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

**Sistema de colheita (com e sem queima) e adição de resíduos orgânicos na
sorção e lixiviação de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar**

Fabício Garcia Giori

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

**Piracicaba
2013**

Fabício Garcia Giori
Engenheiro Agrônomo

**Sistema de colheita (com e sem queima) e adição de resíduos orgânicos na sorção e
lixiviação de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar**
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
2013

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

Giori, Fabrício Garcia

Sistema de colheita (com e sem queima) e adição de resíduos orgânicos na sorção e lixiviação de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar / Fabrício Garcia Giori.- - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.

73 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Alachlor 2. Diuron 3. Cana-de-açúcar 4. Sorção 5. Lixiviação I. Título

CDD 633.61
G499s

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

*Aos Homens que se Dedicam ao Avanço
Sustentável da Agricultura Brasileira*
Ofereço

*Aos meus pais, Jonas e Regina
Aos meus avós, Amilton e Zélia;
Sebastião e Orlandina*
Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, força governa meus passos.

Aos meus pais Jonas e Regina pelo amor, carinho e incentivos.

Aos meus irmãos Silas e Janaína por todo amor e alegria que compartilhamos.

À Edna Pin Zancenella pelo amor, paciência e companheirismo.

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

À Jussara Regitano pela orientação.

Ao grande amigo German Andres Estrada Bonilha pelos dois anos de parceria e excepcional convívio. Valeu 'Brow'!

Ao meu amigo Raul Afonso Filho pela convivência e troca de idéias.

A Thiago Toniêto pela amizade e bons momentos vividos em Piracicaba.

Aos meus amigos Ruralinos Renato Neri, Arthur Burini, Carlos Leandro Rodrigues, Renan Pedula, Fábio Cosma, André Geraldo e especialmente aos meus irmãos Hebert Carvalho, Danilo Messias e Lucas D'Agostin.

Aos amigos Castelenses Felipe Gussão, Jonathas Senna, Eduardo Barbosa, Itamar Giori, Mário Garcia, Expedito Alves, Gil Giori, Laís Spadetti, Everaldo Giori e tantos outros que neste momento foram traídos pela minha memória.

A Rafael Leal e Altina Lacerda pelas ajudas nas correções e descontraídas conversas.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e à Embrapa Agrobiologia pelas valiosas contribuições à minha formação profissional e humana.

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) pelo espaço físico para realização deste trabalho. À FAPESP pelo suporte financeiro e ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A todos do laboratório de ecotoxicologia do CENA/USP, especialmente a Rodrigo e Carlos Doreli pela contribuição profissional e pessoal.

Aos colegas Vinícius, Bruna, Marina, Eloana, Rafael, Altina, Thiago, pela convivência e todos da pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pelo convívio e troca de experiências.

Ao professor Antonio Bianchi pela presteza e ajuda nas traduções dos resumos.

À Eliana Maria Garcia, do setor de informação científica, pela paciência e ajuda na formatação da dissertação.

Aos colegas Ruralinos William Pereira, Guilherme Franco e, em especial, ao meu amigo Aijânio Gomes de Brito Silva pela acolhida na chegada a Piracicaba.

Aos Professores Godofredo César Vitti, Fernando Andreotti, Carlos Eduardo Cerri, Luís Alleoni, aos colegas Pedro, Thiago, Ademir, Alexis e a Usina Estiva pela colaboração com os solos utilizados.

A todos aqueles que contribuíram e acreditaram, o meu muito obrigado!

‘Eu gostaria de mostrar uma sugestão de um líder fantástico. Um modelo fantástico. Eu não quero falar da parte espiritual, porque não precisa. Eu quero falar da parte humana! Se você quer ser um funcionário fantástico, aprenda com esse homem. Nunca existiu um funcionário tão comprometido como ele, que ganhou uma missão de seu chefe foi lá e cumpriu. Ele não quis saber se era fácil ou difícil. Ele foi lá e cumpriu.

Se você quer ser um líder fantástico, muito além da excelência, aprenda com ele. Ele e doze funcionários, sem talento nenhum, mudaram o mundo. Ele conseguiu lapidar o que os funcionários tinham de bom e os faziam acreditar que podiam ser melhores. Nunca um funcionário se sentiu tão amado. Este homem não ficava no ar condicionado, ele não ficava na tenda, ele ia junto, acompanhava e sentia o mercado. Você pode até não acreditar neste homem, mas nós temos que admirá-lo, pois ele é extraordinário. Ele conseguiu como ninguém, colocar o sonho no coração dos funcionários num lugar onde não havia condições de sonhar e ter esperança.

Jesus Cristo é um sucesso absoluto. Mas ele também fracassou e veio mostrar isto. Haverá dias em que você irá escorregar e cair, e ele veio nos lembrar que precisamos acreditar em si mesmo, acreditar em nosso país, acreditar na sua empresa, acreditar no seu trabalho, acreditar na sua equipe e acreditar em Deus. Quando se acredita em Deus você pode cair um milhão de vezes. Deus te levantará um milhão e uma. Acredite!

Daniel Godri

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 A cana-de-açúcar e seu novo sistema de colheita.....	15
1.2 Aproveitamentos de resíduos gerados pela indústria canavieira.....	16
1.3 Herbicidas utilizados em cana-de-açúcar.....	17
1.4 Sorção e lixiviação de herbicidas: efeito de resíduos na superfície do solo.....	19
1.4.1 Sorção.....	19
1.4.2 Lixiviação.....	20
1.5 Sustentabilidade e o setor sucroenergético.....	21
Referências.....	23
2 RESÍDUOS ORGÂNICOS NA SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLOS TÍPICOS DA CANAVICULTURA PAULISTA	27
Resumo.....	27
Abstract.....	27
2.1 Introdução.....	27
2.2 Material e Métodos.....	30
2.2.1 Herbicidas.....	30
2.2.2 Solos.....	31
2.2.3 Resíduos.....	31
2.2.4 Experimentos de sorção (alachlor e diuron).....	32
2.2.5 Experimento de lixiviação (alachlor).....	33
2.3 Resultados e Discussão.....	34
2.3.1 Estudo de sorção	34
2.3.2 Estudo de lixiviação.....	38
2.4 Conclusão.....	41
Referências.....	42
3 SORÇÃO DO ALACHLOR E DIURON EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR E A INFLUÊNCIA DA MANUTENÇÃO DA PALHA EM SUPERFÍCIE.....	49
Resumo.....	49
Abstract.....	49

