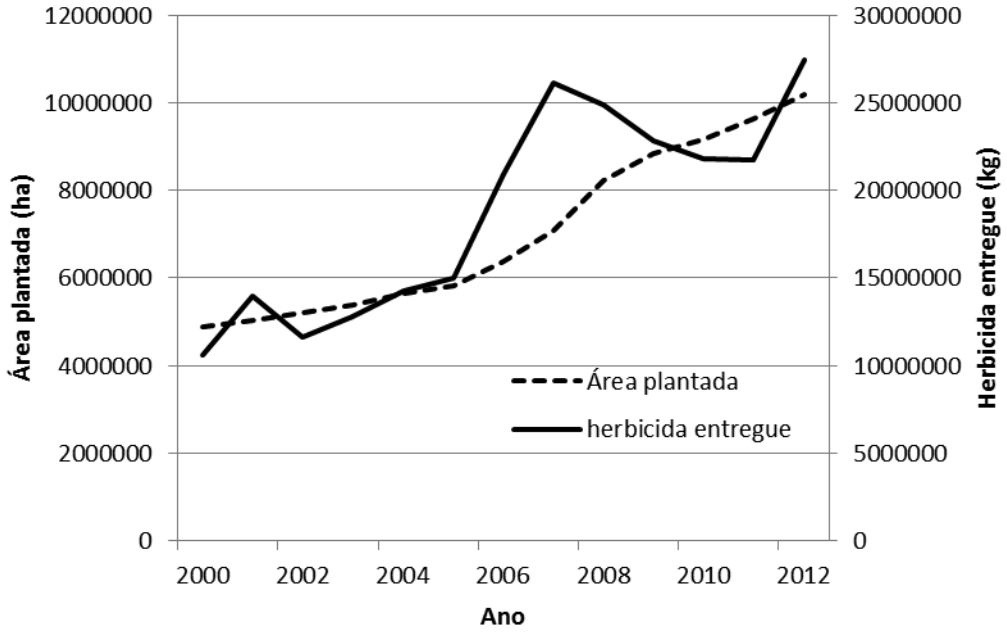


Figura 1 - Comportamento do mercado de herbicidas. Proporção entre entrega de herbicidas e área plantada na cultura da cana de açúcar

A partir da adoção do sistema de cana crua, a dinâmica de herbicidas no ambiente foi alterada significativamente. A grande quantidade de palha mantida na

superfície do solo e seu longo tempo de permanência promovem significativas alterações químicas, físicas e biológicas no solo. Após três anos de cultivo da cana de açúcar, aproximadamente 50% da lignina, celulose e hemicelulose da palha são degradadas (FORTES, 2012), demonstrando seu efeito residual e sua capacidade de cobrir o solo, sendo capaz de interceptar grande parte do herbicida aplicado. Após interceptação, o herbicida pode ficar retido, ser carreado em superfície (*runoff*), sofrer degradação/ mineralização, ser transferido para o solo e ficar sorvido aos minerais (oxi-hidróxidos de Fe e Al, caulinita, etc.) e na matéria orgânica, ou até mesmo se deslocar para a solução do solo e ser lixiviado até atingir o lençol freático, rios e lagos (REGITANO et al., 2006).

A palha da cana de açúcar compromete em muitos casos a eficácia do herbicida, principalmente os residuais, sendo a água da chuva a principal responsável pela sua transferência para o solo (MACIEL, 2008). Aliado a isso, as características físico químicas, a quantidade de palha, o volume de água e a ocorrência da primeira precipitação após a aplicação dos herbicidas, são fatores fundamentais para a transferência do herbicida para o solo. Uma camada equivalente a 7 Mg ha^{-1} de palha de cana de açúcar é capaz de reter, em média, até 200 L da calda do herbicida aplicado em sistemas tropicais (RODRIGUES, 1993). Em sistemas temperados, cultivos com 30% ou mais de solo coberto com resíduos na forma de palha são capazes de reter de 40 a 70% do volume da calda aplicada de herbicidas pré-emergentes, como o tebuthiuron e hexazinona (ISENSEE AND SADEGHI, 1994; SADEGHI AND ISENSEE, 1997). Os atributos químicos do solo também são modificados no sistema de cana crua, entretanto os resultados se mostram contraditórios em muitos casos. Por exemplo, pode ocorrer aumento do pH do solo, diminuição ou até mesmo permanecer sem alteração (REDDY AND LOCKE, 1998, COMIA et al., 1994; RASMUSSEN,1991, LEVANON et al., 1994). Entretanto, na maioria dos casos, ocorre diminuição do pH devido ao acúmulo de matéria orgânica na superfície (ARSHAD et al., 1999; DORAN, 1980).

O conteúdo de carbono orgânico geralmente aumenta à medida que aumenta a quantidade de palha na superfície do solo e essa quantidade diminui gradualmente com a profundidade (PINHEIRO et al., 2004). Incrementos de 30% no conteúdo de carbono orgânico no solo ao longo de 8 anos de cultivo sem a queima já foram observados (GALDOS, 2009). A maioria dos pesticidas aumentam sua sorção com o aumento do conteúdo de carbono orgânico do solo, sendo menos

evidente em moléculas com baixa capacidade de sorção (K_d < 5 L Kg^{-1}), como a hexazinona e o tebuthiuron (LAVORENTI et al., 2003).

Fica evidente que muitas alterações foram promovidas após a adoção da cana crua. Segundo Branco (2005), está ocorrendo mudança nas espécies infestantes e, consequentemente, no banco de sementes (propágulos) dos solos cultivados. Aparentemente, está ocorrendo a seleção de espécies que apresentam sementes grandes, com reservas capazes de atravessar a camada de palha, como o caso das cordas de viola (*Ipomoea spp*). O controle das plantas daninhas continua sendo fundamental, pois podem causar perdas de 20 a 30% de produtividade, elevando os custos de produção em 30% para a cana soca (rebrota da cana planta) e em 15-20% para cana planta (LORENZI, 2006), o que pode inviabilizar a cultura. Algumas espécies de plantas daninhas, que estão presentes até o final do ciclo da cultura, principalmente as consideradas trepadeiras como as cordas de viola, dificultam a colheita, embuchando as colhedoras e, consequentemente, diminuindo o rendimento de máquina, causando prejuízo. No Brasil, foram identificadas cerca de 140 espécies do gênero *Ipomoea*, sendo que muitas destas são consideradas infestantes em culturas anuais e perenes de várias regiões, apresentando ciclo de vida de 120-180 dias, dependendo da época de germinação.

Na cultura da cana de açúcar, o consumo de fertilizantes organominerais e condicionadores de solo à base de ácidos húmicos ganha destaque. Ácidos húmicos são macromoléculas amorfas, polidispersas, de caráter predominantemente ácido, de natureza polieletrolítica, tridimensionais e com alto peso molecular (TOLEDO E NEPTUNE, 1994). Para obtenção do ácido húmico, as substâncias húmicas são fracionadas em função de sua solubilidade a diferentes valores de pH em: ácidos húmicos , os quais são os mais utilizados para fins de fertilização, além dos ácidos fúlvicos e humina. Esse material possui vários grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (JORDÃO et al., 1993; SARGENTINI JÚNIOR et al., 2001). A maioria dos produtos a base de ácido húmico disponível no mercado tem sua origem da extração de turfa e podem representar importante fator de alteração na dinâmica de herbicidas no solo, devido à sua capacidade de promover ligações e/ou atuar como co solvente, aumentando a lixiviação dos herbicidas.

O grau de decomposição da palha ainda é um fator desconhecido no sistema de cana crua quanto ao comportamento dos pesticidas. Após ser aplicado, o

pesticida pode se comportar de forma diferente à medida que ele vai se transferindo da palha para o solo, podendo até mesmo perder sua atividade ou aumentar sua persistência quando sorvido na palha. No campo, é facilmente observada a diferença entre os graus de decomposição da palha, desde um estádio mais avançado, localizado na superfície do solo, geralmente onde há maior atividade microbiana (Jenkinson, 1966), até uma camada com estádio de decomposição menos avançado, encontrada na camada mais superficial da palha. Essas camadas possuem diferentes características e podem apresentar diferentes resultados quanto ao comportamento dos herbicidas.

Os produtos comerciais de herbicidas muitas vezes podem se comportar de maneira diferente de acordo com a marca utilizada, mesmo possuindo a mesma concentração. Possivelmente, os aditivos utilizados alteram algumas características como solubilidade e densidade em relação ao padrão analítico utilizado em condições de laboratório. Nesse sentido, a utilização apenas de padrão analítico pode estar comprometendo a avaliação da sorção, lixiviação e consequentemente a eficácia dos herbicidas, sendo necessário avaliar esses intereferentes visando estabelecer valores mais seguros.

Fatores climáticos como a precipitação influenciam diretamente para mobilidade da molécula, principalmente após a aplicação dos herbicidas. A forma e a intensidade da precipitação modifica significativamente a lixiviação dos herbicidas. No período de chuvas, o número de macroporos hidraulicamente ativos tende a aumentar, aumentando assim as possibilidades de fluxo preferencial (JAYNES et al., 2001;. KUNG et al., 2000; MALONE et al., 2001). No entanto, nos períodos de seca, os macroporos são praticamente inativos, mas ainda permitem o movimento de solutos através da matriz do solo. No entanto, na palha, a água se comporta de forma diferente e sua distribuição uniforme fica comprometida, pois não há capilaridade como ocorre no solo e isso interfere diretamente na lixiviação dos herbicidas.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do grau de decomposição da palha, do regime de chuvas, do condicionador de solo (ácido húmico), da formulação e do tempo de residência (“aging”) na eficácia, retenção (sorção) e lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua.

Referências

_____. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasília, 2013. Disponívelem: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_ consprincipal_ agrofit_cons>. Acesso em: 19 jul. 2013.

ARSHAD M.A., FRANZLUEBBERS A.J., AZOOZ R.H. Components of surface soil structure under conventional and no-tillage in northwestern., **Soil Till. Res**. Toronto, Canada 53, 41–47, 1999.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Review the Triazines Herbicides,** New York, v. 32, n. 1, p. 29-92, 1970.

BANKS P.A., ROBINSON E.L. (1986) Soil reception and activity of acetochlor, alachlor, and metolachlor as affected by wheat (Triticum aestivum) straw and irrigation, **Weed Science**, London, UK, 34, 607–611.

BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brasilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v.53, p.155-167, 1992.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro. **Comunicado técnico (16), 7p**. Embrapa Solos, 2003.

BOYD S.A., XIANGCAN J., LEE J.F. Sorption of nonionic organic compounds by corn residues from a no-tillage field, **Journal of Environmental Quality**, New York, 19, 734–738, 1990

BRAGAGNOLO N., MIELNICZUK J. Mulch from eight crop sequences and its effects on soil temperature, moisture, emergence and initial growth of corn, **Revista Brasileira Ciencia do Solo**, Campinas, 14, 91–98, 1990.

BROWN B.A., HAYES R.M., TYLER D.D., MUELLER T.C. Effect of tillage and cover crop on fluometuron adsorption and degradation under controlled conditions, **Weed Science**, UK, 42, 629–634, 1994.

CARBONARI, C. A., 2009. **Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar**. Botucatu, Tese de Doutorado. Faculdade de Ciencias Agronomicas da UNESP – Campus de Botucatu, 101p., 2009.

CAVENAGHI, A. L. Dinamica do herbicida amicarbazone (DinamicR) aplicado sobre palha de cana-de-acucar (Saccharum officinarum). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 831-837, 2007.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; DAMIN, V.; CARVALHO, S.J.P. de; NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ESALQ, 85 p. 2008.

CLAY S.A., CLAY D.E., KOSKINEN W.C., BERG R.K. Application method: impacts on atrazine and alachlor movement, weed control, and corn yield in three tillage systems, **Soil Tillage**, Houston, 48, 215–224, 1998.

COMIA R.A., STENBERG M., NELSON P., RYDBERG T., HÅKANSSON I. Soil and crop responses to different tillage systems, **Soil Tillage 29**, Houston, 335–355, 1994.

CORREA, M. 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, 2004.

CZYCZA, R. V. **Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solos em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar**. Piracicaba, Dissertacao Mestrado. Escola Superior de Agricultura ‘‘Luiz de Queiroz’’, 92p . 2009.

CZYCZA, R.V. **Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar**. 2009. 92 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

DING G., NOVAK J.M., AMARASIRIWARDENA D., HUNT P.G., XING B. Soil organic matter characteristics as affected by tillage management, **Soil Science,** New York, 66, 421–429, 2002.

DORADO, J.; LOPEZ-FANDO, C.; ZANCADA, M.C.; ALMENDROS, G. Sorption-Desorption of alachlor and linuron in a semiarid soil as influenced by organic matter properties after 16 years of periodic inputs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 5359-5365, 2005.

DORAN J.W. () Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage, **Soil Science,** New York, 44, 765–771, 1980.

FOMSGAARD I.S., SPLIID N.H., FELDING G. Leaching of pesticides through normal-tillage and low-tillage soil - A lysimeter study. II, Glyphosate **Journal Environmental Science Health**, New York, B. 38, 19–35, 2003.

FORTES, C.; TRIVELIN, P.C.O.; VITTI, A.C. Long-term decomposition of sugarcane harvest residues in Sao Paulo state, Brazil. **Biomass & Bioenergy**, São Paulo, 42: 189-198, 2012.

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.

GAYNOR J.D., TAN C.S., NG H.Y.F., DRURY C.F., WELACKY T.W., VANWESENBEECK I.J. Tillage and controlled drainage-subirrigated management effects on soil persistence of atrazine, metolachlor, and metribuzin in corn, **J. Environmental Quality**. Amsterdam, 29, 936–947, 2000.

GRANOVSKY A.V., MCCOY E.L., DICKW.A., SHIPITALO M.J., EDWARDS W.M. Water and chemical transport through long-term no-till and plowed soils, **Soil Science**, New York, 57, 1560–1567, 1993.

GREY T.L., WALKER R.H., WEHTJE G.R.H., HANCOCK H.G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH, **Weed Sci**, Champaign, 45, 733–738, 1997.

HILLER, E.; CERNANSKY, S.; KRASCSENITS, Z.; MILICKA, J. Effect of soil and sediment composition on acetochlor sorption and desorption. **Environmental Science and Pollution Research International**. New York, v.16, p. 546–554, 2009.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA Jr., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V.L. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, New York, v. 41, p. 605-621, 2006.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

_____INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento sistemático da produção. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:< http://www.sidra.ibge.gov.br/ >. Acesso em: 21 julho 2013.

ISENSEE A.R., SADEGHI A.M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil, **Weed Science**. Champaign, 42, 462–467, 1994

JAYNES D.B., AHMED S.I., KUNG K.J.S., KANWAR R.S. () Temporal dynamics of preferential flow to a subsurface drain**, Soil Science**, Amsterdam, 65, 1368–1376, 2001.

JENKINSON, D.S. The priming action. In: International atomic anergy agency. The use of isotopes in soil organic matter studies. Vienna,. p.199-208, 1966.

JORDÃO, C.P.; COSTA, E.D.; BRUNE, W.; GOURLART, A.T. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de Latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v.16, p.517-520, 1993

KONONOVA, M.M., **Soil organic matter**, Pergamon Press, Oxford, 450 pp, 1966

KUNG K.J.S., STEENHUIS T.S., KLADIVKO E.J., GISH T.J., BUBENZER G., HELLING C.S. () Impact of preferential flow on the transport of adsorbing and non-adsorbing tracers, **Soil Science,** Amsterdam, 64, 1290–1296, 2000.

LANGENBACH, T.; CORREIA, F.V.; MACRAE, A.; VARGAS Jr, E.A.; CAMPOS, T.M. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 43, p. 214-218, 2008.

LARSBO, M.; STENSTROM, J.; ETANA, A.; BORJESSON, E.; JARVIS, N.J. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 105, p. 200-208, 2009.

LAVORENTI A., ROCHA A.A., PRATA F., REGITANO J.B., TORNISIELO V.L., PINTO O.B. Reactions of diclosulam in a Rhodic Hapludox soil under no-till and conventional tillage systems, **Revista Brasileira Ciencia do Solo** 27,Campinas, 183–190, 2003.

LEVANON D., MEISINGER J.J., CODLING E.E., STARR J.L. Impact of tillage on microbial activity and the fate of pesticides in the upper soil, **Water Air Soil Pollution** Champagnin, 72, 179–189, 1994.

LI K., LIUW.P., XU D.M., LEE S.J. (Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils, **Journal Agiculture Food Chemistry**. London, 51, 5362– 5366, 2003.

LOCKE, M.A.; GASTON, L.A.; ZABLOTOWICZ, R.M. Alachlor biotransformation and sorption in soil from two soybean tillage systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v, 44, p.1128-1134, 1996.

LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional**. 6 ed. Nova Odessa, SP: Editora Plantarum,. 339p, 2006.

MACIEL, C. D. G. Eficiencia e seletividade dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium + ametryne e hexazinona + diuron em funcao da tecnologia de aplicacao e do manejo mecanico da palha de cana-de-acucar na linha de plantio. **Planta Daninha**, Viçosa. v. 26, n. 3, p. 665-676, 2008.

MALONE R.W., SHIPITALO M.J., MA L., AHUJA L.R., ROJAS K.W. Macropore component assessment of the root zone water quality model (RZWQM) using no-till soil blocks, **Geoderma**, New York, 44, 843–852, 2001.