3.1 Introdução.....	49
3.2 Material e Métodos.....	52
3.2.1 Solos.....	52
3.2.2 Isotermas de sorção e dessorção: quatro amostras de solos pré-selecionados.....	53
3.2.3 Experimentos de sorção em concentração única.....	56
3.3 Resultados e Discussão.....	56
3.3.1 Sorção e dessorção em solos pré-selecionados.....	56
3.3.2 Panorama geral: Estudo de sorção em 32 amostras de solo	58
3.3.3 Sorção em áreas paralelas (com e sem queima da palha)	64
3.4 Conclusão.....	67
Referências.....	67

RESUMO

Sistema de colheita (com e sem queima) e adição de resíduos orgânicos na sorção e lixiviação de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas agrícolas do país, ocupando mais de oito milhões de hectares. Recentemente, o seu sistema de colheita passa pela substituição da queima para a não queima da palhada por ocasião da colheita, gerando de 8 a 20 Mg ha⁻¹ de resíduos na superfície do solo. Além disso, o aproveitamento de resíduos gerados no beneficiamento para produção do álcool ou açúcar é cada vez mais frequente. Estas medidas minimizam a erosão, levam à ciclagem de nutrientes e aumento nos teores de carbono orgânico do solo, reduzindo os custos de produção. Em decorrência destas práticas, alterações no comportamento ambiental de moléculas pesticidas são esperadas, pois se sabe que o seu potencial de sorção pode variar com o teor de carbono orgânico do solo, adição de resíduos e o tempo de residência no solo ('aging'). Além disso, pode ocorrer interceptação dos herbicidas pelos resíduos aplicados ao solo reduzindo sua lixiviação. Por isso, os objetivos desta pesquisa foram: (i) avaliar o efeito da adição de três resíduos orgânicos (composto, palha e cinzas da palha da cana-de-açúcar) e do tempo de residência ("envelhecimento") no potencial de sorção dos herbicidas (¹⁴C) alachlor e diuron, e o efeito da adição destes resíduos na lixiviação do alachlor; (ii) determinar os coeficientes de sorção do alachlor e diuron (¹⁴C) em amostras de solos coletadas em regiões produtoras de cana-de-açúcar do estado de São Paulo, e verificar o efeito do sistema de colheita (com e sem queima) sobre estes coeficientes. Os resultados mostraram que (i): a adição de composto e palha não afetou enquanto que a adição de cinza aumentou significativamente o potencial de sorção dos herbicidas. O envelhecimento (28 dias) aumentou de 1,3 a 2,3 vezes os valores de K_d. A adição de palha e de cinza diminuiu a lixiviação do alachlor (< 1,0% do aplicado) em relação ao composto e o controle (~6% do aplicado). A palha reteve ~80% do alachlor aplicado. (ii): a sorção foi mais elevada para o herbicida diuron (K_d médio = 26,5 L kg⁻¹) em relação ao alachlor (K_d médio = 2,3 L kg⁻¹). De modo geral, os atributos do solo que melhor se correlacionaram com os valores de K_d foram os teores de carbono orgânico, argila e CTC. Os coeficientes de sorção do alachlor e diuron foram bem correlacionados com os teores de óxidos ferro livres e amorfos (r > 0,7), respectivamente. De forma geral, a manutenção da palha no solo promoveu incrementos nos valores de K_d, mas não alterou sua classificação quanto ao potencial de mobilidade.

Palavras-chave: Alachlor; Diuron; Cana-de-açúcar; Sorção; Lixiviação

ABSTRACT

The effects of the harvesting system (with and without burning) and addition of organic waste on the sorption and leaching of herbicides in sugarcane crops

Sugarcane is a major crop in Brazil covering more than eight million hectares. Recently, its harvesting system has been changing from burning to not-burning of straw at harvesting, generating 8-20 Mg ha⁻¹ of residue on the soil surface. Furthermore, the use of waste generated in sugarcane processing for the production of alcohol or sugar is more and more frequent. These measures minimize soil erosion and favor nutrient cycling and increased levels of organic carbon in the soil, reducing production costs. As a result, changes in environmental behavior of pesticide molecules are expected, since their sorption potential can vary according to the organic carbon content in the soil, the addition of waste and the residence time in the soil ("aging"). Moreover, the residues on the soil can intercept herbicides reducing their leaching. Therefore, the objectives of this research were: (i) to evaluate the effect of three organic wastes (compost, straw and straw ashes of sugarcane) and residence time ("aging") on the sorption potential of herbicides (¹⁴C) alachlor and diuron, and the effect of these wastes on the leaching of alachlor; (ii) determine the sorption of alachlor and diuron (¹⁴C) in soil samples collected from sugarcane producing regions in São Paulo State, Brazil, and verify the effect of the harvesting system (with and without burning) on these coefficients. The results showed that: (i) the addition of the compost and straw did not affect herbicide sorption while the addition of ash significantly increased the sorption potential of herbicides. The aging (28 days) increased 1.3 to 2.3 times the K_d values. The addition of straw and ash decreased the leaching of alachlor (< 1.0% of applied dose) in relation to compost and control (~6% of applied dose). The straw retained ~80% of alachlor applied; (ii) the sorption was higher for the herbicide diuron (average K_d = 26.5 L kg⁻¹) in relation to alachlor (average K_d = 2.3 L kg⁻¹). In general, the soil characteristics that best correlated with K_d values were the contents of organic carbon, clay and CEC. The sorption coefficients of alachlor and diuron were well correlated with the concentration of free and amorphous iron oxides (r > 0.7), respectively. Overall, the maintenance of straw on the soil promoted increases in K_d values, but did not change its classification regarding its the potential of mobility.

Keywords: Alachlor; Diuron; Sugarcane; Sorption; Leaching

1 INTRODUÇÃO

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

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com área cultivada estimada em mais de 8,8 milhões de hectares. Neste cenário se destacam principalmente os estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Paraná e Mato Grosso do Sul, com respectivamente 51,3; 9,3; 9,3; 7,0 e 6,6% da área nacional plantada. A produção total brasileira de cana moída na safra 2012/2013 foi de 588.915.000 Mg, com aumento de 5,0% em relação à safra 2011/12. Para a safra 2013/2014 há previsão de acréscimo de mais de 400 mil hectares (equivalente a 4,8% da safra 2012/2013). São Paulo foi o estado que apresentou o maior aumento, acrescentando 265,4 mil hectares à área existente (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2013).

Além de 40.000.000 Mg de açúcar, na safra 2011/2012 foram produzidos 23,64 bilhões de litros de etanol. Isto destaca a cultura dentro do plano estratégico do país, principalmente na produção de biocombustíveis, devido aos seus elevados índices de eficiência energética (razão entre a energia total contida no biocombustível produzido e a energia fóssil investida na sua produção = 8 ou 9) (SOARES et al., 2009; CONAB, 2013). O setor também se destaca pela importância econômica, movimentando mais de US\$ 50 bilhões (safra 2010/2011), o que corresponde a aproximadamente 2% do PIB brasileiro, e por aspectos sociais gerando 1,3 milhões de empregos diretos (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA, 2012).