MAMY, L.; BARRIUSO, E. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, p. 174-187, 2007.

MARTIN, S.M.; KOOKANA, R.S.; ZWIETEN, L.V.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 231/232, p. 70-78, 2012.

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

OCHSNER T.E., STEPHENS B.M., KOSKINEN W.C., KOOKANA R.S. (2006) Sorption of a hydrophilic pesticide: Effects of soil water content, **Soil Sci. Soc**., Amsterdam J. 70,1997.

OLIVEIRA JR, R. O.; REGITANO, J. B. **DINAMICA DE PESTICIDAS NO SOLO**. IN: LUIS REYNALDO F. ALLEONI; VANDER DE FREITAS MELO. (Org). Química e Mineralogia do Solo. 1 ed. Vicosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo, , v. II, p. 187-248, 2009

OLIVEIRA JR., R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J.; ROBERT, P.C. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 47, n. 2, p. 243-248, 1999.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline for the testing of chemicals. Soil microorganism: carbon transformation test***,* New York*,* Guideline 217. 10 p, 2004.

PICCOLO, A. **Interactions between humic substances and organic pollutants in the environment**. In Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health; Senesi, N., Miano, T. M., Eds.; Elsevier: Amsterdam,; pp 961-980, 1994.

PICCOLO, A.; CELANO, G. Modification of infrared spectra of the herbicide glyphosate induced by pH variation. ***J. Environmental Sci*ence *Health****, New York,* , *28*, 447-457, 1993.

PINHEIRO E.F.M., PEREIRA M.G., ANJOS L.H.C. () Aggregate distribution and soil organic matter under different tillage systems for vegetable crops in a Red Latosol from Brazil, **Soil Tillage**, Washington, 77, 79–84, 2004.

PINHEIRO, E.F.M.; LIMA, E.; CEDDIA, M.B.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDLEY, R. M. Impact of pre-harvest burning versus trash conservation on soil carbon and nitrogen stocks on a sugarcane plantation in the Brazilian Atlantic forest region. **Plant and Soil**, Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

PINHEIRO, E.F.M.; LIMA, E.; CEDDIA, M.B.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDLEY, R.M. Impact of pre-harvest burning versus trash conservation on soil carbon and nitrogen stocks on a sugarcane plantation in the Brazilian Atlantic forest region. **Plant and Soil**, Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

PRESTON C.M., NEWMAN R.H., ROTHER P. Using 13C CPMAS NMR to assess the effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil, **Soil Science,** New York, 157, 26–35, 1994

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; ROSA, M.A. Comportamento do herbicida hexazinona em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova***,* São Paulo, v. 32, n. 2, p. 378-381, 2009.

RASMUSSEN K.J. Reduced soil tillage and Italian ryegrass as catch crop. II. Soil bulk density, root development and soil chemistry, Dan. J. Plant **Soil Science**, New York, 95, 139–154, 1991.

REDDY K.N., LOCKE M.A. Imazaquin spray retention, foliar washoff, and runoff losses under simulated rainfall, **Pesticides Science** New York, 48, 179–187, 1996.

REDDY K.N., LOCKE M.A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems,**Weed Science**, UK, 46, 494– 500, 1998.

REDDY K.N., LOCKE M.A., GASTON L.A. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics, Soil Sci. 162, New York, 501–509, 1997.

REGITANO, J.B.; KOSKINEN, W.C.; SADOWSKY, M.J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 1373-1379, 2006.

RESENDE, A.S.; XAVIER, R.P.; OLIVEIRA, O.C.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDEY, R.M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. **Plant and Soil**, Hague, v. 281, p. 339-351, 2006.

RESENDE, A.S.; XAVIER, R.P.; OLIVEIRA, O.C.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDEY, R.M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. **Plant and Soil**, Hague, v. 281, p. 339-351, 2006.

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

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; DELGADO-MORENO, L.; GAN, J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 458/460, p. 614-623, 2013.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; DELGADO-MORENO, L.; GAN, J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 458/460, p. 614-623, 2013.

SADEGHI A.M., ISENSEE A.R. (1997) Alachlor and cyanazine persistence in soil under different tillage and rainfall regimes, **Soil Science**, New York, 162, 430–438.

SARGENTINI JUNIOR., E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L.F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, p.339-344, 2001.

SCHULTZ, N.; LIMA, E.; PEREIRA, M. G.; ZONTA, E. Efeito residual da adubacao na cana-planta e da adubacao nitrogenada e potassica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palha. **Revista Brasileira de Ciência Solo**. Campinas, vol.34, n.3, p. 811-820, 2010.

SENESI N., TESTINI C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids, **Geoderma,** New York**,** 28, 129–146, 1982.

SLEUTEL S., KADER M.A., LEINWEBER P., D'HAENE K., DE NEVE S. () Tillage management alters surface soil organic matter composition: A pyrolysis mass spectroscopy study, **Soil Science**, New York, 71, 1620–1628, 2007.

SORENSON B.A., SHEA P.J., ROETH F.W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation, **Weed Residues**., UK, 31, 333–345, 1991.

SPADOTTO, C.A. **Comportamento e destino ambiental de herbicidas.** Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, Comitê de Meio Ambiente, 2002,

Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas>. Acesso em: 25 out. 2013.

STEVENSON, F. J. & ARDAKANI, M. S., Organic matter reactions involving micronutrients in soils, in *Micronutrients in agriculture*, **Soil Science Society of America**, New York, 2002.

TATZBER M., STEMMER M., SPIEGEL H., KATZLBERGER C., HABERHAUER G., GERZABEK M. H. Impact of different tillage practices on molecular characteristics of humic acids in a long-term field experiment – An application of three different spectroscopic methods, **Sci. Total Environ**. Washington, 406, 256–268, 2008.

TEASDALE J.R., SHELTON D.R., SADEGHI A.M., ISENSEE A.R. Influence of hairy vetch residue on atrazine and metolachlor soil solution concentration and weed emergence, **Weed Sci**., UK, 51, 628–634, 2003.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Folder institucional**. SãoPaulo,2011.Disponívelem:<http://www.unica.com.br/content/show.aspde={BEE106FFD0D54264B1B37E0C7D4031D6}>http://www.unica. com.br/ userFiles/ Protocolo_Assinado_Agro ambiental.pdf.>. Acesso em: 14 nov. 2013.

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

VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22., 2000, Foz de Iguaçu. **Palestras** Foz de Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, . p. 148-164, 2000.

WALKER A. Effects of soil moisture content on the availability of soil-applied herbicides to plants, **Pestiides Science**, Amsterda, 2, 56–59, 1971.

WEED D.A.J., KANWAR R.S., STOLTENBERG D.E., PFEIFFER R.L. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile, **Journal Environmental Quality,** New York, 24, 68–79, 1995.

2 LIXIVIAÇÃO E EFICÁCIA DE CONTROLE DOS HERBICIDAS TEBUTHIURON E HEXAZINONA SOB DIFERENTES GRAUS DE DECOMPOSIÇÃO DA PALHA EM SISTEMA DE CANA CRUA.

Resumo

O sistema de cana crua promove significativas alterações na dinâmica de herbicidas. Assim sendo, os objetivos deste trabalho foram avaliar a influência do grau de decomposição da palha na eficácia e lixiviação dos herbicidas (^{14}C) tebuthiuron e hexazinona. Os estudos foram realizados com adaptações no protocolo para ensaios de sorção OECD (2000) e lixiviação em colunas OECD (2004). Os tratamentos no experimento de sorção foram distribuídos em esquema fatorial: 4 tratamentos (com e sem ácido húmico; com ingrediente ativo ou produto comercial); 2 (duas moléculas); x 2 (tempos de incubação) x 2 (solos) x 2 (repetições) x 2 (com palha e sem palha), totalizando 128 parcelas. O delineamento experimental para o ensaio de lixiviação foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (com ou sem ácido húmico; com e sem produto comercial), 2 moléculas, 2 formas de promover a chuva (1 ou 4 gotas por coluna) e 3 repetições, totalizando 48 parcelas (colunas).Independentemente de seu grau de decomposição, a presença de palha na superfície do solo afetou o potencial de lixiviação dos herbicidas (85 e 78% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, ficaram retidos na palha). O grau de decomposição da palha afetou a eficácia de controle da hexazinona, mas não do tebuthiuron (84 e 98% de controle nos tratamentos de maior eficácia com a hexazinona e o tebuthiuron, respectivamente). O grau de decomposição não afetou a lixiviação, mas afetou o controle de plantas daninhas.

Palavras-chave: Tebuthiuron; Hexazinona; Palha; Decomposição; Eficácia; Cana-de-açúcar

Abstract

The raw sugarcane agricultural systems promote significant changes in the dynamics of herbicides. Therefore, the objectives of this study were to evaluate the influence of the decomposition degree of the straw on control efficacy and leaching of herbicides (^{14}C) tebuthiuron and hexazinone. Regardless of straw decomposition degree, the presence of straw on the soil surface affected the leaching potential of herbicides (85 and 78 % of the applied amounts of tebuthiuron and hexazinone, respectively, were retained in the straw). The straw decomposition degree affect control efficacy of hexazinone, but did not the tebuthiuron (84 and 98 % of control in treatments of major efficacy with hexazinone and tebuthiuron, respectively). The degree of decomposition did not affect the leaching, but affected the weed control.

Keywords: Tebuthiuron; Hexazinone; Straw; Decomposition; Effectiveness; Sugar cane

2.1 Introdução

A cultura da cana de açúcar (*Sacharum spp.*) possui aproximadamente 9,6 milhões de hectares plantados e produção estimada de 600 milhões de toneladas para a safra 2012/2013, sendo o estado de São Paulo o maior produtor com cerca de 50% da área plantada (IBGE; CONAB, 2013). A canavicultura movimenta mais de US$ 50 bilhões por ano (safra 2010/2011), correspondendo aproximadamente 2% do PIB brasileiro, além de gerar 1,3 milhões de empregos diretos (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA, 2012).

No entanto, grandes mudanças ocorreram no setor sucroenergético após a adoção do protocolo ambiental no ano de 2007, no qual ficou estabelecido que a eliminação da queima no processo de colheita deverá ser finalizada até 2017 (INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR- UNICA, 2011). Esse novo processo de colheita da cana de açúcar, mais comumente conhecido como cana crua, mantém de 5 a 20 Mg ha^{1} de palha sobre a superfície do solo, promovendo alterações significativas nas características físicas, químicas e biológicas do solo (PINHEIRO et al., 2010; CEDDIA et al., 1999; MENDOZA et al., 2000). Aumento da produtividade da cultura, maior controle de algumas espécies plantas daninhas, diminuição da lixiviação de herbicidas, além de elevação dos teores de carbono do solo foram observadas com a adoção desse sistema (LANGENBACH et al., 2008; ROJAS et al., 2013; CANELLAS et al., 2003; RESENDE et al., 2006; CERRI et al., 2011). Por exemplo, a presença de palha pode comprometer a eficácia do uso de herbicidas, principalmente os residuais, sendo a água da chuva a principal responsável pela sua transferência para o solo (MACIEL & VELINI, 2005). Em sistemas tropicais, uma camada equivalente a 7 Mg ha^{-1} de palha é capaz de reter, em média, até 200 L da calda do herbicida aplicado (RODRIGUES, 2005), diminuindo sua lixiviação e, consequentemente, a contaminação de águas subterrâneas.

Existem aproximadamente 43 moléculas de herbicidas registrados no MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2013) para a cultura da cana de açúcar e, dentre elas, destacam-se a hexazinona e tebuthiuron pelo volume de uso. O tebuthiuron (1-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethylurea) é um herbicida seletivo, com ação sistêmica e pertencente ao grupo químico das ureias substituídas, sendo classificado de medianamente a altamente tóxico (Rodrigues; Almeida, 2011). É utilizado para aplicação em pré-

emergência visando controlar vinte e cinco plantas infestantes na cultura de cana de açúcar e pastagens. Sua absorção preferencial é via radicular (TOMLIN, 1994), possui tempo de meia vida elevado no solo, além de elevada solubilidade (Tabela 1).

A hexazinona (3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione) pertence ao grupo químico das triazinonas, sendo aplicado em pré e pós-emergência e classificado como extremamente tóxico (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011), podendo acarretar efeitos negativos à saúde humana e animal (USEPA, 1994). Possui elevada solubilidade em água (Tabela 1), favorecendo sua lixiviação (CALDERON et al., 2004) e ocorrência em águas superficiais e subterrâneas (USPAEPA, 1994). Sua absorção é via radicular e foliar.

A adoção de moléculas mais solúveis, como a hexazinona e tebuthiuron, para o controle de plantas daninhas é crescente pelos produtores de cana de açúcar. Nos últimos anos ocorreram significativas alterações no mercado de herbicidas na cultura da cana de açúcar (MAPA, 2013; IBGE, 2013). A aplicação de herbicidas começou a ser desproporcional à área plantada a partir de 2005 (Figura 1). Esse período coincide com o início da eliminação da queima no processo de colheita da cana de açúcar, que resultou na manutenção da palha na superfície do solo em anos subsequentes, alterando não só as aplicações para o controle de plantas daninhas, mas as moléculas utilizadas. No entanto, com a crise mundial em 2009, houve forte baixa nas vendas e, consequentemente, diminuição no uso de herbicidas (Figura 1).

A presença de palha em superfície pode ser um dos fatores que estimularam o uso desproporcional de herbicidas na cultura da cana de açúcar. Essa biomassa favorece o controle de muitas espécies de plantas daninhas, como a *Brachiaria sp*, porém não é efetiva no controle de outras espécies, como a *Ipomoea spp.* (CORREIA & DURIGAN, 2004). Neste caso, o alto volume de uso, as doses inadequadas e a elevada solubilidade podem favorecer a lixiviação do herbicida e, consequentemente, a contaminação de águas subterrâneas.

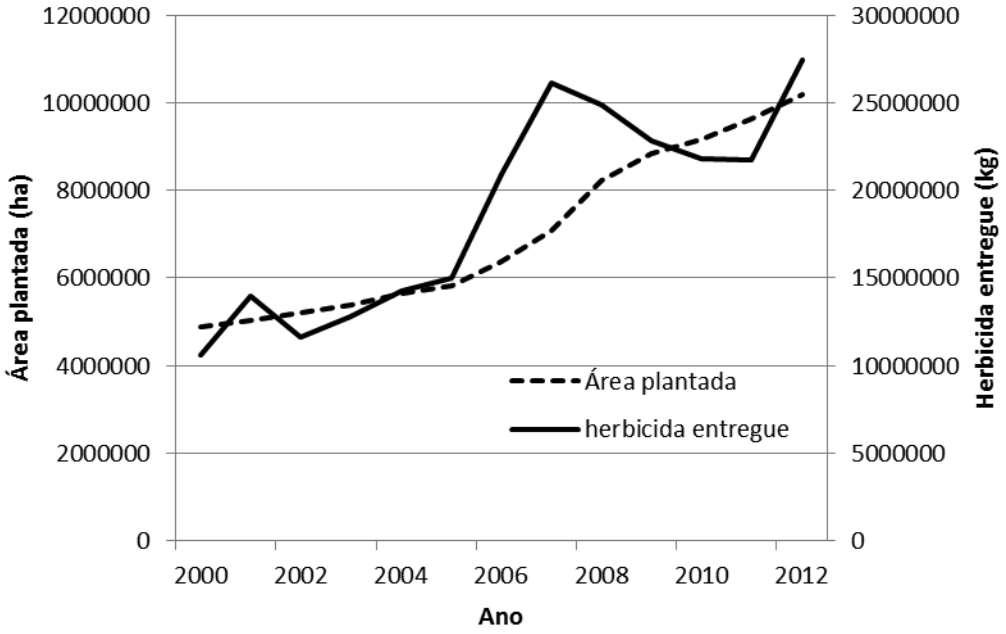
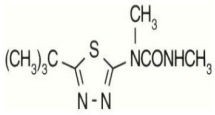
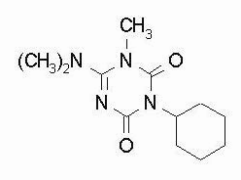


Figura 1 - Comportamento do mercado de herbicidas. Proporção entre entrega de herbicidas e área plantada na cultura da cana de açúcar

A eficácia de aplicações de herbicidas sobre a palha, em sistemas de cana crua, vem sendo estudada com frequência (CAVENAGHI et al., 2007; MACIEL et al., 2008), mas são raros os relatos sobre o efeito do grau de decomposição da palha na eficácia e lixiviação de herbicidas. O grau de decomposição da palha está diretamente relacionado à capacidade de absorção de água, que pode ser fator determinante para a permanência dos herbicidas em superfície. No campo, a palha encontra-se em diferentes graus de decomposição, sendo que existe uma camada mais decomposta, situada logo acima da superfície do solo, local com maior atividade microbiana, até uma camada menos decomposta situada na parte mais superficial. Essas diferenças podem resultar no maior potencial de sorção das moléculas, diminuindo a sua lixiviação e/ou eficácia no controle de plantas daninhas. Aproximadamente 20,7 e 10,1 % da dose aplicada de tebuthiuron, persistiram nos sistemas de cana crua e queimada, respectivamente, o que demonstra o maior efeito residual no sistema com palha (ZAPPAROLI, 2009).