No ano de 2007, representantes da indústria produtora de açúcar, etanol e bioeletricidade e o Governo do Estado de São Paulo assinaram o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro, que estabeleceu uma série de princípios e diretrizes técnicas de natureza ambiental (UNICA, 2011). Dentre elas, destaca-se a que antecipa os prazos legais para o fim da colheita com o uso prévio de fogo. O prazo final para eliminação da queimada passou de 2021 para 2014 em terrenos com até 12% de declividade e de 2031 para 2017 em terrenos com mais de 12% de declividade (UNICA, 2011).

Após a adoção do protocolo ambiental por grande parte do setor, houve aumentos progressivos da área colhida sem a queima (Figura 1). Na safra 2009/2010, por exemplo, foi observado pela primeira vez predomínio da colheita sem a queima da palha (55,5%) em relação à queima (44,5%, Figura 1).

Figura 1 - Percentual de área colhida com e sem queima da palha no estado de São Paulo, nas últimas seis safras

A adoção do sistema de colheita sem a queima da palha implica em significativos ganhos ambientais como o não lançamento de gases do efeito estufa e fuligem para a atmosfera. Além disso, provoca notórias modificações nas inter-relações solo-água-plantas, pois há manutenção de resíduos vegetais em superfície podendo gerar de 8 a 20 Mg ha⁻¹ de palha sobre o solo. Isto resulta em acúmulo de matéria orgânica (RESENDE et al., 2006; CZYCZA, 2009; SCHULTZ et al., 2010) e em melhorias significativas nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo. A palha também promove a proteção do solo contra ação degradante de agentes erosivos. Estima-se que a manutenção da palha na superfície diminui as perdas de solo em até 32% em relação ao sistema convencional com queima (ROSSETTO, 2010). Este efeito pode atuar amenizando os efeitos da lixiviação e escoamento superficial de contaminantes orgânicos e inorgânicos para fontes de águas subterrâneas, subsuperficiais e superficiais.

1.2 Aproveitamentos de resíduos gerados pela indústria canavieira

Os subprodutos ou resíduos são gerados como resultado secundário do processamento de matérias-primas para a fabricação do produto principal (LUZ; KORNDÖRFER, 2011). Desta forma, os subprodutos podem ser utilizados na agricultura visando à redução nos gastos com fertilizantes minerais. Os benefícios da aplicação destes materiais também estão ligados a melhorias em atributos solo podendo, assim, potencializar a

produtividade das culturas agrícolas e se tornar uma via de uso sustentável para estes materiais. O uso desses subprodutos se intensificou em 1999, devido principalmente a elevação dos preços dos fertilizantes minerais (EMBRAPA, 2013).

Dentre os resíduos do processamento da cana-de-açúcar destacam-se a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço e as cinzas. Estes podem fornecer nutrientes (macro e micro) em quantidades variadas. Visando a mineralização dos nutrientes presentes nestes materiais, algumas usinas de cana-de-açúcar passaram a utilizar o processo de compostagem (torta e cinzas, principalmente). Desta forma, as condições que favorecem a mineralização dos nutrientes presentes no composto (principalmente a relação C:N de 12 a 8:1) são alcançadas de forma mais rápida possibilitando seu aproveitamento pelas plantas logo após sua aplicação (LUZ; KORNDÖRFER, 2011). Somente na safra 2011 o setor canavieiro produziu cerca de 10,8 milhões Mg de torta de filtro, 380 milhões m³ de vinhaça e 3,9 milhões Mg de cinzas de caldeira. Isto é equivalente a 630.000 Mg de uréia, 225.000 Mg de MAP e 1.800.000 Mg de cloreto de potássio (cerca de 2,6 milhões Mg de fertilizantes) (LUZ; KORNDÖRFER, 2011).

Devido a este enorme potencial é possível expandir ainda mais a utilização destes materiais, principalmente pela adição de fertilizantes minerais aos subprodutos orgânicos, durante o processo de compostagem. Isto permite a produção do fertilizante organomineral (associação dos fertilizantes orgânicos com os minerais). Neste caso ocorre a possibilidade de ajuste no balanço N:P:K das formulações, além de permitir o transporte economicamente viável a maiores distâncias.

1.3 Herbicidas utilizados em cana-de-açúcar

A busca pela manutenção ou aumento de produtividade agrícola leva ao uso de quantidades consideráveis de pesticidas nas lavouras. Estes são definidos como ‘os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos’ (Lei nº 7.802, de 11/7/89, BRASIL, 1989).

No Brasil, em 2012, os herbicidas representaram o maior volume e valor de vendas entre os pesticidas comercializados, correspondendo a aproximadamente 60% do total (214.201 Mg de ingrediente ativo, Figura 2) e a 32,3% do faturamento total que foi de mais de US\$ 9,7 bilhões (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA

DEFESA VEGETAL - SINDAG, 2013). Desde 2008, o Brasil assumiu a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos, superando os Estados Unidos (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. - IBAMA, 2009). Além disso, existem previsões de crescimento do setor principalmente devido ao aumento da área plantada de diversas culturas, dentre elas a cana-de-açúcar (CONAB, 2013).

Figura 2 – Quantidade (Mg) de ingrediente ativo comercializados no Brasil, nos anos de 2008 a 2012

Na canavicultura, os herbicidas são considerados ferramentas básicas no manejo de plantas daninhas que podem resultar em perdas de 20 a 30% de produtividade, elevando os custos de produção em 30% para a cana soca (rebrotada da cana planta) e em 15-20% para cana planta (LORENZI, 2006), o que pode inviabilizar a cultura. Para contornar este problema, existem cerca de 40 moléculas registradas no Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) para uso no controle pré ou pós-emergente de plantas daninhas em cana-de-açúcar (BRASIL, 2013). Dentre elas, o alachlor e o diuron se destacam pelo volume de uso e/ou pelo risco potencial, que envolve suas classificações toxicológicas (Classe I a III para o alachlor e I a IV para o diuron) e ambientais (Classe I a III para o alachlor e I a III para o diuron) (BRASIL, 2013). Estes herbicidas apresentam elevada persistência no solo e foram detectados em diversos monitoramentos em águas subterrâneas e superficiais, podendo causar danos à saúde humana (SCHULER; RAND, 2008; ELLMACHE et al., 2009).

Além dos custos econômicos envolvidos na utilização de herbicidas, o seu uso incorreto pode levar a poluição da água e do solo, propiciando a contaminação de ecossistemas em seus diferentes níveis tróficos. Os problemas mais sérios estão nas doses utilizadas, geralmente maiores que as recomendadas. Por isso, a aplicação adequada de herbicidas deve ter por objetivo tanto controlar as plantas daninhas como minimizar os prováveis efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde do homem a curto e longo prazo. Neste contexto, o conhecimento adequado dos atributos do solo e seu manejo que influenciam no comportamento dos herbicidas podem tornar sua utilização cada vez menos impactante ao meio ambiente e ao homem.

1.4 Sorção e lixiviação de herbicidas: efeito de resíduos na superfície do solo

1.4.1 Sorção

A sorção refere-se ao fenômeno em que o substrato (herbicida) fica retido às partículas do solo, evitando seu movimento na matriz devido à menor disponibilidade na solução do solo (OLIVEIRA Jr.; REGITANO, 2009). O coeficiente de sorção ou partição (K_d ou K_f , dependendo do modelo adotado) é estimado pela relação entre a concentração do pesticida na fase sólida do solo e a sua concentração em equilíbrio na solução do solo (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD, 2000). Este parâmetro permite prever a disponibilidade do poluente, o que torna possível avaliar o potencial de risco de exposição e contaminação. Isto é possível pelo uso de modelos matemáticos como forma de predição, por exemplo, da lixiviação e escoamento superficial de herbicidas em solos (ALISTER; ARAYA; KOGAN, 2010).

Os modelos matemáticos são alimentados pela média dos valores de coeficientes de partição (K_d ou K_{oc}) encontrados na literatura, ou seja, valores genéricos que não levam em consideração as características intrínsecas de cada solo, como teor de matéria orgânica do solo, textura, pH e mineralogia. Estas características interferem diretamente no potencial de sorção de contaminantes no solo. Torna-se evidente que antes do uso destes modelos é necessário calibrar suas variáveis em condições particulares do ambiente local para que a avaliação risco seja mais precisa possível (ALISTER; ARAYA; KOGAN, 2010).

A intensidade dos processos de retenção de herbicidas está relacionada primariamente à fração orgânica do solo, mas também depende de sua natureza mineral. Solos com menores teores de matéria orgânica podem ser influenciados principalmente pelos óxidos de Fe e Al, já que estes podem ditar a carga elétrica líquida do solo (PATEIRO-MOURE et al., 2009; LIU et al., 2013), principalmente em condições tropicais em que os solos são

normalmente altamente intemperizados. No entanto, outros fatores como a presença de resíduos orgânicos e tempo de contato ('aging') entre o solo e o herbicida são importantes na determinação do comportamento dos herbicidas (REGITANO; KOSKINEN, 2008; LANGENBACH et al., 2008; HILLER et al., 2009; ROJAS et al., 2013).

As alterações causadas pela manutenção da palha na superfície do solo podem influenciar na sorção de pesticidas. Por exemplo, o sistema de colheita de cana sem queima podem resultar em acréscimos nos teores de carbono orgânico no solo (RESENDE et al., 2006; CZYCZA, 2009; PINHEIRO et al., 2010) e, conseqüentemente, aumentar o potencial de sorção de herbicidas, especialmente os não iônicos (OLIVEIRA; KOSKINEN, FERREIRA, 2001; DORADO et al., 2005; INOUE et al., 2006; LARSBO et al., 2009; MARTIN et al., 2012). Por outro lado, a palha da cana-de-açúcar e outros resíduos orgânicos (como as cinzas da queima da palha e compostos da compostagem da torta de filtro e cinzas de caldeira) adicionados ao solo podem servir de barreira física e/ou até mesmo sorver os herbicidas aplicados, interferindo na eficácia de controle de plantas daninhas e em seu destino ambiental, podendo levar a um aumento das doses aplicadas. Apesar do crescente número de trabalhos avaliando a influência da palha e outros resíduos orgânicos na eficácia agrônômica de herbicidas, são raros os estudos sobre o efeito destes materiais na sorção de herbicidas.

1.4.2 Lixiviação

Estudos de lixiviação fornecem uma importante informação sobre o movimento de herbicidas no perfil do solo. Este processo de transporte é influenciado primariamente pela sorção do pesticida e por características da molécula como a meia vida e solubilidade em água. Assim, quanto maior a disponibilidade (em solução) e a persistência de um pesticida, maior o seu potencial de lixiviação. A lixiviação de pesticidas depende das propriedades físicas do solo, tais como a condutividade hidráulica que é diretamente influenciada pela estrutura do solo, criada pelo preparo e incorporação de resíduos orgânicos ao solo (ALLETTO et al., 2010).

A maioria dos estudos sobre a lixiviação de pesticidas comparando sistemas de manejo do solo mostra maiores perdas em sistemas conservacionistas, como o plantio direto. Isto estaria relacionado a macroporos formados pela biota (meso e macro) do solo e pelas raízes das plantas. Estes canais poderiam permitir o fluxo de água (e solutos) em uma maior taxa em relação ao fluxo na matriz do solo, dando origem ao chamado fluxo preferencial (ALLETTO et al., 2010). No caso da cana-de-açúcar onde é realizado o cultivo mínimo do solo (preparo do solo a cada cinco anos, em média, pela renovação do canavial) essas

informações são escassas. Porém, espera-se efeito semelhante já que pode ocorrer a formação de macroporos em períodos relativamente curtos (< 1 ano) (ISENSEE; SADEGHI, 1996). Em estudos com amostras deformadas este fenômeno fica comprometido já que os canais são destruídos para a acomodação do solo no interior das colunas de lixiviação.

O acúmulo de resíduos orgânicos na superfície do solo favorece a interceptação e/ou a sorção dos pesticidas, reduzindo as perdas por lixiviação. Estes materiais normalmente possuem capacidade de sorção maior que a do solo e, por isso, alteram a biodisponibilidade dos herbicidas em solução (LANGENBACH et al., 2008; ROJAS et al., 2013). A intensidade do processo de lixiviação está relacionada, além das características físico-químicas das moléculas anteriormente citadas, à qualidade e quantidade do material em superfície e à intensidade, volume e duração das primeiras chuvas após a aplicação do herbicida (CORREIA; CAMILO; SANTOS, 2013; ROSSI et al., 2013).

Durante eventos de precipitação de baixa intensidade (< 30 mm), o herbicida interceptado pela palha (ou outro resíduo) pode ser removido e ficar sorvido na matriz do solo, reduzindo a lixiviação. A redução na velocidade de infiltração da água na superfície do solo promoveria fluxos de pesticidas para o interior da matriz do solo (SIGUA; ISENSEE; SADEGHI, 1993), ou fluxos preferenciais devido a presença de dois compartimentos (solo/resíduos) com diferentes capacidades de retenção (MA; SELIM, 2005). Por outro lado, chuvas de alta intensidade além de remover maior quantidade de produto facilitariam o fluxo preferencial (ISENSEE; SADEGHI, 1994) e as perdas por escoamento superficial. Portanto, as características físico-químicas do pesticida e do solo poderão interagir de forma específica em cada ambiente agrícola, tornando imprescindível avaliar cada molécula em seus cenários de uso para que as recomendações e precauções não sejam extrapoladas e levem a prejuízos econômicos e ambientais.