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do grau de decomposição da palha da cana de açúcar sobre a eficácia de controle de plantas daninhas (*Ipomoea grandifolia)* e o potencial de lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua.

Tabela 1 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona

Propriedades	Tebuthiuron	Hexazinona
Fórmula estrutural		
Fórmula molecular	$C_9H_{16}N_4OS$	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Grupo químico	Ureia substituída	Triazinona
Solubilidade em água	2500 mg L^{-1} (20°C)	33000 mg L^{-1} (20º C)
Log K_{ow}	1,79	2,82
Pressão de vapor	0,27 mPa (25°C)	0,03 mPa (25º)
pK_a	Não ionizável	2,2
Meia vida ($t_{1/2}$)	360 a 450 dias	10 a 275 dias
K_{oc}	80	54
K_d	0,23 a 2,58 L Kg^{-1}	0,07 a 1,65

Adaptado de FAO (2012)

2.2 Material e Métodos

As pesquisas foram conduzidas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) e no Departamento de Engenharia de Biossistemas, na Universidade de São Paulo, Campus "Luiz de Queiroz", Piracicaba-SP. Para os ensaios de lixiviação a metodologia adotada foi de acorodom com o protocolo para ensaios de lixiviação em colunas, OECD (2004).

2.1 Herbicidas

2.2.1 Ensaio de lixiviação

Padrões analíticos e as formas radiomarcadas (^{14}C-marcação no anel) dos herbicidas tebuthiuron (atividade especifica = 3,01 MBq mg^{-1} e pureza > 98%) e hexazinona (atividade especifica = 3,14 MBq mg^{-1} e pureza > 98%) foram aplicados nas doses de 1000 e 500 g i.a. ha^{-1}, respectivamente, as quais correspondem às doses máximas recomendadas à campo, independentemente do tipo de solo (OECD, 2004).

2.2.2 Ensaio de eficácia

O ensaio para determinar a eficácia de herbicidas foi conduzido em vasos com as formulações comerciais Combine 500 SC (tebuthiuron) e Broker 750 WG (hexaxinona), nas doses de 900 e 187,5 g i.a. ha^{-1}, respectivamente. As doses entre os dois ensaios são diferentes, pois o ensaio de lixiviação preconiza a aplicação da dose máxima independentemente do tipo de solo OECD (2004), enquanto o ensaio de eficácia seguem as recomendações do fabricante.

2.2.3 Solo

Amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) (EMBRAPA, 2006), na camada superficial (0-20 cm), localizado nas coordenadas 22º 40´ 20´´ S e 47º 37´ 31´´ W foram coletadas devido à representatividade deste solo junto à cultura da cana de açúcar. As amostras de terra foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e acondicionadas a temperatura ambiente. A análise granulométrica foi realizada pelo método do densímetro. O pH foi determinado em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, na proporção solo:solução de 1:2,5. O cálcio, magnésio e potássio foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca^{+2} e Mg^{+2}) e fotometria de chama (K^{+}) (RAIJ, QUAGGIO, 1983). A acidez potencial (H+Al) foi determinada pelo pH-SMP e a concentração de carbono orgânico total do solo por combustão a seco em autoanalisador elementar. O valor T foi obtido por cálculo ($\sum Ca^{+2}$, Mg^{+2}, K^{+}, H+Al).

Os atributos do solo correspondem a pH ($CaCl_2$) = 4,5; matéria orgânica = 14 g dm^{-3}; fósforo = 3 mg dm^{-3}; potássio = 0,7, cálcio = 5, magnésio = 2, alumínio = 3, H+Al = 11, soma de bases = 7,7 e valor T = 18,7 $mmol_c$ dm^{-3}; areia = 756, silte = 18 e argila = 226 g kg^{-1}.

2.2.4 Palha

As amostras de palhas de cana de açúcar utilizadas (variedade SP 90-3414) foram coletadas após a colheita mecanizada na terceira soca, secas em estufa a 65 °C até atingir o peso constante, cortadas em fragmentos de aproximadamente 2,5 cm para o experimento de lixiviação. Essas amostras foram diferenciadas quanto ao grau de decomposição, sendo a “palha 1” com o menor grau decomposição

(encontrada na camada mais superficial); a “palha 2” com grau de decomposição intermediário e a “palha 3” com maior grau de decomposição (localizada em contato direto com o solo). A “palha 4” representa a mistura das três palhas (1, 2 e 3, na mesma proporção de massa), como forma de simular a mesma configuração encontrada no campo. Alguns atributos químicos e físicos das palhas estão apresentados na Tabela 3 (ALCARDE, 2009).

Tabela 3 - Atributos químicos e físicos da palha

Palha	pH	C/N	CTC	Densidade	CRA
	$CaCl_2$		$mmol_c\ kg^{-1}$	$g\ dm^{-3}$	%
1	5,8	53/1	320	0,08	220
2	5,9	34/1	350	0,08	215
3	5,9	28/1	400	0,08	165

Realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP, Piracicaba-SP.

2.2.5 Ensaio de lixiviação

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (4 tipos de palha), 2 moléculas (tebuthiuron e hexazinona) e 3 repetições, mais 6 controles sem palha, totalizando 30 parcelas (colunas).

Colunas de vidro (comprimento = 30 cm, diâmetro = 5 cm, com extremidade interior cônica foram utilizadas para o empacotamento dos solos. Fibra de vidro e areia esterilizada com HCl foram adicionadas à parte cônica, servindo como suporte. O empacotamento do solo foi realizado manualmente até a altura de 20 cm, com densidade de ~1,78 g cm^{-3}. Foi adicionada na superfície do solo 11,0 g de palha, empacotada à densidade de 0,08 g cm^{-3}. Uma camada fina de lã de vidro foi colocada na parte superior para promover dispersão homogênea da lâmina de água e evitar perturbação na superfície. As colunas de solo foram então saturadas por capilaridade com solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1} durante ~2 h, sendo o excesso de água drenado também por capilaridade. Logo após, 200 µL das soluções dos herbicidas (concentrações = 981,5 e 498,1 µg mL^{-1} para o tebuthiuron e a hexazinona, respectivamente, e radioatividades de 58,3 Bq mL^{-1} para ambos os herbicidas) foram aplicados de forma atingir as doses recomendadas (1000 e 500 g i.a. ha^{-1}, respectivamente). As colunas foram acondicionadas em sala semi-escura, a

temperatura de 25 ± 2°C. A simulação de chuva ocorreu em duas etapas (6 e 30 horas após a aplicação dos herbicidas), sendo que cada etapa correspondeu a uma lâmina de água (solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1}) equivalente à precipitação de 50 mm, aplicada com o auxílio de uma bomba peristáltica de fluxo contínuo durante 2 horas, totalizando 100 mm de chuva. A solução lixiviada foi coletada imediatamente após as simulações, analisando-se alíquotas de 10 mL por espectrometria de cintilação liquida (ECL). Após 48 h, as amostras de solos foram retiradas do interior das colunas com auxílio de ar pressurizado, em secções de 2,5 cm (para as primeiras camadas) e 5 cm (para as demais camadas de solo), sendo colocadas em recipientes de alumínio. Posteriormente, foram secas ao ar, maceradas e homogeneizadas para posterior oxidação de subamostras (0,2 g para o solo e 0,10 g para palha) em oxidador biológico (900 °C, por 3 min), em triplicata. Para tal, o $^{14}CO_2$ liberado foi capturado pela solução de monoetanolamina e a radioatividade determinada por espectrometria de cintilação líquida (ECL). A camada de palha foi retirada separadamente. A recuperação da radioatividade aplicada correspondeu a 90 e 110 %, o que está de acordo com o sugerido pela OECD (2004).

2.2.6 Ensaio de eficácia

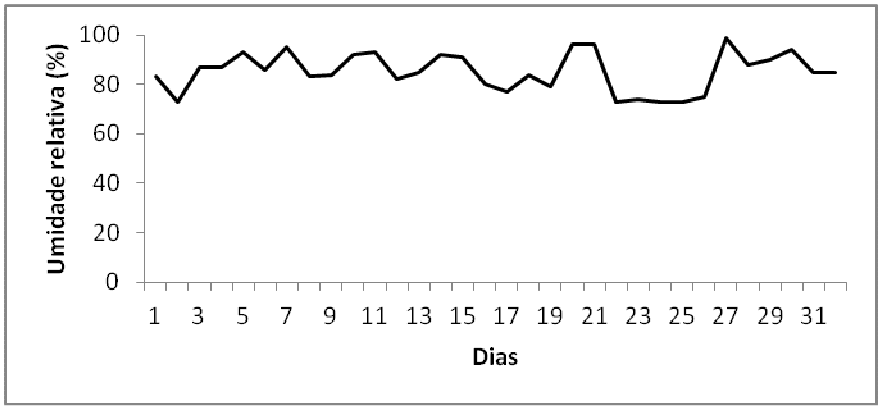
O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tipos de palha (diferenciadas quanto ao grau de decomposição), 2 moléculas (tebuthiuron e hexazinona), 4 repetições, mais 16 controles sem aplicação de herbicida, totalizando 48 parcelas. O experimento foi conduzido em local aberto com objetivo de simular as condições naturais de desenvolvimento das plantas. A adubação baseou-se no resultado da análise química do solo, visando propiciar melhor germinação das plantas daninhas. Em seguida, o solo foi acondicionado em vasos de 10 L, procedendo-se à semeadura com 100 sementes em cada vaso da espécie *Ipomoea grandifolia,* comumente chamada "corda de viola". A temperatura, umidade relativa do ar e as precipitações foram monitoradas (Figura 6) e, sempre que necessário, a umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade de campo, por gravimetria.

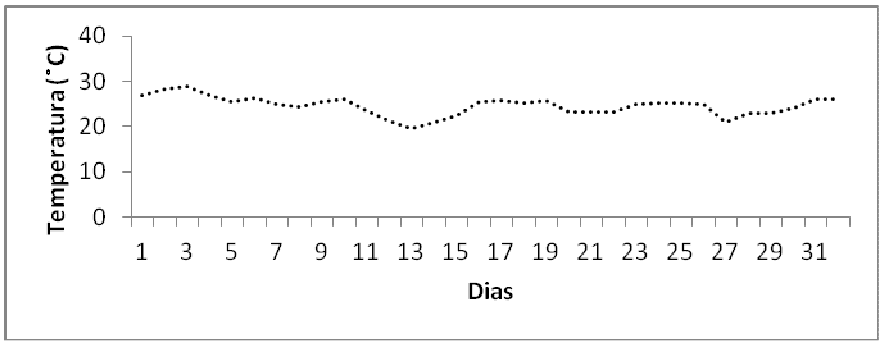
A palha de cana-de-açúcar utilizada no experimento foi a variedade SP SP 90-3414, na quantidade equivalente a 16 t de palha ha^{-1} (ou 82 kg m^{-3} de palha), determinada em função das medições à campo, considerando a faixa central da entrelinha de 20 cm de largura com 7 cm de altura e 60 % de umidade. Essa faixa,

devido à maior espessura da palha, é Ideal para observar a transposição do herbicida uma vez que é capaz de promover a retenção de toda a quantidade de calda aplicada (VELINI & NEGRISOLI, 2000; MEDEIROS, 2002; VEIGA FILHO, 2002).

A pulverização do herbicida foi realizada com auxílio de uma bomba manual, com pressão máxima de trabalho de até 200 lbf pol^{-2} em uma área 12 m². O bico utilizado foi do tipo leque, espaçados em 55 cm (modelo JSF 110015), posicionados a 0,5 m de altura em relação à superfície das unidades experimentais. O sistema foi operado com velocidades constantes de deslocamento iguais a 1,74 e 1,30 km h^{-1} para o tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, correspondendo aos volumes de calda de 300 e 400 L ha^{-1}, respectivamente. Foi utilizado um regulador de pressão de 1,5 BAR visando a uniformidade de vazão e gotas, permitindo operar à vazão de 0,48 L min^{-1}.

Avaliações visuais de controle das plantas daninhas foram realizadas aos 7, 14, 21, 28 dias após a aplicação (DAA). Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, sendo suas médias comparadas pelo teste de Scott & Knot (1974), a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).





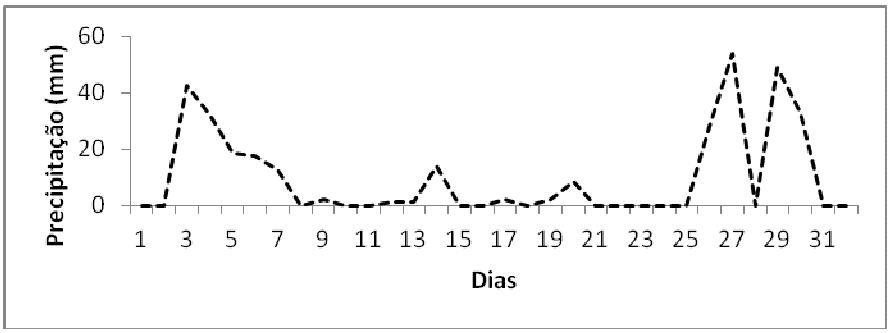


Figura 2 – Temperatura, umidade relativa e precipitação

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Ensaio de lixiviação

Independentemente de seu grau de decomposição, a presença de palha na superfície do solo afetou o potencial de lixiviação dos herbicidas (Figura 3 e Figura 4). Na presença de palha, em média, apenas 3 e 5% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, foram lixiviados após 100 mm de chuva (25mm h^{-1}). Na ausência da palha, a lixiviação correspondeu a 5 e 37%, respectivamente, confirmando o maior potencial de lixiviação da hexazinona em relação ao tebuthiuron não só em sistemas com queima, mas também em sistema de cana crua(CALDERON et al., 2004; QUEIROZ, S.C.N., 2009; USPAEPA, 1994).

A palha reteve, em média, 85 e 78% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente (Figura 3 e Figura 4). Velini (2009), observou que quantidades de palha superiores a 5 t ha^{-1} podem interceptar praticamente todo o tebuthiuron aplicado, com transposições inferiores a 10% no momento da aplicação. No entanto, após simulação de 65 mm de chuva, 50% do aplicado transpôs a camada de palha ao final do experimento. Isto quer dizer que apenas 50% do produto atingiu o solo, o que poderia resultar em perda do efeito residual da molécula, comprometendo o controle de plantas daninhas. A menor transposição em nosso experimento (< 15 e 22% para o tebuthiuron e hexazinona, respectivamente) pode ser devido a artefatos da metodologia adotada, a qual foi desenvolvida para solos empacotados, o que minimiza o fluxo preferencial. No caso da palha, a quantidade de macroporos é enorme, o que favorece o fluxo preferencial

da água, mas não do herbicida quando a chuva é simulada em um único ponto, subestimando assim a sua transposição.

Após atingir o solo, ambos os herbicida estudados apresentaram grande capacidade de movimentação no perfil do solo, o que explica o resultado de estudos anteriores que identificaram o tebuthiuron em águas subterrâneas (PESSOA et al., 2003; NICOLELLA, 1999; DUARTE, 2003) e em camadas mais profundas do solo (até 53 m de profundidade após 4 anos de simulação de aplicações, com concentrações iguais a 0,08 µg L^{-1}) (GOMES et. al. 2001), aumentando a preocupação com o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

A alta retenção de herbicidas na palha parece estar associada a um fenômeno físico de interceptação, uma vez que todos os tipos de palhas testados, independentemente do grau de decomposição, têm alta capacidade de retenção de água. Os mecanismos envolvidos no processo de sorção dos herbicidas na palha são desconhecidos.