Outro ponto importante, ligado à manutenção de resíduos em superfície, é a redução dos processos de erosão do solo. Para pesticidas com alta sorção ($K_d > 5 \text{ L kg}^{-1}$) as partículas de solo podem levar consigo moléculas sorvidas para corpos d'água. Assim, o transporte por escoamento superficial pode ser reduzido devido à desaceleração dos processos erosivos provocados pela adição de resíduos orgânicos (SELIM; ZHOU; ZHU, 2003).

1.5 Sustentabilidade e o setor sucroenergético

O maior desafio atual da agricultura é garantir que a produção de alimentos supra a necessidade da população em franco crescimento demográfico. Em 2050, a população mundial será de aproximadamente 9,1 bilhões de habitantes, um crescimento de mais de dois

bilhões de pessoas. O caminho para o aumento da produção de alimentos está, necessariamente, relacionado aos incrementos de produtividade. Isto se deve à escassez, cada vez maior, de áreas economicamente viáveis a exploração agrícola. O desenvolvimento de tecnologias para o setor agrícola indica o caminho para o avanço sobre esta problemática, uma vez que somente desta forma será possível produzir mais com menos área.

O setor sucroenergético tem adotado medidas que fortalecem os conceitos de sustentabilidade dentro de toda sua cadeia produtiva. Isto se tornou evidente com a assinatura do protocolo agroambiental que, além de determinar para 2017 o fim o uso da queima, prevê medidas de conservação e proteção do solo, recursos hídricos, matas ciliares e nascentes (UNICA, 2011). Esforços das usinas para reaproveitar todos os resíduos gerados na fabricação de etanol ou açúcar também são evidentes. Além disso, estudos indicam que o uso de inoculantes pode tornar a cultura menos dependente de fertilizantes, especialmente os nitrogenados. Todos esses fatores indicam que a produção de alimentos e energia pode ser realizada de modo eficiente, gerando rentabilidade econômica e preservando os recursos naturais principalmente o solo e água.

Embora seja crescente o reaproveitamento de resíduos na agricultura, pouco se avaliou sobre a influência destes materiais na sorção e lixiviação de moléculas de herbicidas, principalmente os pré-emergentes. Além disso, são inexistentes os estudos sobre o comportamento de herbicidas em solos cultivados com cana-de-açúcar utilizando os dois sistemas de colheitas. Este conhecimento é fundamental para prever o seu possível destino no ambiente (exposição), permitindo assim a avaliação do risco associado ao seu uso, ou seja, os seus prováveis impactos ao meio ambiente e ao homem, além de produzir informações úteis na definição de doses de aplicações diferenciadas, que sejam eficientes no controle de plantas daninhas.

Finalizando, a preocupação do setor sucroenergético com a produção de alimento e energia de forma limpa e segura está relacionada ao contexto de desenvolvimento agrícola sustentável. É importante lembrar que o desenvolvimento do país historicamente é atrelado ao setor agrícola. Portanto, sistemas tecnológicos que privilegiem a manutenção e aumento da produtividade e ao mesmo tempo preservem o meio ambiente, são fundamentais para garantir a gerações futuras condições iguais ou superiores de suprir necessidades.

Neste contexto, os objetivos desta pesquisa foram: (i) avaliar o efeito da adição de três resíduos orgânicos (composto, palha e cinzas da palha da cana-de-açúcar) e do tempo de residência (“envelhecimento”) no potencial de sorção dos herbicidas (^{14}C) alachlor e diuron, e o efeito da adição destes resíduos na lixiviação do alachlor; (ii) determinar os coeficientes de

sorção do alachlor e diuron (^{14}C) em amostras de solos coletadas em regiões produtoras de cana-de-açúcar do estado de São Paulo, e verificar o efeito do sistema de colheita (com e sem queima) sobre estes coeficientes.

Referências

ALISTER, C.A.; ARAYA, M.A.; KOGAN, M. Adsorption and desorption variability of four herbicides used in paddy rice production. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 46, n. 1, p. 62-68, 2010.

ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects on pesticide fate in soils: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 367-400, 2010.

BRASIL. **Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em: 25 maio 2013.

_____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2013. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 14 fev. 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra da cana-de-açúcar 2013/2014**. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_04_09_10_29_31_boletim_cana_portugues_abril_2013_1o_lev.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2013.

CORREIA, N.M.; CAMILO, E.H.; SANTOS, E.A. Sulfentrazone efficiency on *Ipomoea hederifolia* and *Ipomoea quamoclit* as influenced by rain and sugarcane straw. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 165-174, 2013.

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.

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.

ELLMACHE, A.; DAHCHOUR, A.; ELAMRANI, B.; DOUSSET, S.; POZZONNI, F.; GUZZELLA, L. Leaching of diuron, linuron and their main metabolites in undisturbed field lysimeters. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 44, p. 31-37, 2009.

EMBRAPA. **Agência Embrapa de informação tecnológica**. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html> Acesso em: 11 jun. 2013.

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

INOUE, M.H.; OLIVEIRA, R.S. Jr.; 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.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas/qualidade-ambiental>>. Acesso em: 14 fev. 2013.

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

_____. Effect of tillage reversal on herbicide leaching to groundwater. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p. 382-389, 1996.

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.

LIU, Z.; HE, Y.; XU, J.; ZENG, F. How do amorphous sesquioxides affect and contribute to butachlor retention in soils? **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 13, p. 617-628, 2013.

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

LUZ, P.H.C.; KORNDÖRFER, G.H. Reciclagem de subprodutos na agricultura. In: VASCONCELOS, H.P.; FERRARI, P.; SALGADO, L.E.V.; PROCHNOW, L.I.; LOPES, A.S. **Contribuições para produção de alimentos: Idéias para uma agricultura eficaz**. São Paulo: Nova Bandeira, 2011. v. 1, p. 123-142.

MA, L.W.; SELIM, H.M. Predicting pesticide transport in mulchamended soils: a two-compartment model. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 69, p. 318-327, 2005.

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.

OLIVEIRA Jr., R.O.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 187-248.

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

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

PATEIRO-MOURE, M.; PEREZ-NOVO, C.; ARIAS-ESTEVEZ, M.; RIAL-OTERO, R.; SIMALGANDARA, J. Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 333, n. 2, p. 431-438, 2009.