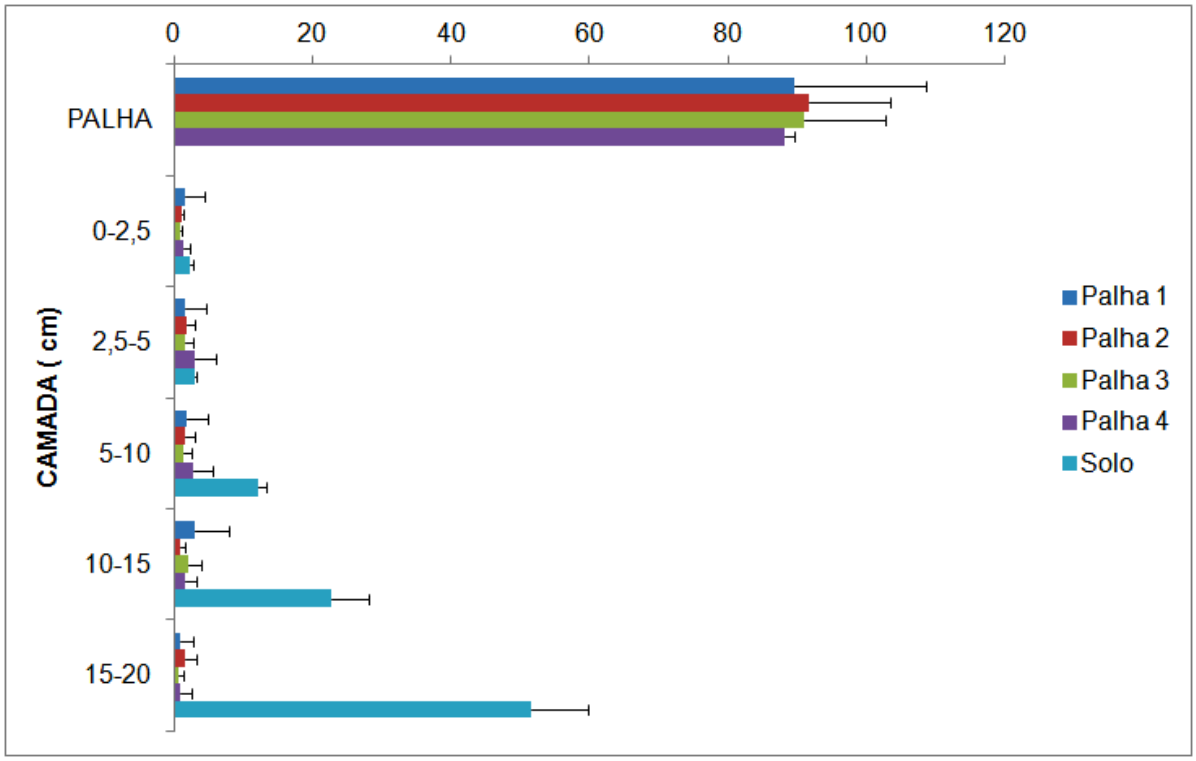


Figura 3- Porcentagem retida do ^{14}C tebuthiuron na palha e no solo

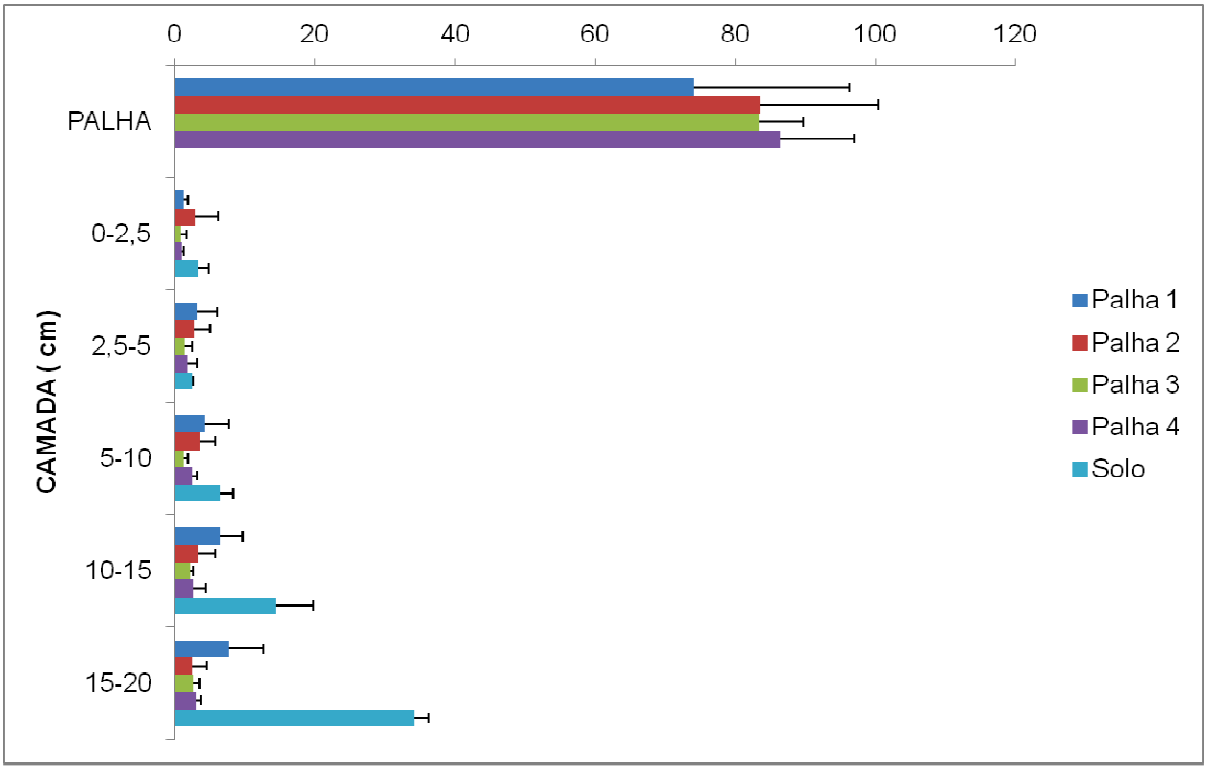


Figura 4 - Porcentagem retida do 14C hexazinona na palha e no solo

2.3.2 Experimento de eficácia de controle

O grau de decomposição da palha afetou a eficácia da hexazinona (Figura 5), mas não do tebuthiuron (Figura 6). A palha 1 (menos decomposta) foi a que contribuiu para a menor (30% de controle) e a palha 4 (3 tipos de palhas juntas) para a maior (84% de controle) eficácia da hexazinona. Sintomas de intoxicação já foram observados aos 7 dias após a aplicação, mas apenas aos 28 dias foi constatado 84 e 98% de controle para os tratamentos de maior eficácia com a hexazinona e o tebuthiuron, respectivamente.

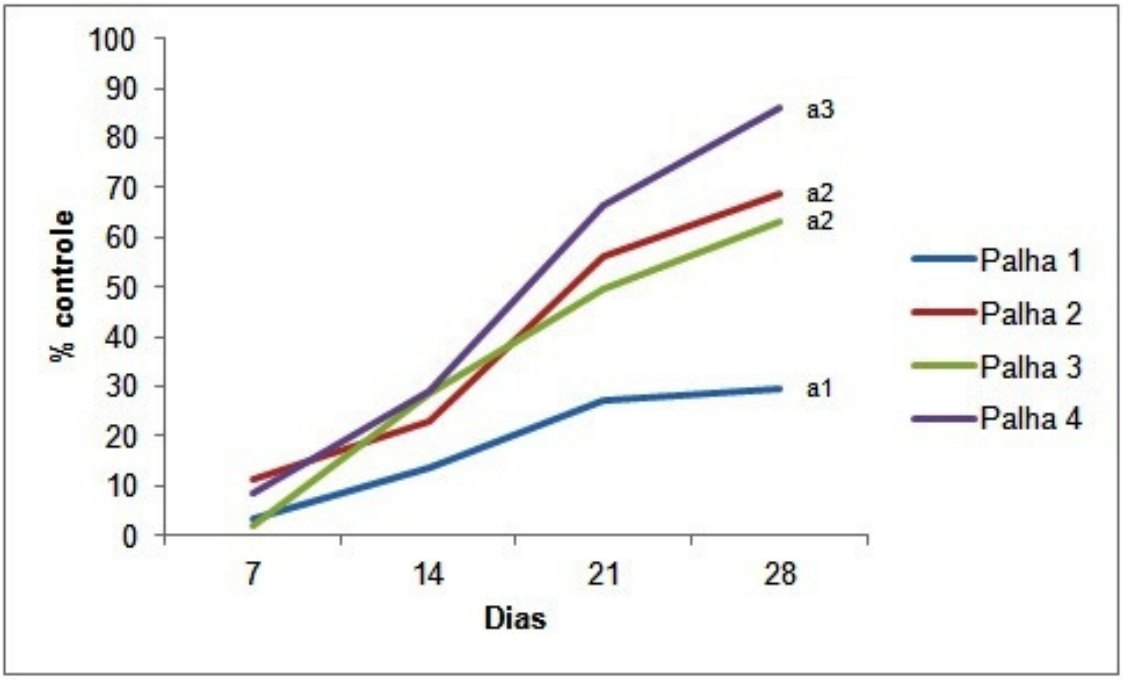


Figura 5 - Eficácia de controle do herbicida hexazinona em função do grau de decomposição da palha.

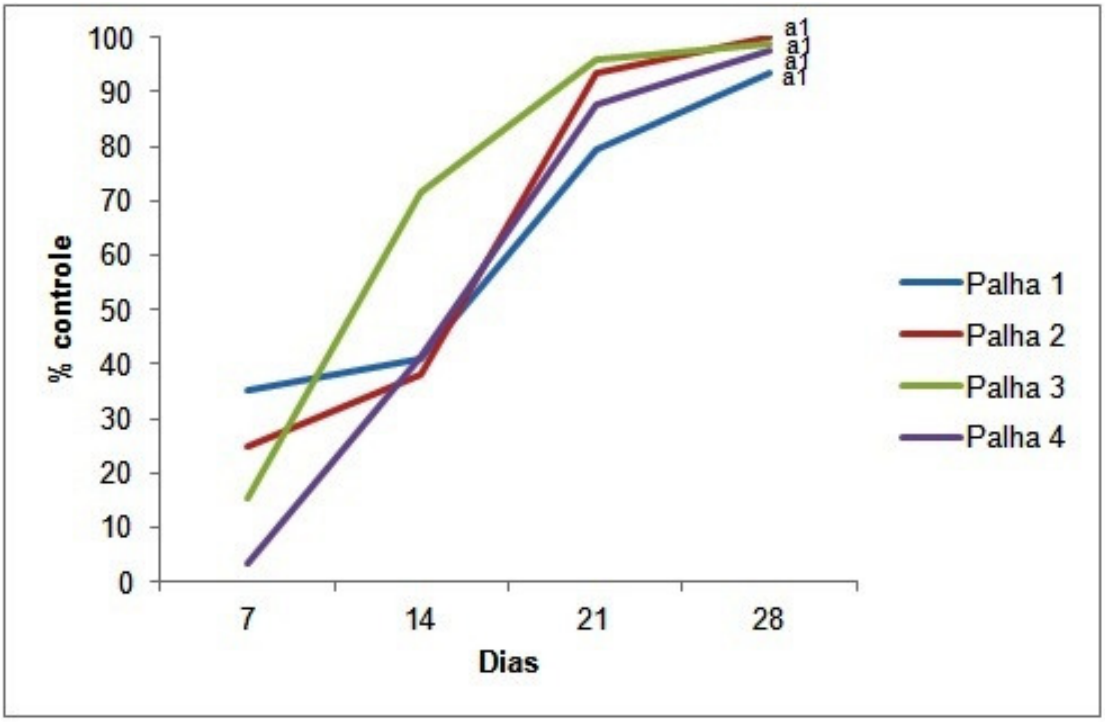


Figura 6- Eficácia de controle do herbicida tebuthiuron em função do grau de decomposição da palha.

Após 48 h da semeadura, ocorreu precipitação de 42,5 mm durante o período de 1 h. Essa precipitação corresponde a 2,2 L de água por vaso, que está muito acima da capacidade de campo (1,14 L) e da condutividade hidráulica (0,2 m

h^{-1}) do solo. Até os 7 dias da aplicação, o volume de chuva acumulado foi de 123,3 mm, o que deve ter contribuído para a lixiviação da hexazinona devido sua maior solubilidade, diminuindo sua eficácia de controle. O fato de o solo ser arenoso, com baixa capacidade de sorção, também favorece o processo de lixiviação. Herbicidas altamente solúveis, como a hexazinona, são fortemente influenciados pelo volume de chuva e o tempo em que ela ocorre após a aplicação (VELLINI, 2009).

A absorção da hexazinona é via radicular e/ou foliar, sendo necessária a emissão de radícula ou presença de folhas para seu controle. Uma vez que a emissão de radículas ocorreu de 2 a 4 dias e de folhas ocorreu de 7 a 10 dias após o plantio, possivelmente não havia ingrediente ativo suficiente para controlar as plantas daninhas devido à sua lixiviação para as camadas mais subsuperficiais nos primeiros dias. As propriedades do herbicida, a quantidade de palha, intensidade, ocorrência e forma como a chuva ocorrem são os principais fatores que influenciam na capacidade de transferência do produto para o solo e, consequentemente, o controle de plantas daninhas, principalmente para os produtos que atuam exclusivamente por meio de absorção radicular. Nossos resultados mostraram que a solubilidade do produto também afetou diretamente a dinâmica do herbicida na palha, fato que também foi observado em outros ensaios (RODRIGUES, 1993; STREK, WEBER, 1982). De forma geral, é esperado que quanto maior solubilidade da molécula, maior será sua facilidade de transpor a palha. Entretanto, isto depende primariamente do tempo entre a aplicação do pesticida e as primeiras chuvas (forma e intensidade) (RODRIGUES, 1993), além de outros fatores como o tempo de envelhecimento na palha. Por exemplo, quanto maior o tempo que o tebuthiuron ficar em contato com a palha, menor será sua transferência para o solo, independentemente da quantidade de chuva simulada (VELLINI, 2009) e quanto maior a quantidade de palha, maior será a quantidade de herbicida sorvido (ROSSI et al., 2013).

Outros fatores, como a temperatura da palha, podem ter contribuído para a volatilização de parte das moléculas de hexazinona, principalmente na palha menos decomposta.. A temperatura na superfície da palha menos decomposta em um dia com temperatura ambiente (25,3ºC) foi de 58,3ºC, enquanto na palha mais decomposta foi de 42,5ºC. Esta temperatura deve estar associada à capacidade de retenção de água das palhas, visto que a palha menos decomposta é capaz de absorver 220% de água, e a palha mais decomposta é capaz de absorver 165%. À

medida que há maior conteúdo de água, temperatura elevada e déficit de pressão de vapor, haverá maior volatilização na palha menos decomposta. A temperatura ambiente variou de 19,5 a 28,9ºC durante os 28 dias de experimento, enquanto a umidade relativa do ar variou de 30 a 99%, promovendo significativo déficit de pressão de vapor em determinados períodos do dia. A meia vida da molécula também não pode ser negligenciada, uma vez que a 50ºC a meia vida da hexazinona é de 21,3 dias e a 20ºC pode chegar a 180 dias. Parte do herbicida sorvido em todos os tipos de palha pode ter sofrido degradação e consequentemente comprometido sua eficácia.

O tebuthiuron também apresenta elevada solubilidade, porém 13 vezes inferior à hexazinona. Portanto, os eventos de precipitação aliados às características da molécula podem não ter sido suficientes para lixiviar o herbicida até uma profundidade em que o controle das plantas daninhas fosse comprometido. A quantidade de herbicida que permaneceu na palha ou na superfície do solo foi suficiente para controlar quase 100% das plantas daninhas até os 28 dias após a aplicação. Esses dados estão de acordo com Negrisoli e Vellini (2007), que relataram a sensibilidade da *Ipomoea grandifolia* ao tebuthiuron, obtendo 100% de controle aos 28 dias após a aplicação.

Apesar do sucesso de controle aos 28 dias, grandes diferenças foram observadas ao longo do experimento. A palha mais decomposta se destacou das demais, favorecendo o controle das plantas daninhas. Esse tipo de palha pode ter permitido a maior disponibilidade do herbicida na camada mais superficial do solo em relação aos outros tipos de palha. A menor capacidade de retenção de água da palha mais decomposta (165%), novamente não foi o principal fator para as diferenças encontradas, demonstrando que independentemente do grau de decomposição e consequentemente capacidade de absorção de água, a molécula de tebuthiruon irá permanecer na superfície, favorecendo o controle das plantas daninhas.

Assim como a hexazinona, o tebuthiuron é classificado como não volátil a 25ºC, porém quando aplicado na palha com 50ºC, pode sofrer perdas por volatilização, além da degradação via fotólise em sistemas de cana crua, entretanto não há relatos que sustentem essas hipóteses. Mesmo que sua volatilização tenha aumentado, ela não foi suficiente para gerar grandes perdas ao ponto de comprometer o controle das plantas daninhas como ocorreu com a hexazinona,

necessitando de maiores investigações quanto o potencial de volatilização da hexazinona e do tebuthiuron em temperaturas acima de 45ºC.

Após 28 dias, o volume de chuva acumulado foi de 235,8 mm, o que demonstra que apesar de ser classificado como de elevada solubilidade, esse grande volume de água não foi capaz de lixiviar o tebuthiuron ao ponto de comprometer sua eficácia, independentemente do grau de decomposição da palha. Apesar dos resultados encontrados, há necessidade de realizar investigação detalhada a respeito da volatilização e da degradação via fotólise em sistemas com manutenção de palha, uma vez que há grandes diferenças em relação a sistemas sem palha, visando estabelecer valores quantitativos que esclarecerem a dinâmica dos herbicidas no sistema de cana crua.

2.4 Conclusão

O grau de decomposição da palha altera a eficácia de controle de plantas daninhas para a molécula de hexazinona, mas não altera para o tebuthiuron. O grau de decomposição da palha não influencia a lixiviação dos herbicidas. O sistema de cana crua diminui significativamente a lixiviação dos herbicidas.

Referências

_____. **Guideline test 312:** leaching in soils columns. Paris, 2004. 15 p.

_____. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. BRASÍLIA, 2013. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 14 set. 2013.

CALDERÓN, M. J.; ORTEGA, M.; HERMOSÍN, M. C.; GARCÍA-BAUDÍN, J.; CORNEJO, J. Hexazinona and simazine dissipation in forestry field nurseries. **Chemosphere,** New York**,** v.54, n.1, p.1-8, 2004.

CANELLAS, L.P.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A.; RAMALHO, J.F.; BRAZ FILHO, R.; RUMJANEK, V.M.; REZENDE, C. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhiço e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 935-944, 2003.

CAVENAGHI, A. L. Dinamica do herbicida amicarbazone (DinamicR) aplicado sobre palha de cana-de-acucar (Saccharum officinarum). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 831-837, 2007.

CEDDIA, M.B.; RAVELLI NETO, A.; LIMA, E.; ANJOS, L.H.C.; SILVA, L.A. Sistemas de colheita da cana-de-açúcar e alterações nas propriedades físicas de um solo Podzólico amarelo no Estado do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, p. 1467-1473, 1999.