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**, The Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

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.

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**, The Hague, v. 281, p. 339-351, 2006.

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.

ROSSETTO, R. A cana-de-açúcar e a questão ambiental. In: DINARDO-MIRANDA; L.L.; VASCONCELOS, A.C.M.; LANDELL, M.G.A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2010. v. 1, p. 885-869.

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 (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 223-230, 2013.

SCHULER, L.J.; RAND, G.M. Aquatic risk assessment of herbicides in freshwater ecosystems of south Florida. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 54, n. 4, p. 571-583, 2008.

SCHULTZ, N.; LIMA, E.; PEREIRA, M.G.; ZONTA, E. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 811-820, 2010.

SELIM, H.M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 1445-1454, 2003.

SIGUA, G.C.; ISENSEE, A.R.; SADEGHI A.M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact notill soil cores. **Soil Science**, Baltimore, v. 156, p. 225-232, 1993.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/saladeimprensa.php>>. Acesso em: 25 maio 2013.

SOARES, L.H.B.; ALVES, B.J.R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M. Mitigação das emissões de gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil. **Circular Técnica**, Seropédica, v. 27, p. 1-14, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Folder institucional**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={BEE106FF-D0D5-4264-B1B37E0C7D4031D6}>http://www.unica.com.br/userFiles/Protocolo_Assinado_Agroambiental.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2012.

_____. **Folder institucional**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/publicacoes/sid/6537316/>>. Acesso: 15 abr. 2013.

2 RESÍDUOS ORGÂNICOS NA SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLOS TÍPICOS DA CANAVICULTURA PAULISTA

Resumo

Resíduos do cultivo e industrialização da cana-de-açúcar são potenciais modificadores do comportamento de herbicidas. Assim sendo, este estudo avaliou o efeito da adição de três resíduos orgânicos (composto, palha e cinza de cana-de-açúcar) e do tempo de residência (“envelhecimento”) no potencial de sorção dos herbicidas alachlor e diuron e o efeito da adição destes resíduos na lixiviação do alachlor. A adição de composto e palha não afetou enquanto que a adição de cinza aumentou significativamente o potencial de sorção dos herbicidas. O envelhecimento (28 dias) aumentou de 1,3 a 2,3 vezes os valores de K_d . A adição de palha e de cinza diminuiu a lixiviação do alachlor ($< 1,0\%$ do aplicado) em relação ao composto e o controle ($\sim 6\%$ do aplicado). A palha reteve $\sim 80\%$ do alachlor aplicado. O uso de K_d é inadequado para estimar o transporte de herbicidas em solos com restos culturais ou tratados com resíduos orgânicos.

Palavras-chave: Diuron; Alachlor; Palha; Cinza; Composto; Transporte; Envelhecimento

Abstract

Waste products generated by sugarcane production and industrialization have the potential to modify herbicide behavior. This study assessed the effects of three types of organic waste (sugarcane compost, straw, and ash) and their residence time in soils ("aging") on the sorption potential of the herbicides alachlor and diuron, and also quantified the effect of these wastes on alachlor leaching. Adding compost and straw had no effect, while adding ash significantly increased the sorption potential of the herbicides. Aging (28 days) increased K_d values by 1.3 to 2.3 times. Adding straw and ash yielded lower levels of alachlor leaching ($< 1.0\%$ of the applied amount) than adding compost or no waste ($\sim 6\%$ of the applied amount). Straw retained $\sim 80\%$ of the applied alachlor. K_d values are inappropriate for estimating herbicide transport (leaching) and behavior in soils that contain crop straw or have been amended with organic waste.

Keywords: Diuron; Alachlor; Straw; Ash; Compost; Transport; Aging

2.1 Introdução

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas agrícolas do Brasil, ocupando mais de 8,8 milhões de hectares. O estado de São Paulo é responsável por 51,3 % da área nacional plantada (CONAB, 2013). Recentemente o sistema de colheita passa pela substituição da queima para a não queima da palhada, gerando de 8 a 20 Mg ha^{-1} de resíduos em superfície (SCHULTZ et al., 2010). As vantagens deste novo sistema estão relacionadas ao incremento da fração orgânica, melhorando os atributos químicos (PINHEIRO et al., 2010), físicos (CEDDIA et al., 1999) e biológicos do solo (MENDOZA et al., 2000). A queima da palha além de lançar altas concentrações de gases com efeito estufa e fuligem para a atmosfera

(BORDONAL; FIGUEIREDO; LA SCALA Jr., 2012) provoca o acúmulo de cinzas na superfície do solo. Outra tendência do setor é o aproveitamento de resíduos gerados no beneficiamento da cana-de-açúcar, tais como a torta de filtro, a vinhaça e a cinza de caldeira, visando à economia com fertilizantes minerais. Estas modificações podem reduzir o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas, seja pela interceptação e/ou sorção na palha e outros resíduos orgânicos ou pela eliminação das cinzas da superfície do solo, evitando o carreamento de agroquímicos sorvidos a este material para corpos d'água (GRUNDL; SMALL, 1993; LANGENBACH et al., 2008; DAL BOSCO et al., 2012).

O coeficiente de distribuição (K_d) dita o potencial de sorção do pesticida ao solo e é utilizado, entre outros, em modelos matemáticos que preveem o transporte e, subsequentemente, o seu potencial de exposição no ambiente. Portanto, a disponibilidade de herbicidas na solução do solo é fator primário na determinação do transporte, degradação e eficácia no controle das plantas daninhas (KOSKINEN et al., 2002). Para herbicidas apolares ou com baixa polaridade, como o diuron e o alachlor, a disponibilidade na solução está relacionada ao teor de carbono orgânico do solo devido às interações hidrofóbicas (DORADO et al., 2005; INOUE et al., 2006; LIU et al., 2010). Os modelos são ferramentas importantes e fornecem resultados a menores custos se comparados a estudos laboratoriais ou a campo. Entretanto, para previsões adequadas, os parâmetros de entrada nos modelos precisam ser calibrados em cada situação específica de manejo do solo e levar em consideração os seus atributos físicos e químicos. Além das interações físico-químicas entre os constituintes do solo e herbicidas, o seu tempo de contato com o solo (envelhecimento) pode interferir na magnitude do potencial de sorção. Aumentos significativos nos valores de K_d foram relatados para várias classes de herbicidas (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006; REGITANO; KOSKINEN, 2008; MARTIN et al., 2012), mas este efeito não foi significativo para o dicamba (MENASSERI; KOSKINEN; YEN, 2003). Por isso, o uso de valores de K_d obtidos pelo protocolo tradicional de sorção, com reduzido tempo de contato, poderia superestimar o potencial de transporte de algumas moléculas. Assim, estudos de sorção avaliando o efeito do tempo são necessários para previsões mais realistas.