CERRI, C.C.; GALDOS, M.V.; MAIA, S.M.F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B.J.; POWLSON, D.; CERRI, C.E.P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, p. 23-28, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra 2012/2013:** terceiro levantamento. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/ conteudos. php? a=1253&t=>. Acesso em: 09 jul. 2013.

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, 2004.

DUARTE, N. F. Potenciais impactos ambientais da monocultura da cana-de-açúcar. In: VALADÃO, R. C.; LANDAU, E. C. (Eds.). **Análise integrada do meio ambiente**. Lagoa da Prata, Belo Horizonte, UFMG/PMLP.. CD-ROM, 2003.

EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa em Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasilia: Embrapa, SPI; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 306 p, 2006..

GOMES, M.A F.; SPADOTTO, C.A; LANCHOTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea na Microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente***,* Curitiba, v.11, p. 65-76. 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento sistemático da produção. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:< http://www.sidra.ibge.gov.br/ >. Acesso em: 21 julho 2013.

LANGENBACH, T.; CORREIA, F.V.; MACRAE, A.; VARGAS Jr, E.A.; CAMPOS, T.M. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 43, p. 214-218, 2008.

MACIEL, C. D. G. Eficiencia e seletividade dos herbicidas trifloxysulfuron-sodium + ametryne e hexazinona + diuron em funcao da tecnologia de aplicacao e do manejo mecanico da palha de cana-de-acucar na linha de plantio. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 665-676, 2008.

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

MEDEIROS, D.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Efeito da intensidade de chuva e da quantidade de palha de cana-de-açúcar sobre a eficácia de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. **Anais...** Londrina: IAPAR,. p. 510, 2002

MENDOZA, H.N.S.; LIMA, E.; ANJOS, L.H.C.; SILVA, L.A.; CEDDIA, M.B.; ANTUNES, M.V.M. Propriedades químicas e biológicas de solo de tabuleiro cultivado com cana-de-açúcar com e sem queima da palha. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 201-207, 2000.

NICOLELLA, G. **Avaliação do risco de contaminação do lençol freático, pelo herbicida tebuthiuron em cultura de cana-de-açúcar, utilizando geoestatística e simulador CMLS**. p.163. Tese. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline test 106:** desorption using a batch equilibrium method. Paris,. 44 p, 2000

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline test 106:** desorption using a batch equilibrium method. Paris,. 44 p, 2000.

PESSOA, M. C. P. Y. et al. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron. **Pesticidas: Ecotoxicologia Meio Ambiente**, São Paulo, v. 13, jan./dez., p. 111-122, 2003.

PICCOLO, A. Interactions between humic substances and organic pollutants in the environment. In *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*; Senesi, N., Miano, T. M., Eds.; **Elsevier**: Amsterdam,; pp 961-980, 1994.

PICCOLO, A.; CELANO, G. Modification of infrared spectra of the herbicide glyphosate induced by pH variation. ***J. Environ. Sci. Health* 1993**, New York, *28*, 447-457.

PINHEIRO, E.F.M.; LIMA, E.; CEDDIA, M.B.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDLEY, R. M. Impact of pre-harvest burning versus trash conservation on soil carbon and nitrogen stocks on a sugarcane plantation in the Brazilian Atlantic forest region. **Plant and Soil**, Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; GOMES, M. A. F.; ROSA, M. A. Comportamento do herbicida hexazinona em área de recarga do aqüífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova,** v.32, n.2, p.378-381, 2009.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronômico,. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81), 1983.

RESENDE, A.S.; XAVIER, R.P.; OLIVEIRA, O.C.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDEY, R.M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. **Plant and Soil**, Hague, v. 281, p. 339-351, 2006.

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

RODRIGUES, M.N.; ALMEIDA, F.S. Tebutiuron e Hexazinona. In: _____. (Ed.). **Guia de herbicidas.** Londrina: IAPAR,. p. 102-697, 2011.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; DELGADO-MORENO, L.; GAN, J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. **Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v. 458/460, p. 614-623, 2013.

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

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

TOMLIN, C .The pesticide manual: A world compendium. 10th ed. (Incorporating the Agrochemicals handbook.) **British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry**, Thornton Heath, UK, 1994.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Folder institucional**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.unica.com.br/content/show.asp?cnt Code={BEE1 06FF-D0D54264B1B37E0C7D4031D6}> http://www.unica.com.br/ userFiles/ Protocolo_Assinado_Agro ambiental.pdf.>. Acesso em: 14 nov,2013.

VEIGA FILHO, A. Evolução da mecanização do corte da cana-de-açúcar em São Paulo. In: XIII CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 8., 2002, Recife. **Anais...** Recife:. p. 515-521, 2002.

VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22., 2000, Foz de Iguaçu. Palestras...: **Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas**, Foz de Iguaçu,. p. 148-164, 2000.

3 INFLUÊNCIA DO ÁCIDO HÚMICO, REGIME DE CHUVA, PRODUTO COMERCIAL OU PADRÃO ANALÍTICO NA SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS TEBUTHIURON E HEXAZINONA EM SISTEMA DE CANA CRUA.

Resumo

Além da palha no sistema de cana crua, existem vários outros fatores que alteram a sorção e lixiviação de moléculas. Dessa forma foram conduzidos experimentos avaliando a influência do regime de chuvas, do condicionador de solo (ácido húmico), da formulação comercial e do tempo de residência ("aging") na retenção (sorção) e lixiviação dos herbicidas (^{14}C) tebuthiuron e hexazinona no sistema de cana crua. Observou-se que a forma de simulação da chuva influenciou a lixiviação dos herbicidas (27 e 39% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, foram lixiviadas quando se usou um único canal de vazão, enquanto que 43 e 42% foram lixiviados, respectivamente, com 4 canais de vazão). Foi observado uma tendência do ácido húmico atuar como co-solvente aumentando a mobilidade do tebuthiuron e hexazinona na presença de ingrediente ativo. Há diferença quando se utiliza ingrediente ativo ou produto comercial na execução de experimentos. O potencial de sorção do tebuthiuron e hexazinona foi baixo em todos os solos e tratamentos estudados (Kd = 0,61-3,20 L kg^{-1} para o tebuthiuron e Kd = 0,07-1,75 L kg^{-1} para a hexazinona). De forma geral, o sistema de cana crua promove significativas alterações na dinâmica dos herbicidas.

Palavras-chave: Tebuthiuron; Hexazinona; Ácido húmico; Chuva; Palha; Herbicida.

Abstract

Besides the straw in the raw sugarcane agricultural systems, there are several other factors that affect the sorption and leaching of molecules. Thus, experiments were conducted to evaluate the influence of rainfall, soil conditioner (humic acid), commercial formulation and the residence time ("aging"), retention (sorption) and leaching of herbicides(14C) tebuthiuron and hexazinone. It was observed that the form of rain simulation affected the leaching of herbicides (27 and 39 % of the applied amounts of tebuthiuron and hexazinone, respectively, were leached when it used a single flow channel, while 43 and 42 % were leached, respectively, with 4 channels of flow). There is a tendency of humic acid act as co-solvent increasing mobility of tebuthiuron and hexazinone with active ingredient. There is a difference when using the active ingredient in relationship the commercial product on the experiments developing. The sorption potential of tebuthiuron and hexazinone was low in all soils and treatments studied (Kd = 0.61 to 3.20 L kg - 1 for tebuthiuron and Kd = 0.07 to 1.75 L kg - 1 for hexazinone) . Overall, the raw sugarcane agricultural systems promote significant changes in the dynamics of herbicides.

Keywords: Tebuthiuron; Hexazinone; Humic Acid; Rain; Straw; Herbicide.

3.1 Introdução

A cana de açúcar (*Sacharum spp.*) é uma das principais culturas sob o ponto de vista estratégico e econômico do país. Para a safra 2012/2013 a produção estimada é de 600 milhões de toneladas (IBGE, 2013), movimentando mais de US$ 50 bilhões (safra 2010/2011), o que corresponde a aproximadamente 2% do PIB brasileiro (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA, 2012). No entanto, o mercado vem mostrando mudança no comportamento dos produtores nos últimos anos. A partir de 2005, a aplicação de herbicidas começou a ser desproporcional a área plantada em comparação aos anos anteriores (Figura 1). Esse período coincide com o início da eliminação da queima no processo de colheita da cana de açúcar, que por sua vez permitiu o aumento da manutenção da palha na superfície do solo em anos subsequentes, alterando não só as aplicações para o controle de plantas daninhas, mas as moléculas utilizadas. O consumo desproporcional de herbicidas parece estar associado ao novo sistema de colheita da cana de açúcar, a cana crua, o qual não utiliza o fogo na ocasião da colheita. O uso prévio do fogo deverá ser extinto até 2017 de acordo com o protocolo ambiental assinado por representantes da indústria produtora de açúcar, etanol, bioeletricidade e o Governo do Estado de São Paulo (União da Indústria de Cana de Açúcar-UNICA, 2011).

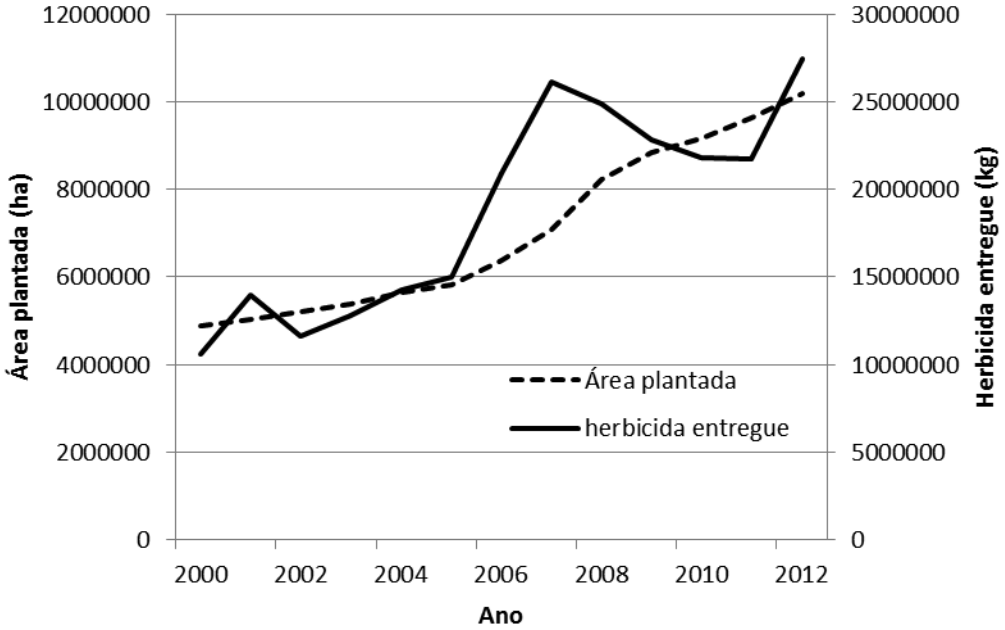


Figura 1 - Comportamento do mercado de herbicidas. Proporção entre entrega de herbicidas e área plantada na cultura da cana de açúcar

O novo sistema passou a manter de 5 a 20 t ha^{-1} de palha sobre a superfície do solo, promovendo significativas modificações no conteúdo de carbono orgânico, na interceptação de pesticidas, fertilizantes e aumento na sorção de pesticidas (SORENSON et al., 1991; LOCKE; GASTON; ZABLOTOWICZ, 1996; PINHEIRO et al., 2004; TEASDALE et al., 2003; OCHSNER et al., 2006; SLEUTEL et al., 2007; TATZBER et al., 2008; CZYCZA et al., 2009). Em sistemas temperados, os cultivos que possuem 30% do solo coberto com palha são capazes de reter de 40 a 70% da calda dos herbicidas aplicados em pré-emergência como o tebuthiuron e hexazinona (ISENSEE AND SADEGHI, 1994; SADEGHI AND ISENSEE, 1997).

A palha possui grande efeito residual, sintetizando apenas 50% da lignina, celulose e hemicelulose após 3 anos de cultivo (FORTES, TRIVELIN, VITTI, 2012). Essa capacidade de cobrir o solo por longos períodos, favorece a interceptação de grande parte do herbicida e após interceptado, o herbicida pode penetrar no interior das palhas e ser fisicamente aprisionado dentro das estruturas da parede celular, tais como as microfibrilas de celulose encontradas na matriz de lignina-hemicelulose, podendo perder sua atividade. Além disso, a palha intercepta fertilizantes e condicionadores de solo, os quais geralmente alteram o pH da matriz (COSTA, 2008), podendo contribuir significativamente para a mudança na dinâmica de alguns herbicidas.

Fertilizantes organominerais e condicionadores de solo à base de ácido húmico vêm ganhando destaque frente aos produtores de cana de açúcar. No entanto, são inexistentes os trabalhos que demonstram como o ácido húmico associado a palha pode alterar a dinâmica de pesticidas. Os ácidos húmicos são responsáveis por conferir maior capacidade de troca catiônica (CTC) às camadas superficiais do solo, onde estão concentrados os resíduos culturais (BENITES et al., 2003). Por serem materiais que possuem alto conteúdo de grupos funcionais reativos contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (JORDÃO et al., 1993; SARGENTINI JÚNIOR et al., 2001), podem favorecer a sorção de pesticidas e alterar a sua dinâmica no ambiente, devido a capacidade de promover ligações. A maioria dos produtos a base de ácido húmico disponíveis no mercado têm sua origem da extração da turfa e podem representar importante fator de alteração na dinâmica de herbicidas no solo, devido à sua capacidade de promover ligações e/ou atuar como co solvente, aumentando a lixiviação dos herbicidas.

Além do ácido húmico, a água da chuva é outro importante fator no sistema de cana crua quando se trata de manejo de pesticidas, sendo a principal responsável pela transferência das moléculas para o solo em sistema de cana crua (MACIEL & VELINI, 2005). A intensidade e a forma como a chuva ocorre, além do e tempo de envelhecimento ('aging') entre o solo e o herbicida ou entre a palha e o herbicida influenciam diretamente na transferência das moléculas para o solo e consequentemente na sua eficácia e destino ambiental. (REGITANO; KOSKINEN, 2008; LANGENBACH et al., 2008; HILLER et al., 2009; ROJAS et al., 2013).

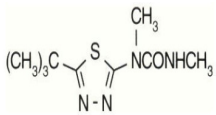
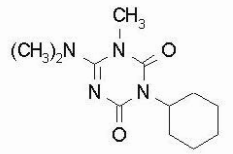
Existem aproximadamente 43 moléculas de herbicidas registrados no MAPA para a cultura da cana de açúcar no Brasil e, dentre elas, destacam-se a hexazinona e tebuthiuron por serem largamente utilizadas. O tebuthiuron possui tempo de meia vida elevado no solo (12 a 15 messes), sua classificação varia de medianamente a altamente tóxico (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011) e possui baixa capacidade de sorção, podendo variar de 0,002 a 3,6 L Kg^{-1}, sendo os valores inferiores encontrados em solos arenosos e valores superiores em solos argilosos (KOSKINEN, 1996). Apesar de apresentar elevada solubilidade, o sistema de cana crua aumenta o efeito residual do tebuthiuron, por exemplo, cerca de 20 e 10,1 % da dose aplicada persistiram nos sistemas de cana crua e queimada, respectivamente (ZAPPAROLI, 2009). Os problemas de contaminação de águas subterrâneas dependem da região, pois o herbicida foi encontrado em concentrações acima do nível crítico para o padrão de potabilidade estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (GOMES et al., 2001); encontrado em baixas concentrações (FERRACINI et al., 2006) ou não encontrado (CERDEIRA et al., 2005).

A hexaxinona é classificada como extremamente tóxica (Rodrigues; Almeida, 2011), podendo acarretar efeitos negativos a saúde humana e animal (USEPA, 1994), sendo frequentemente detectada em águas subterrâneas (USPAEPA, 1994; KUBILIUS E BUSHWAY, 1998). As rotas principais da dissipação da hexazinona no solo são fotodegradação, biodegradação e lixiviação (GHASSEMI et al., 1981), sendo a degradação microbiana a forma mais importante de dissipação (NEARY; BUSH; DOUGLAS, 1983). A meia vida ($t_{1/2}$) no solo em condições controladas pode variar de 10 a 275 dias (BOUCHARD; LAVY, 1985; NEARY; BUSH; DOUGLAS, 1983; MICHAEL, 1990) e no campo pode variar de 123 e 154 dias (KOLLMAN E SEGAWA 1995). Após serem aplicados, esses herbicidas são interceptados pela palha que possui a capacidade de reter até 200L de calda em

uma camada equivalente a 7 t ha^{-1} (RODRIGUES, 2005). Além disso, devido as características físico químicas destes herbicidas (Tabela 1), existe uma grande possibilidade de permanecerem sorvidos na palha, sofrerem lixiviação e/ou escoamento superficial alcançando corpos d´água, principalmente após eventos de precipitação subsequentes a aplicação.

As recomendações de pesticidas no campo estão se tornando cada vez mais eficientes tanto para as culturas, quanto para o meio ambiente, entretanto, ainda há uma grande deficiência técnica no sentido de conhecer o comportamento das moléculas sobre sistema de cana crua. Isso resulta em dosagens inadequadas, impossibilitando o uso seguro dos pesticidas para o meio ambiente e para o homem. Devido as grandes modificações promovidas pela colheita mecanizada, a falta de conhecimento sobre as condições mais seguras de aplicação de pesticidas e a busca de uma agricultura cada vez mais sustentável, a necessidade de avaliar o comportamento de moléculas com a adoção do novo sistema de colheita se torna fundamental.

Tabela 1 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona

Propriedades	**Tebuthiuron**	**Hexazinona**
Fórmula estrutural		
Fórmula molecular	$C_9H_{16}N_4OS$	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Grupo químico	Ureia substituída	Triazinona
Solubilidade em água	2500 mg L^{-1} (20°C)	33000 mg L^{-1} (20º C)
Log K_{ow}	1,79	2,82
Pressão de vapor	0,27 mPa (25°C)	0,03 mPa (25º)
pK_a	Não ionizável	2,2
Meia vida ($t_{1/2}$)	360 a 450 dias	10 a 275 dias
K_{oc}	80	54
K_d	0,23 a 2,58 L Kg^{-1}	0,07 a 1,65

Adaptado de FAO (2012)

3.2 Material e Métodos

As pesquisas foram conduzidas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), Piracicaba-SP, e realizados com adaptações no protocolo para ensaios de sorção de acordo com OECD (2000) e lixiviação em colunas com pesticidas OECD (2004).

Inicialmente, os dados experimentais foram submetidos aos testes de Shapiro-Wilk (P>0,01) para verificação da normalidade e homocedasticidade residuais, e posteriormente, realizou-se a análise de variância.

3.2.1 Herbicidas

Padrões analíticos e as formas radiomarcadas (^{14}C-marcação no anel) com concentração radioativa de 1000 dpm g^{-1} solo para o ensaio de lixiviação e 8.000 dpm g^{-1} de solo para o ensaio de sorção dos herbicidas tebuthiuron (atividade especifica = 3,01 MBq mg^{-1} e pureza > 98%,) e hexazinona (atividade especifica = 3,14 MBq mg^{-1} e pureza > 98%,) foram aplicados nas doses de : 1000 e 500 g i.a. ha^{-1}, respectivamente, as quais correspondem às doses máximas recomendadas à campo, independentemente do tipo de solo (OECD, 2004).

3.2.2 Experimento de sorção

Os tratamentos foram distribuídos em esquema fatorial: 4 tratamentos (com e sem ácido húmico; com ingrediente ativo ou produto comercial); 2 (duas moléculas); x 2 (tempos de incubação) x 2 (solos) x 2 (repetições) x 2 (com palha e sem palha), totalizando 128 parcelas. Cerca de 60 mg de palha de cana-de-açúcar foram adicionados a 5 g de solo (seco ao ar) em tubos de centrifugação (teflon, 50 mL) e ajustados a 75% da capacidade de campo. Estas quantidades correspondem a 10 Mg ha^{-1} de palha (assumindo densidade do solo igual a 1,2 g cm^{-3} e profundidade igual a 10 cm), os quais representam valores médios da produção de palha de cana/colheita no campo. Os tempos de incubação foram iguais a 0 (t_0), e 21 dias (t_{21}) após a aplicação dos herbicidas. A dose equivalente de ácido húmico aplicada foi de 150 L ha^{-1}.

A aplicação de 50 µL foi feita com auxílio de microseringa, o que permitiu a distribuição das gotas de forma homogênea. Para t_0, alíquotas de 10 mL de solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1} foram adicionadas aos tubos imediatamente após a aplicação dos herbicidas e pesagem, os quais foram agitados horizontalmente (160 rpm) pelo período de 24 h (tempo de equilíbrio estabelecido em pré-teste). Posteriormente, eles foram centrifugados (830*g* por 15 minutos) e alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram analisadas por espectrometria de cintilação líquida (ECL) para determinação da concentração em equilíbrio na solução (C_e). Para t_{21}, os tubos foram pesados e mantidos entreabertos em sala semi-escura, com temperatura controlada de 25 ± 2 ^oC. A umidade do solo foi monitorada e mantida até o momento da adição da solução de $CaCl_2$ 0,005 mol.L^{-1}.

Após a determinação da C_e, os sobrenadantes foram descartados e os tubos pesados e colocados em estufa de ventilação (40 ^oC, 48 h). Após secagem, os tubos foram pesados e os solos (mais os resíduos) foram removidos, macerados e oxidados (0,20 g) em um oxidador biológico (900 °C, por 3 min), em triplicata, para determinação da concentração sorvida ao solo (S). Para tal, o $^{14}CO_2$ liberado foi capturado pela solução de monoetanolamina e a radioatividade determinada por ECL. A recuperação variou de 90 a 110% da radioatividade aplicada, indicando conformidade com o que foi sugerido pela OECD (2000). Os valores dos coeficientes de partição (K_d, L kg^{-1}) foram calculados por $K_d = S/C_e$.

3.2.3 Solo

Amostras de Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) foram coletadas (EMBRAPA, 2006) na camada superficial (0-20 cm) por serem representativos das áreas de cana de açúcar no estado de São Paulo e ao mesmo tempo demonstrar o contraste existente no ensaio de sorção, localizado nas coordenadas 22º 40´ 20´´ S e 47º 37` 31´´ W. As amostras de terra foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e acondicionadas a temperatura ambiente. A análise granulométrica foi realizada pelo método do densímetro. O pH foi determinado em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, na proporção solo:solução de 1:2,5. O cálcio, magnésio e potássio e foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca^{+2} e Mg^{+2}) e fotometria de chama (K^+) (RAIJ; QUAGGIO, 1983). A acidez potencial

(H+Al) foi determinada por pH-SMP e a concentração de carbono orgânico total do solo por combustão a seco em autoanalisador elementar. O valor T foi obtido por cálculo ($\sum Ca^{+2}$, Mg^{+2}, K^{+}, H+Al).

Tabela 2 - Atributos químicos e físicos do solo

Solo	pH	M.O	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	T	Areia	Silte	Argila
	$CaCl_2$	gdm^{-3}	$mgdm^{-3}$	----------mmolc dm^{-3}----------							----------gkg^{-1}----------		
LVA	4,5	14	3	0,7	5	2	3,0	11	8,2	18,9	756	18	226
LVd	4,3	40	10	1,3	37	7	6,6	79	45	124	284	123	593

Realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP - Piracicaba-SP

3.2.4 Palha

As amostras de palha de cana de açúcar utilizadas em ambos os experimentos (variedade SP 90-2032) foi coletada após a colheita mecanizada na terceira soca, seca em estufa a 65 °C até atingir o peso constante, cortada em fragmentos de aproximadamente 2,5 cm. Os valores dos atributos químicos e físicos de: pH($CaCl_2$); relação C/N; CTC($mmol_c.Kg^{-1}$) ; densidade($g.dm^{-3}$) e capacidade de retenção de água(%) são: 5,9; 34/1; 350; 0,08 e 215.

3.2.5 Ácido húmico

A fonte de ácido húmico utilizada é um produto comercial e seus atributos correspondem a densidade (g ml^{-1})= 1,09, pH=7,2; C_{total} (g L^{-1})= 14, relação C/N=2/1.

3.2.6 Experimento de lixiviação

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (com ou sem ácido húmico; com e sem produto comercial), 2 moléculas (tebuthiuron e hexazinona), 2 formas de promover a chuva (1 ou 4 gotas por coluna) e 3 repetições, totalizando 48 parcelas (colunas). Colunas de vidro (comprimento = 30 cm, diâmetro = 5 cm de extremidade cônica interior) foram utilizadas para o empacotamento dos solos. Fibra de vidro e areia esterilizada com HCl foram adicionadas à parte cônica, servindo como suporte. O empacotamento do solo foi

realizado manualmente até a altura de 5 cm, com densidade de ~1,78 g cm^{-3}. Foi adicionada na superfície do solo 11,0 g de palha, quantidade equivalente a 16 t de palha ha^{-1}, 82 kg m^{-3}, determinada em função de medições no campo, considerando a faixa central da entrelinha de 20cm de largura, 7cm de altura e 60% de umidade, sendo essa faixa, adequada para observar a transposição do herbicida nessa camada, além de ser o bastante para promover a retenção de toda a quantidade de calda aplicada. Essa quantidade foi dividida em 3 camadas de 3,66g, limitadas por fibra de vidro, empacotadas a uma densidade de 0,08 g cm^{-3}. Outra camada fina de lã de vidro foi adicionada para promover dispersão homogênea da lâmina de água e evitar perturbação na superfície. A dose equivalente de ácido húmico aplicada foi de 150 L ha^{-1}.

As colunas de solo foram então saturadas por capilaridade com solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1} durante ~2 h, sendo o excesso de água percolado. Logo após, foi aplicado 68 µL das soluções dos herbicidas quando não havia ácido húmico (concentrações = 981,5 e 498,1 µg mL^{-1} para o tebuthiuron e a hexazinona, respectivamente, e radioatividades de 58,3 Bq mL^{-1} para ambos os herbicidas) foram aplicados de forma atingir as doses recomendadas (1000 e 500 g i.a. ha^{-1}, respectivamente) e 98 µL quando foi adicionado ácido húmico. As colunas foram acondicionadas em sala semi-escura, a temperatura de 25 ± 2 ^{o}C. A simulação de chuva ocorreu em duas etapas (6 e 30 horas após a aplicação dos herbicidas), sendo que cada etapa correspondeu a uma lâmina de água (solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1}) equivalente à precipitação de 50 mm, aplicada com o auxílio de uma bomba peristáltica de fluxo contínuo durante 2 horas, totalizando 100 mm de chuva. Essa aplicação foi promovida de duas formas distintas, sendo a primeira forma com a dispersão de apenas uma gota no centro da coluna e a segunda forma com a dispersão de 4 gotas da solução de $CaCl_2$ 0,005 mol L^{-1} por coluna, visando simular ao máximo as condições reais de precipitação, uma vez que observamos que a quantidade de gotas por unidade de área influencia na lixiviação dos herbicidas.

A solução lixiviada foi imediatamente coletada após as simulações, analisando-se alíquotas de 10 mL por espectrometria de cintilação liquida (ELC). Após 48 h, a amostras de solo e palha foram retiradas do interior das colunas com auxílio de ar pressurizado, em secção de 5cm e colocadas em recipientes de alumínio. Posteriormente foram secas ao ar, maceradas e homogeneizadas para

posterior oxidação de subamostras (0,20 g para o solo e 0,10g para palha) em oxidador biológico (900 °C, por 3 min), em triplicata. Para tal, o $^{14}CO_2$ liberado foi capturado pela solução de monoetanolamina e a radioatividade determinada por espectometria de cintilação líquida (ECL). As camadas de palha foram retiradas separadamente. A recuperação da radioatividade aplicada sempre esteve entre 90 e 110%, o que está de acordo com o sugerido pela OECD (2004).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Sorção do tebuthiuron e da hexazinona

Os dados das variáveis coletadas apresentaram distribuição normal e homocedasticidade residual conforme resultados obtidos pelo teste de Shapiro-Wilk, portanto não foi necessária a transformação dos dados obtidos.

O potencial de sorção do tebuthiuron e hexazinona foi baixo em todos os solos e tratamentos estudados (K_d = 0,61-3,20 L kg^{-1} para o tebuthiuron, correspondendo a 19,8-61,5% da quantidade aplicada e K_d = 0,07-1,75 L kg^{-1} para a hexazinona, correspondendo a 3,5-45,9% da quantidade aplicada) (Tabela 4), estando de acordo com resultados anteriores (KOSKINEN, 2002; WEBER, 2004; DAVIS, 2013; KOSKINEN, 1996; OLIVER et al., 2014). O maior potencial de sorção do tebuthiuron em relação à hexazinona seria esperado principalmente devido sua menor solubilidade em água (Tabela 1).

A adição da palha pouco influenciou a sorção do tebuthiuron e da hexazinona. A capacidade máxima da palha em aumentar a sorção foi de 12% para ambas as moléculas (Tabela 4). A presença de palha aumentou mais a sorção no solo arenoso (LVA) do que no argiloso (LVd). Em outras palavras, em média na presença da palha, a sorção foi 8% superior no solo arenoso e 4% superior no solo argiloso. No entanto, o fato da metodologia envolver agitação da palha com o solo durante 24 h, torna difícil determinar isoladamente qual a real influência da palha na sorção das moléculas. Possivelmente, o potencial de sorção (ou interceptação) da palha é subestimado, uma vez que quando os mesmos tratamentos e tipo de solo são analisados em ensaios de lixiviação (onde não há agitação), aproximadamente 32% da quantidade aplicada de tebuthiuron permaneceu retida na palha após simulação de chuva de 100 mm (25 mm h^{-1}) (Figura 6).

A adição de ácido húmico também pouco influenciou a sorção dos herbicidas tebuthiuron e hexazinona. Houve tendência de diminuição no potencial de sorção das moléculas quando se aplicou o ácido húmico (diminuições sempre inferiores a 5% na presença de palha e de 3% na ausência, para ambos os herbicidas). Há evidências que os pesticidas podem interagir com a forma solúvel da matéria orgânica do solo, na ausência dos componentes sólidos. À medida que aumenta a quantidade de carbono orgânico dissolvido, ocorre aumento na mobilidade do herbicida (GAO et al., 1997; BASKARAN et al., 1996). A extensão e a natureza desta interação dependem de fatores como peso molecular e polaridade do pesticida e do ácido húmico (MAQUEDO et al., 1993; SPARK, SWIFT, 1994). Por exemplos, a atrazina demonstrou ser capaz de complexar com a matéria orgânica dissolvida (DEVIT, WIESNER, 1998; GAMBLE et al., 1986); o paraquat lixiviou mais quando em associação com o carbono orgânico dissolvido (BURNS et al., 1973; MAQUEDO et al., 1993); enquanto que a associação de pesticidas hidrofóbicos com o carbono orgânico dissolvido modificaram o seu comportamento no ambiente(KAN, TOMSON, 1990; KULOVAARA, 1993; FITCH, DU, 1996). Como muitos destes herbicidas são encontrados em águas subterrâneas, é evidente que existe transporte significativo destes produtos no perfil do solo na presença de carbono orgânico dissolvido (JOHNSON et al., 1995, MASSE et al., 1994; MILLER et al., 1995). Uma vez que o produto comercial a base de ácido húmico é fluído e dissolvido e possui quantidade significativa de carbono orgânico, há uma grande possibilidade de estar atuando como co-solvente, diminuindo assim a sorção e aumentando a mobilidade dos herbicidas.

A formulação pouco influenciou a sorção dos herbicidas estudados. O uso do ingrediente ativo aumentou a sorção em relação ao produto comercial em 90% dos tratamentos, seja em solo arenoso ou argiloso, na presença ou ausência de palha ou ácido húmico, entretanto, as diferenças nas quantidades sorvidas nunca foram superiores a 11%. Convém salientar que os estudos de sorção utilizam normalmente o ingrediente ativo, o qual possui características muito diferentes em relação ao produto comercial, por exemplo, a solubilidade, a qual é um dos principais fatores que determinam a dinâmica das moléculas, reforçando a necessidade de estudar as diferenças quando se utiliza o produto comercial para uma gama maior de produtos e/ou moléculas.

O tipo de solo foi o fator que mais influenciou o potencial de sorção dos herbicidas (Tabela 4). No tempo t_0, a sorção do tebuthiuron foi 31 e 37% superior no solo argiloso (LVd) na presença e na ausência de palha, respectivamente. A sorção da hexazinona foi 27% superior no solo argiloso na presença ou ausência de palha. No tempo $t_{(21)}$, as diferenças entre os solos foram semelhantes, porém a quantidade sorvida foi 5% superior. Solos argilosos têm a capacidade de acumular mais carbono em relação a solos arenosos de áreas com cana de açúcar (0,73 e 2,04 t ha^{-1} ano^{-1}, 0-30 cm) (CERRI et al., 2011), o que acaba traduzindo em maior CTC e maior potencial de sorção. Portanto, a presença de argila tem maior importância para sorção dos herbicidas estudados do que a presença de palha.

O tempo de envelhecimento (21 dias) aumentou a sorção dos herbicidas em todos os tratamentos estudados, entretanto os incrementos não foram superiores a 12% (Tabela 4). Esses resultados sugerem que o tempo de envelhecimento pouco influencia o potencial de sorção de moléculas mais solúveis, como o tebuthiuron e a hexazinona, que apresentam baixo potencial de sorção, diferentemente do que foi observado para outras moléculas menos solúveis (REGITANO et al., 2006, 2008). Tofoli (2009) observou 33% de aumento na sorção do tebuthiuron após 28 dias da aplicação, sendo a relação entre a quantidade do herbicida lixiviada e o tempo de envelhecimento inversamente proporcional, ou seja, quanto maior o tempo que o tebuthiuron ficar em contato com a palha, menor será sua transposição, independentemente da quantidade de chuva simulada.

Há necessidade de estudos mais detalhados sobre os mecanismos de interceptação e sorção de pesticidas no sistema de cana crua, uma vez que a palha possuiu baixo grau de decomposição (alta relação C/N) e baixa reatividade da superfície foliar cuja epiderme encontra-se revestida por cutícula e pelos.