A sorção de pesticidas orgânicos é inversamente proporcional ao seu potencial de lixiviação (GUO et al., 1993). A adição de resíduos orgânicos à superfície do solo pode aumentar o potencial de sorção do pesticida, reduzindo sua disponibilidade, lixiviação e eficácia agrônômica (YANG; SHENG; HUANG 2006; MAJUMDAR; SINGH, 2007; LANGENBACH et al., 2008). Os estudos sobre a interceptação de herbicidas pela palha da cana-de-açúcar são recentes e enfatizam, na maioria dos casos, o efeito no controle das

plantas daninhas (NEGRISOLI et al., 2009; CORREIA; CAMILO; SANTOS, 2013). Algumas pesquisas mostram que a cobertura do solo com restos de culturas e outros resíduos orgânicos pode reduzir a lixiviação e as perdas por escoamento superficial (SELIM; ZHOU; ZHU, 2003). A magnitude deste processo está relacionada aos fatores ambientais, como a ocorrência, intensidade e duração das precipitações (chuva ou irrigação), e às propriedades do produto aplicado, como a solubilidade em água, entre outros (ROSSI et al., 2013).

O alachlor (2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide) e o diuron (3- (3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) são herbicidas com grande volume de uso no Brasil, os quais apresentam distintas propriedades físico-químicas (Tabela 1). Ambos são registrados para aplicação em pré-emergência, ou pós no caso do diuron, para várias culturas de importância comercial, dentre elas a cana-de-açúcar (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011). Apesar da importância agrícola, estas moléculas foram detectadas em águas super e subsuperficiais (LAMOREE et al., 2002; VRYZAS et al., 2012). Isto pode interferir negativamente na saúde humana e no equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. O entendimento do comportamento e do destino ambiental destes herbicidas frente ao novo cenário da cana-de-açúcar é fundamental tanto para o manejo das plantas invasoras como para minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente. Portanto, este estudo avaliou o efeito da adição de três resíduos orgânicos (composto, palha e cinza de cana-de-açúcar) e do tempo de residência (“envelhecimento”) no potencial de sorção dos herbicidas alachlor e diuron, além do efeito da adição destes resíduos na lixiviação do alachlor devido seu baixo potencial de sorção.

Tabela1 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas alachlor e diuron

Propriedades	Alachlor	Diuron
Fórmula estrutural
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₀ ClNO ₂	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Grupo químico	Cloroacetamidas-K3	Uréias substituídas-C2
Peso molecular	269,8	233,1
Solubilidade em água	200 mg L ⁻¹ (20°C)	42 mg L ⁻¹ (25°C)
Log K _{ow}	3,09	2,85
Pressão de vapor	2,9 *10 ⁻³ Pa (25°C)	1,1 *10 ⁻⁶ Pa (25°C)
pK _a	Não ionizável	Não ionizável
K _{oc}	122	400

Adaptado de Roberts (1998); Rodrigues e Almeida (2011)

2.2 Material e Métodos

Os estudos foram conduzidos no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), Piracicaba-SP, e realizados com adaptações no protocolo para ensaios de sorção OECD (2000) e lixiviação em colunas OECD (2004).

2.2.1 Herbicidas

Padrões analíticos e as formas radiomarcadas (¹⁴C-marcação no anel) dos herbicidas alachlor (atividade específica = 3,70 MBq mg⁻¹ e pureza > 98%) e diuron (atividade específica = 2,43 MBq mg⁻¹ e pureza > 98%) foram aplicados nas doses recomendadas a campo (= 3,36 e 3,20 kg i.a. ha⁻¹, que corresponde a ~2,8 e 2,7 µg a.i. g⁻¹ de solo, respectivamente, assumindo a densidade do solo igual a 1,2 g cm⁻³ e profundidade de 10 cm). No ensaio de sorção, a concentração final das soluções (produto radiomarcado e não marcado) foi de ~280 e 267 µg i.a. mL⁻¹, para o alachlor e o diuron, respectivamente, e a concentração radioativa de ~35 kBq mL⁻¹. Para o estudo de lixiviação a concentração final da solução foi de 8125 µg i.a. mL⁻¹, sendo a concentração radioativa de ~429 kBq mL⁻¹.

2.2.2 Solos

Os dois solos (Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd)) (EMBRAPA, 2006) foram coletados nos municípios de Novo Horizonte e Pradópolis (São Paulo, Brasil), respectivamente, na camada superficial (0-10 cm) de áreas com cultivo de cana-de-açúcar e foram selecionados por diferirem quanto à textura e teor de carbono orgânico (Tabela 2). Os canaviais destas regiões apresentam aproximadamente 50 anos de cultivo após a conversão da mata nativa e há cinco e seis anos foram inseridas no sistema de colheita sem queima da palha, respectivamente.

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, potássio e magnésio foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca^{+2} , 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. A CTC (capacidade de troca de cátions) foi obtida por cálculo (ΣCa^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , H+Al). A determinação dos óxidos mal cristalizados ('amorfos') de ferro, alumínio e manganês foi realizada utilizando solução ácida de oxalato de amônio e os óxidos de ferro, alumínio e manganês 'livres' ou cristalino utilizando solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), conforme descrito por Camargo et al. (1986) (Tabela 2).

Tabela 2 - Atributos químicos e físicos dos solos

Solos	pH	CTC	C	Fe _{DCB}	Fe _{Ox}	Al _{DCB}	Al _{Ox}	Mn _{DCB}	Mn _{Ox}	Areia	Silte	Argila
		mmol _c dm ⁻³	----- g kg ⁻¹ -----									
LVAd	6,4	58,9	6,8	11,9	0,7	3,8	0,5	0,4	0,05	768	30	202
LVd	5,1	84,5	20,0	117,5	4,8	20,5	5,6	1,4	0,6	98	218	684

Fe, Al e Mn_{DCB} = óxidos cristalinos e Fe, Al e Mn_{Ox} = óxidos mal cristalizados

2.2.3 Resíduos

A palha utilizada (variedade SP91-1285) foi coletada após a colheita mecanizada, seca em estufa (65 °C por três dias), triturada e passada em peneira com malha de 8 mm para o experimento de sorção ou cortada em fragmentos de ~2,5 cm para o experimento de lixiviação. Para obtenção da cinza a palha foi queimada em recipiente parcialmente fechado

na solução (C_e). Para t_7 e t_{28} , os tubos foram pesados e mantidos entreabertos em sala semi-escura, com temperatura controlada de 25 ± 2 °C. A umidade do solo foi monitorada e mantida até o momento da coleta.