Tabela 4 - Coeficientes de distribuição (K_d, L kg^{-1}) para os herbicidas tebuthiuron e hexazinona nos solos LVA (arenoso) e LVd (argiloso) com presença ou ausência de palha; uso de ingrediente ativo (i.a.) ou o produto comercial; com ou sem ácido húmico (A.H.), sob diferentes períodos de incubação

		Tebuthiuron				Hexazinona			
		0 dia		21 dias		0 dia		21 dias	
		K_d	Sorção	K_d	Sorção	K_d	Sorção	K_d	Sorção
		L kg^{-1}	%	L kg^{-1}	%	L kg^{-1}	%	L kg^{-1}	%
Comercial com ácido húmico	LVA com palha	0,61aD	23,3	0,78aD	27,9	0,34aA	14,5	0,38 aA	15,7
	LVA sem palha	0,23aE	9,8	0,61aD	22,6	0,16 aA	7,0	0,85 aA	29,1
	LVd com palha	2,24DB	52,7	2,75bA	57,8	1,34 aA	40,0	1,72 aA	46,2
	LVd sem palha	1,95cC	48,5	2,75aA	57,0	1,13 aA	35,3	1,09 aA	34,5
Comercial sem ácido húmico	LVA com palha	0,56aE	21,8	0,93aD	31,6	0.18 aA	8,0	0,42 aA	17,4
	LVA sem palha	0,34aE	14,2	0,79aD	27,5	0,07 aA	3,4	0,33 aA	13,6
	LVd com palha	2,58aB	56,2	2,83bA	58,5	1,65 aA	45,1	1,59 aA	44,1
	LVd sem palha	2,24bC	51,9	2,83bA	57,7	1,13 aA	35,3	1,75 aA	45,8
Ingrediente ativo com ácido húmico	LVA com palha	0,76aD	27,5	0,92aD	31,3	0,26 aA	11,3	0,41 aA	16,8
	LVA sem palha	0,42aE	16,9	0,82aD	28,4	0,20 aA	8,9	0,34 aA	14,0
	LVd com palha	2,55aB	55,9	3,20aD	61,5	1,64 aA	44,9	1,54 aA	43,3
	LVd sem palha	2,20bC	51,4	2,99aA	59,0	1,20 aA	36,7	1,72 aA	45,4
Ingrediente ativo sem ácido húmico	LVA com palha	0,66aC	24,6	0,88aC	30,5	0,32 aA	13,6	0,46 aA	18,7
	LVA sem palha	0,42aD	16,9	0,82aC	28,4	0,26 aA	11,3	0,31 aA	13,0
	LVd com palha	2,54aB	55,9	3,12aA	60,8	1,40 aA	41,1	1,63 aA	44,8
	LVd sem palha	2,52aB	54,9	2,92aA	58,4	1,23 aA	37,3	1,54 aA	42,6

*Os resultados foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$ e/ou $p \leq 0,01$) e teste de Scott Knott ($p \leq 0,05$), utilizando a ferramenta Assistat.

3.3.2 Lixiviação do tebuthiuron e da hexazinona

Inicialmente, observou-se que a forma de simulação da chuva (1 ou 4 canais, totalizando a mesma vazão) influenciou a lixiviação dos herbicidas estudados. Em média, 27 e 39% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, foram lixiviadas quando se usou um único canal de vazão, enquanto que 43 e 42% foram lixiviados, respectivamente, com 4 canais de vazão. A menor lixiviação com 1 canal deve à falta de contato físico da água com o herbicida, impossibilitando seu transporte por fluxo de massa, uma vez que a palha, diferentemente dos solos, apresenta grande fluxo preferencial e não apresenta capilaridade. Este resultado pode ser ratificado pelas quantidades de herbicidas retidas na camada superficial de palha. Ou seja, em média, 56 e 41% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, ficaram retidas nos primeiros 2,5 cm de palha com um único canal de vazão, enquanto que 31 e 27% ficaram retidos, respectivamente, com 4 canais de vazão. No entanto, a redistribuição dos herbicidas após a camada superficial (2,5cm de palha) foi similar. Esse fato demonstra que após a molécula ser “desprendida” da superfície da palha ela apresenta alta mobilidade e irá facilmente transpor a camada de palha independentemente da quantidade de palha em superfície (31% retido nos 2,5cm iniciais e 3% nas próximas duas camadas).

A sorção dos herbicidas no solo aumentou de acordo com o número de canais. Quando a água foi mais distribuída, 18 e 24% das quantidades aplicadas de tebuthiuron e hexazinona, respectivamente, ficaram sorvidas no solo, enquanto que 8 e 6%, respectivamente, com apenas 1 canal de vazão. Isso demonstra que quanto maior a distribuição da água no solo, maior será a capacidade da molécula encontrar sítios de sorção. Apesar da maior distribuição da água no solo aumentar a sorção das moléculas, a quantidade lixiviada também aumenta, podendo aumentar os problemas de contaminação de águas subterrâneas. No entanto, a maior distribuição da água se torna interessante para o controle de plantas daninhas, uma vez que maiores quantidades de herbicida na camada superficial de solo, onde se encontra grande parte do banco de sementes (5cm), favorecem o controle.

Além disso, foi observado uma tendência do ácido húmico atuar como co-solvente aumentando a mobilidade do tebuthiuron na presença de ingrediente ativo, assim como ocorreu no ensaio de sorção. Para a hexazinona, esse fato se tornou

mais pronunciado a medida que aumentou a distribuição das gotas sobre a superfície (Figura 6,7,8 e 9). De fato, quanto maior a dose de ácido húmico, maior será a tendência de aumento de mobilidade da molécula. No entanto, independentemente do tratamento estudado, não foram encontradas grandes diferenças.

É esperado que moléculas com maior solubilidade como a hexazinona e o tebuthiuron tenham sua transposição pela palha favorecida (RODRIGUES, 1993; STREK; WEBER, 1982). Os herbicidas são dependentes da chuva para serem transferidos ao solo. Segundo Rossi et al., (2013), a quantidade de herbicida sorvida é normalmente proporcional à quantidade de palha sobre o solo. Nossos resultados mostram que a capacidade de sorção da palha está concentrada na camada superficial de 2,5 cm. Dessa forma, independentemente do incremento de palha em superfície, a quantidade sorvida será sempre a mesma, acima de quantidades de 5,7 t ha^{-1} (aproximadamente 2,5 cm de altura no campo), uma vez que capacidade de sorção da palha está concentrada na camada superior. Esse fato reflete diretamente no controle de plantas daninhas, pois a eficácia do herbicida será altamente dependente da ocorrência de chuvas para que o herbicida seja transferido ao solo.

Após transpor a camada de palha, o solo será o principal responsável pela diminuição da mobilidade da molécula. O solo arenoso demonstrou potencial de sorção 65% inferior ao potencial de sorção da palha em todos os tratamentos estudados no ensaio de lixiviação com utilização de 4 gotas por coluna, o que não ocorreu no estudo de sorção, o qual demonstrou que a palha aumenta a sorção em apenas 5% (Figura 6). Os dados estão relativamente de acordo com Vellini (2009), que verificou transposição de 50% do tebuthiuron pela palha com precipitação equivalente a 65 mm promovida por meio de um simulador de chuva do tipo barra, enquanto a utilização de 4 gotas por coluna com precipitação de 100 mm permitiu a transposição pela palha de 65% do aplicado. A alta transposição da hexazinona era esperada, principalmente devido a sua alta solubilidade, estando os resultados de acordo com relatos anteriores não só em sistemas de cana crua, mas também em sistema com queima (USPAEPA, 1994; QUEIROZ, S.C.N, 2006; CALDERON et al., 2004).

Há uma grande preocupação com contaminação de águas subterrâneas, principalmente com pesticidas de elevada solubilidade em sistema de cana crua, principalmente no estado de São Paulo onde está localizado o aquífero Guarani. A

ocorrência de tebuthiuron em águas subterrâneas varia conforme a região, por exemplo, o herbicida foi encontrado em concentrações acima do nível crítico para o padrão de potabilidade estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (GOMES et al., 2001); foi encontrado em baixas concentrações (FERRACINI et al., 2006) e não foi detectado em águas subterrâneas (CERDEIRA et al., 2005). Por outro lado, a hexaxinona é uma molécula que apresenta solubilidade 13 vezes superior ao tebuthiuron e é detectada em águas subterrâneas com maior facilidade (USPAEPA, 1994; KUBILIUS E BUSHWAY, 1998). De acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, não há padrão de potabilidade e limite máximo para águas subterrâneas para os herbicidas tebuthiuron e hexaxinona no Brasil (BRASIL, 2004, 2008), entretanto a Comunidade Européia (DIRECTIVA 98/83/CE, 1998) e os Estados Unidos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US-EPA, 2012) adotaram os valores de 0,1 e 0,2 µg L^{-1} para tebuthiuron e hexazinona, respectivamente.

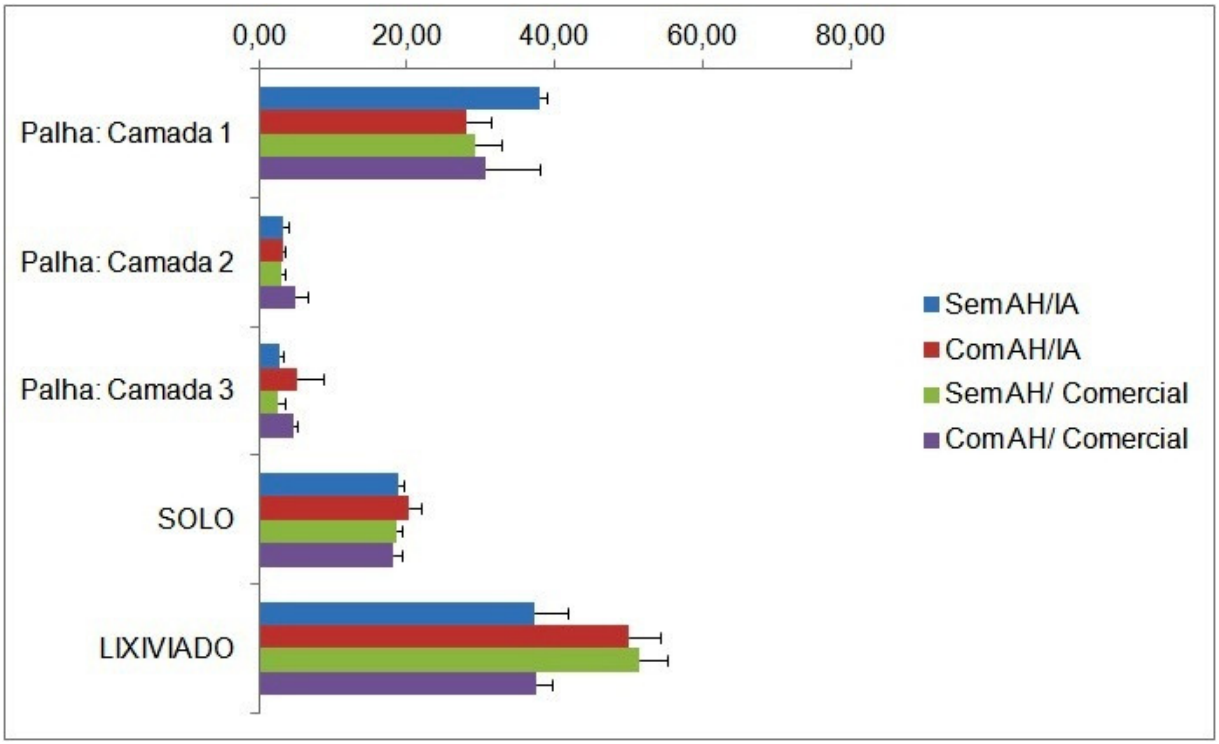


Figura 6 - Lixiviação do herbicida tebuthiuron no solo LVA após simulação de 100 mm de água com utilização de 4 gotas/coluna. Barras representam o desvio padrão da média

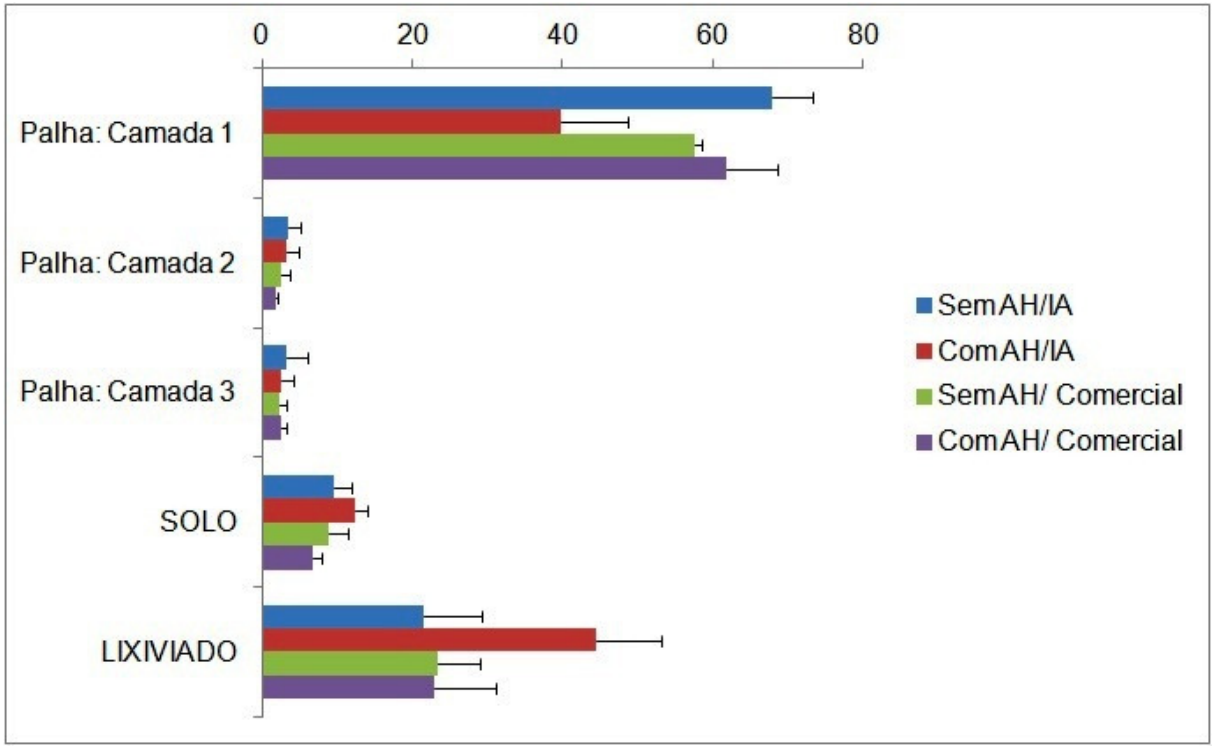


Figura 7 - Lixiviação do herbicida tebuthiuron no solo LVA após simulação de 100 mm de água com utilização de 1 gota/coluna. Barras representam o desvio padrão da média

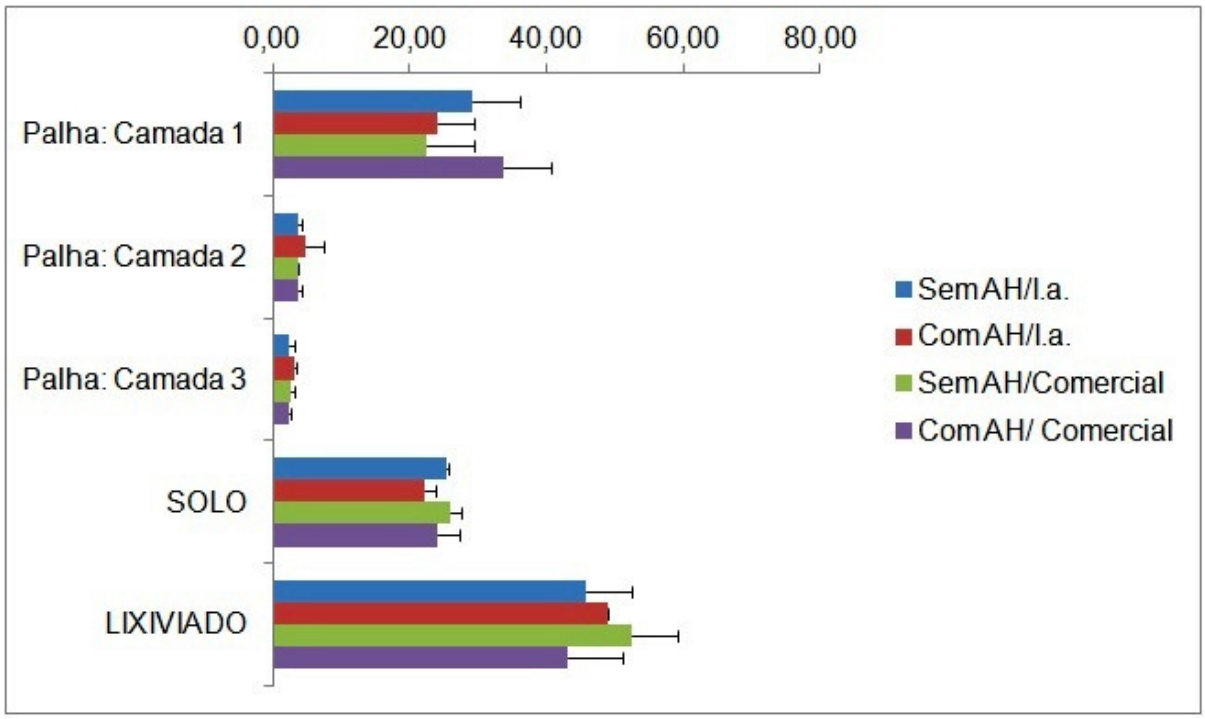


Figura 8 - Lixiviação do herbicida hexazinona no solo LVA após simulação de 100 mm de água com utilização de 4 gotas/coluna. Barras representam o desvio padrão da média

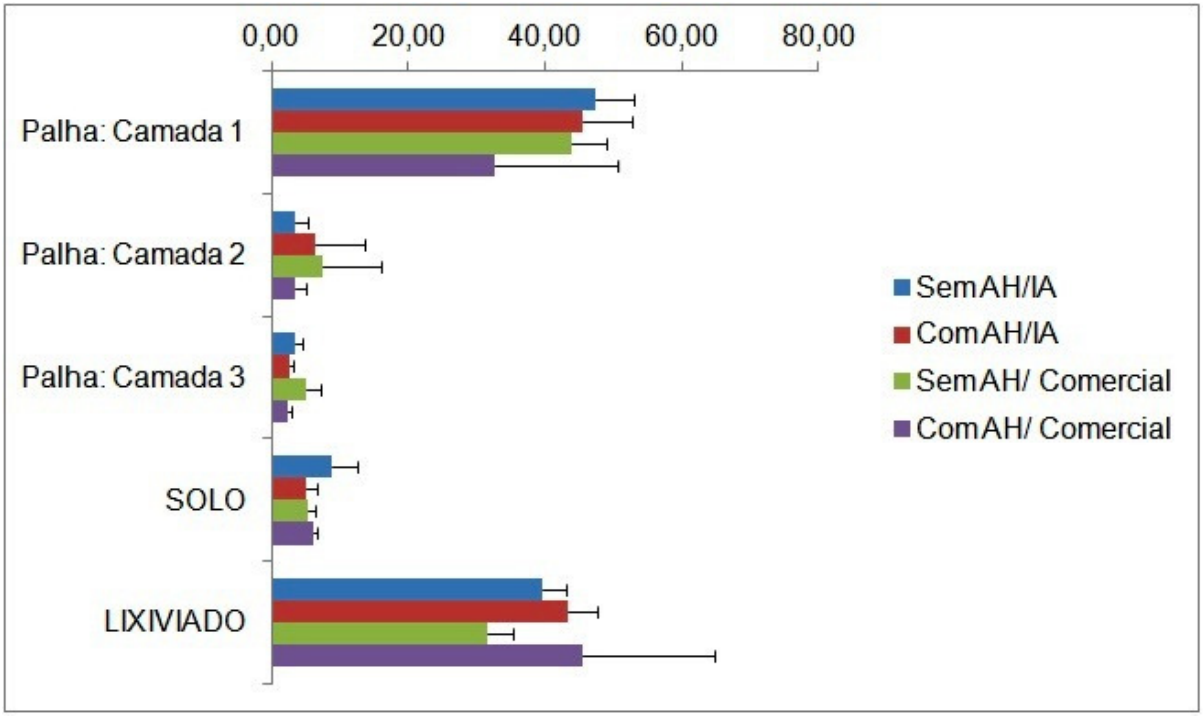


Figura 9 - Lixiviação do herbicida hexazinona no solo LVA após simulação de 100 mm de água com utilização de 1 gota/coluna. Barras representam o desvio padrão da média

O método testado com 4 gotas se mostrou mais adequado para testes de lixiviação com a presença de palha em superfície, pois permitiu a menor variabilidade dos dados entre os tratamentos estudados na camada mais superficial da palha (desvio padrão = 5,2 para o ensaio com 1 gota e 3,7 para 4 gotas para o tebuthiuron e desvio padrão = 12,52 para o ensaio com 1 gota e 8,9 para 4 gotas para a hexazinona). No entanto, o potencial de sorção deste solo foi de 19% e 24% para tebuthiuron e hexazinona respectivamente (variabilidade< 5% entre os tratamentos), demonstrando uma variabilidade inferior a encontrada na palha, entretanto há necessidade de construção de uma curva de resposta quanto a quantidade de gotas aplicadas para moléculas mais solúveis como a hexazinona em experimentos com utilização de palha. A molécula de hexazinona apresentou elevada variabilidade dentro dos tratamentos, mesmo com aplicação de 4 gotas. Possivelmente, a alta solubilidade da molécula, aliado a forma como as gotas foram disseminadas na superfície contribuíram para esse problema, sendo necessário além da construção de uma curva de resposta, melhor distribuição das gotas e do produto aplicado para diminuição da variação dos resultados, principalmente em moléculas mais solúveis (Figura 8 e 9).

A partir desses resultados, é possível explicar variações superiores a 300% entre os trabalhos estudados com a presença de palha em superfície sob condições similares (CAVENAGHI et al., 2007; VELINI & NEGRISOLI, 2000; TOFOLI, 2004, B. MASTERS, K. ROHDE, N. GURNER, 2013). Essas variações ocorreram principalmente devido aos métodos utilizados para simular a chuva. É evidente que a lixiviação é afetada pela intensidade e forma como a chuva é simulada na mesma quantidade de aplicação, entretanto a distribuição da água na palha é tão importante quanto à intensidade e forma. Quanto maior a distribuição da chuva sobre a palha, maior será a lixiviação dos pesticidas, mesmo utilizando lã de vidro para homogeneizar a água sobre a superfície. Na medida do possível, há uma grande necessidade de homogeneizar os métodos estudados, uma vez que variações superiores a 300% indicam potenciais problemas na avaliação da eficácia, lixiviação e sorção dos herbicidas em sistema com palha em superfície. Essas variações são mais pronunciadas na palha em relação ao solo. A distribuição da água no solo é mais uniforme em relação à palha devido a maior capilaridade do solo. Há uma grande dificuldade de distribuição uniforme de água na palha, principalmente em palhas com alta relação C/N como as encontradas na cultura da cana de açúcar. À medida que a chuva encontra a camada de palha, existe uma forte tendência de movimentação da água no sentido vertical em detrimento ao horizontal gerando fluxos preferenciais em suas galerias, o que não ocorre com a mesma intensidade no solo. Como no campo a chuva ocorre de forma mais uniforme sobre a palha, o efeito da distribuição da água fica menos evidente, passando a ser mais importante a intensidade, entretanto, em ensaios de laboratório é necessário padronizar e aumentar a distribuição da água sobre a superfície, independentemente da vazão de aplicação.

São poucos os trabalhos demonstrando a influência da palha de cana de açúcar na lixiviação de herbicidas e são inexistentes trabalhos que utilizaram técnicas isotópicas. A principal condição limitante dos trabalhos está na falta de uma metodologia específica para simulação de chuva, a qual é o principal fator responsável pela transferência do herbicida da palha para o solo, afetando consequentemente o potencial de lixiviação. A quantidade de gotas disseminadas na superfície da palha e o tamanho dessas gotas influenciam diretamente na quantidade lixiviada. O principal método utilizado em estudos de lixiviação dissemina apenas 1 gota em cada coluna, ficando a distribuição de água restrita em uma

pequena área. Quando há maior distribuição de gotas na superfície, os resultados se tornam mais consistentes, sendo esse fator de grande importância na previsão do comportamento das moléculas.

3.4 Conclusão

A forma como a chuva é simulada altera os resultados dos estudos de lixiviação. O sistema de cana crua contribui para maior retenção dos herbicidas na camada superficial, alterando sua dinâmica. O uso de herbicidas mais solúveis poderá beneficiar o controle de plantas daninhas no sistema de cana crua.

Referências

ALCARDE, J.C. Métodos-padrão, detalhes analíticos e cálculos. In: NEVES, E.M. (Ed.). **Manual de análise de fertilizantes**. Piracicaba: FEALQ,. p. 41-170, 2009.

BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brasilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v.53, p.155-167, 1992.

BASKARAN S, BOLAN NS, RAHMAN A, TILLMAN RW. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. **Journal Soil Research**; Toronto, 34:609 –622, 1996.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos,. 7p. (Embrapa solos. Comunicado Técnico, 16), 2003.

BOUCHARD, D.C.; LAVY, T. L. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 14, n. 2, p. 181-186, 1985.

BURNS IG, HAYES MHB, STACEY M. Studies of the adsorption of paraquat on soluble humic fractions by gel filtration and ultrafiltration techniques. **Pesticide Science**; New York, 4:629 –641, 1973.

CERDEIRA, A.L.; SANTOS, N.A.G.; PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M.A.F.; LANCHOTE, V.L. Herbicide leaching on a recharge área of the guarany aquifer in brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, London, v.B40, n.1, p. 159-165, 2005.

CZYCZA, R.V. **Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar**. 92 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz', Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

DANIELLE P. OLIVER, JENNY S. ANDERSON, AARON DAVIS, STEPHEN LEWIS, JON BRODIE, RAI KOOKANA. Banded applications are highly effective in minimising herbicide migration from furrow-irrigated sugar cane. **Science of The Total Environment**, New York, Volumes 466–467, pg 841-848, ISSN 0048-9697, 2014.

DAVIS AM, THORBURN PJ, LEWIS SE, BAINBRIDGE ZT, ATTARD SJ, MILLA R. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. **Agriculture Ecosystem Environmental**, 2013.

DEVITT EC, WIESNER MR. Dialysis investigations of atrazineorganic matter interactions and the role of a divalent metal. **Environmental Science Technology**, New York, 32:232 –237, 1998.

FERRACINI, V.L.; QUEIROZ, S.C.N.; GOMES, M.A.F.; CERDEIRA, A.L.; PEREIRA, S.A.; DORNELAS DE SOUZA, M.; SANTOS, G.L. Monitoramento do herbicida tebutiuron em água subterrânea na microbacia do córrego espraiado, região de Ribeirão Preto, SP. **Documento 54**, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 9p., 2006.

FITCH A, DU J. Solute transport in clay media: Effect of humic acid. **Environmental Science Technology**; London, 30:12 –15, 1996.

FORTES, C.; TRIVELIN, P.C.O.; VITTI, A.C. Long-term decomposition of sugarcane harvest residues in Sao Paulo state, Brazil. **Biomass & Bioenergy**, New York, 42: 189-198, 2012.

GAMBLE DS, HANIFF MI, ZIENIUS RH. Solution phase complexing of atrazine by fulvic acid: A batch ultrafiltration technique. **Anal Chemistry**; 58:727 –731, 1986.

GAO JP, MAGUHN J, SPITZAUER P, KETTRUP A. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelsweiher pond. **Water Research**; New York, 31:2811 – 2819, 1997.

GHASSEMI, M.; FARGO, L.; PAINTER, P.; QUINLIVAN, S.; SCOFIELD, R.; TAKATA, A. Environmental fates and impacts of major forest use pesticides. Washington:U.S. EPA.; **Office of Pesticides and Toxic Substances**, New York, 465 p, 1981.

GOMES, M.A F.; SPADOTTO, C.A; LANCHOTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea na Microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p. 65-76, 2001.

HATZINGER, P.B.; ALEXANDER, M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 29, p. 537-545, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento sistemático da produção. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:< http://www.sidra.ibge.gov.br/ >. Acesso em: 21 julho 2013.

ISENSEE A.R., SADEGHI A.M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil, Weed Sci. 42, 462–467. Sadeghi A.M., Isensee A.R. Alachlor and cyanazine persistence in soil under different tillage and rainfall regimes, **Soil Science**, New York, 162, 430–438, 1997.

JAYNES D.B., AHMED S.I., KUNG K.J.S., KANWAR R.S.Temporal dynamics of preferential flow to a subsurface drain, **Soil Science Society American Journal**., New York, 65, 1368–1376, 2001.

JOHNSON AC, HARIA AH, CRUXTON VL, BATCHELOR CH, WILLIAMS RJ, HEPPELL K, BURT T. **Isoproturon and anion transport by preferential flow through a drained clay soil. Pesticide movement to water**. In: Walker A, Allen R, Bailey SW, Blair AM, Brown CD, Gunther P, Leake CR, Nicholls PH, editors. Proceedings of a symposium held at the University of Warwick, Coventry, UK. p. 105 –110, 1995.

JORDÃO, C.P.; COSTA, E.D.; BRUNE, W.; GOURLART, A.T. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de Latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v.16, p.517-520, 1993.

KAN AT, TOMSON MB. Ground water transport of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. **Environmental Toxicology Chemistry**; 9:253 –263, 1990.

KOLLMAN, W.; SEGAWA, R. Interim report of the pesticide chemistry database. Sacramento: **Environmental Hazards Assessment Program**, Department of Pesticide Regulation,. 45 p,1995.

KOSKINEN, W.C.; RICE, P.J.; ANHALT, J.A.; SAKALIENE, O.; MOORMAN, T.B.; ARTHUR, E. L. Sorption-desorption of “aged” sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 5368-5372, 2002.

KUBILIUS, D. T. AND BUSHWAY, R. J. Determination of Hexazinona and Its Metabolites in Groundwater by Capillary Electrophoresis. **Journal of chromatography**. New York, pg349-355, 1998.

KULOVAARA M. Distribution of DDT and Benzowax(pyrene between water and dissolved matter in natural humic water. **Chemosphere**,New York, 27:2333 –2340, 1993.

KUNG K.J.S., STEENHUIS T.S., KLADIVKO E.J., GISH T.J., BUBENZER G., HELLING C.S. Impact of preferential flow on the transport of adsorbing and non-adsorbing tracers. **Soil Science Society American Journal**, New York, 64, 1290–1296, 2000.

LOCKE, M.A.; GASTON, L.A.; ZABLOTOWICZ, R.M. Alachlor biotransformation and sorption in soil from two soybean tillage systems. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Easton, v, 44, p.1128-1134, 1996.

MALONE R.W., SHIPITALO M.J., MA L., AHUJA L.R., ROJAS K.W. Macropore component assessment of the root zone water quality model (RZWQM) using no-till soil blocks,**Trasn Asae**., UK, 843–852, 2000.

MAQUEDO C, MORILLO E, MARTIN F, UNDABEYTIA T. Interaction of pesticides with thesoluble fraction of natural and artificialhumic substances. **Journal Environmental Science Health**,New York, B;28:655 –670, 1993.

MASSE L, PRASHER SO, KHAN SU, ARJOON DS, BARRINGTON S. Leaching of metolachlor, atrazine, and atrazine metabolites into groundwater. **Trans ASAE**, UK, 37:801 –806, 1994.

MICHAEL, J.L. **Fate of hexazinone after application for pine planting site Wilmington**: E.I. du Pont de Nemours,. 396 p. (Document, AMR 1786-90), London, 1990.

MILLER JJ, FOROUD N, HILL BD, LINDWALL CW. Herbicides in surface runoff and groundwater under surface irrigation in southern Alberta. **Canadian Journal Soil Science**, Toronto,75:145 –148, 1995.

NEARY, D.G.; BUSH, P.B.; DOUGLASS, J.E. Off-site movement of hexazinone instormflow and baseflow from forest watersheds. **Weed Science**, Champaign,v. 31,n. 4, p. 543-551, 1983.

OCHSNER T.E., STEPHENS B.M., KOSKINEN W.C., KOOKANA R.S. Sorption of a hydrophilic pesticide: Effects of soil water content, Soil Science Society American Journal 70, New York, 1991–1997, 2006.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline test 106: desorption using a batch equilibrium method**. Paris,. 44 p, 2000.

PIGNATELLO, J.J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, p. 1-11, 1996.

PINHEIRO, E.F.M., PEREIRA M.G., ANJOS L.H.C. Aggregate distribution and soil organic matter under different tillage systems for vegetable crops in a Red Latosol from Brazil. **Soil Tillage Research**, Rio de Janeiro, 77, 79–84, 2004.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81).

REGITANO, J.B.; KOSKINEN, W.C. Characterization of nicosulfuron availability in aged soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 5801-5805, 2008.

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

RODRIGUES, M.N.; ALMEIDA, F.S. Tebutiuron e Hexazinona. In: _____. (Ed.). **Guia de herbicidas.** Londrina: IAPAR, 2011. p. 98-542.

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

SARGENTINI JUNIOR., E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L.F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v.24, São Paulo, p.339-344, 2001.

SORENSON B.A., SHEA P.J., ROETH F.W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation. **Weed Reseach**, UK, 31, 333–345, 1991.

SPARK KM, SWIFT RS. Investigation of the interaction betweenpesticides and humic substances using fluorescence spectroscopy. **Science Total Environmental**, New York, 152:9 –17, 1994.

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

TATZBER M., STEMMER M., SPIEGEL H., KATZLBERGER C., HABERHAUER G., GERZABEK M. H. Impact of different tillage practices on molecular characteristics of humic acids in a long-term field experiment – An application of three different spectroscopic methods, **Science Total Environmental**., New York 406, 256–268, 2008.

TEASDALE J.R., SHELTON D.R., SADEGHI A.M., ISENSEE A.R. Influence of hairy vetch residue on atrazine and metolachlor soil solution concentration and weed emergence, **Weed Science**., UK, 51, 628–634, 2003.

TOFOLI, G.R. et al . Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta daninha**,Viçosa,v.27,n.4, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Folder institucional**. São Paulo, 2011. Disponível em:<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={BEE1 06FF-D0D54264B1B37E0C7D4031D6}> http://www.unica.com.br/ userFiles/ Protocolo_Assinado_Agro ambiental.pdf.>. Acesso em: 14 nov. 2013.

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