Após a determinação da C_e , os sobrenadantes foram descartados e os tubos pesados e colocados em estufa de ventilação (40 °C, 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 $^{14}\text{CO}_2$ liberado foi capturado pela solução de monoetanolamina e a radioatividade determinada por ELC. A recuperação variou de 94 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 $K_d = S/C_e$.

Para determinar a identidade da radioatividade, os sobrenadantes foram concentrados em estufa (40 °C, 48 h) e identificados por cromatografia de camada delgada (CCD) com o auxílio de um radio-scanner. Os sistemas de solventes foram álcool isopropílico-diclorometano-ácido fórmico (4:5:1, v/v/v) para o alachlor e hexano-acetona (3:2, v/v) para o diuron. Para todos os tratamentos, a radioatividade correspondeu exclusivamente aos padrões utilizados (dados não mostrados).

2.2.5 Experimento de lixiviação (alachlor)

O alachlor e o solo LVAd foram selecionados pois representam o cenário mais propício à lixiviação devido ao menor potencial de sorção deste herbicida no referido solo. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (3 resíduos e o controle) e 3 repetições, totalizando 12 parcelas (colunas).

Colunas de vidro (comprimento = 30 cm, diâmetro = 5 cm e extremidade cônica inferior) 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 $\sim 1,48 \text{ g cm}^{-3}$. Os resíduos (15,0 g de palha; 8,0 g de composto e 3,5 g de cinzas, que corresponderam às mesmas proporções do ensaio de sorção) foram adicionados no topo dos solos, sendo que uma camada fina de lã de vidro foi colocada 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 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ durante ~ 2 h, sendo o excesso de água drenado também por capilaridade. Logo após, 200 μL da solução contendo o ^{14}C -alachlor e seu padrão analítico foram aplicados (1,62 mg i.a. por coluna). As colunas foram

acondicionadas em sala semi-escura, a temperatura de 25 ± 2 °C. A lâmina de água (170 mm de solução de CaCl_2 0,005 mol L^{-1}) foi aplicada com o auxílio de uma bomba peristáltica com fluxo contínuo durante 48 h.

O lixiviado foi coletado em intervalos de 12 h, analisando-se alíquotas de 1 mL por espectrometria de cintilação líquida (ELC). Após 48 h, as amostras de solos foram retiradas do interior das colunas com auxílio de ar pressurizado, em secções de 5 cm e colocadas em recipientes de alumínio para secar ao ar, maceradas e homogeneizadas para posterior oxidação de subamostras (0,2 g), conforme descrito para o experimento de sorção. A palha foi retirada separadamente da camada de 0-5 cm, seca ao ar, triturada e oxidada para determinação da concentração do herbicida. Já a cinza e composto não puderam ser separados desta camada. A recuperação da radioatividade aplicada variou de 94,9-108,2% (valor médio de 104,5%), o que está de acordo com o sugerido pela OECD (2004). Os percentuais do herbicida lixiviado e retido em cada camada de solo foram submetidos ao teste de Tukey ($p < 0,05$).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Estudo de sorção

O potencial de sorção do alachlor variou de baixo a alto nos solos e tratamentos estudados ($K_d = 1,2$ - $11,8$ L kg^{-1} , o que correspondeu a 35,3-84,3% da quantidade aplicada, respectivamente) (Tabela 4 e Figura 1) e está de acordo com resultados anteriores (PETER; WEBER, 1985; LAABS; AMELUNG, 2005; DAL BOSCO et al., 2012). Independentemente do tipo de solo e tratamento, o potencial de sorção do diuron foi sempre alto ($K_d = 5,5$ - $147,5$ L kg^{-1} , o que correspondeu a 72,6-98,5% da quantidade aplicada, respectivamente) (Tabela 4 e Figura 1). Esses valores também foram similares aos reportados na literatura (INOUE et al., 2006; BURNS et al., 2008; LIU et al., 2010). O maior potencial de sorção do diuron em relação ao alachlor é conhecido e seria esperado principalmente em função da sua menor solubilidade em água (Tabela 1), o que favorece sua partição hidrofóbica uma vez que ambas as moléculas não são ionizáveis e apresentam valores similares de Log K_{ow} (Tabela 1).

Tabela 4 - Coeficientes de distribuição (K_d , $L\ kg^{-1}$) para os herbicidas alachlor e diuron nos solos LVAd e LVd e após a adição de resíduos orgânicos (palha, composto e cinza) nos diferentes períodos de incubação

Tratamentos	Valores de K_d ($L\ kg^{-1}$)					
	Alachlor			Diuron		
	0 dia	7 dias	28 dias	0 dia	7 dias	28 dias
LVAd	1,2	2,4	2,6	5,5	8,4	13,2
LVAd + Palha	1,6	2,6	3,3	5,6	8,0	10,4
LVAd + Composto	1,5	2,7	2,7	7,5	11,0	14,7
LVAd + Cinza	5,4	8,9	10,3	61,6	86,6	86,3
LVd	3,8	6,0	6,5	50,4	73,5	84,7
LVd + Palha	4,0	5,9	7,0	41,0	45,1	53,0
LVd + Composto	3,9	6,0	6,2	49,4	75,8	87,4
LVd + Cinza	7,6	9,8	11,8	94,6	137,4	147,5

O potencial de sorção dos herbicidas variou consideravelmente com o tipo de solo, o tempo de contato e a adição de resíduos orgânicos (Tabela 4). Para ambos (alachlor e diuron), o solo LVd apresentou maior potencial de sorção do que o solo LVAd (Tabela 4), devido ao seu maior teor de carbono orgânico, argila, CTC e óxidos de Fe e Al (Tabela 2). Estes herbicidas são sorvidos aos solos primariamente por partição hidrofóbica, o que implica que quanto maior o teor de carbono orgânico do solo, maior o seu potencial de sorção. Solos tropicais apresentaram valores de K_{oc} (coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico do solo) iguais a 74-150 e a 741-1080 $L\ kg^{-1}$ para o alachlor e diuron, respectivamente (INOUE et al., 2006; OLIVEIRA Jr.; KOSKINEN; FERREIRA, 2001). Além da matéria orgânica, o teor de argila tem demonstrado relação positiva com potencial de sorção do alachlor e do diuron. A quantidade de diuron sorvida à fração argila foi 20% superior àquela sorvida ao solo (WANG; KELLER, 2009), embora esta fração representasse apenas 5,3-14% do peso dos solos. Portanto, o teor de argila pode assumir papel importante na sorção destes herbicidas, principalmente quando o teor de carbono orgânico do solo é baixo (< 1%).

Figura 1 - Percentagens sorvidas dos herbicidas alachlor e diuron nos solos LVAd e LVd e após adição de resíduos orgânicos (palha, composto e cinza) nos diferentes períodos de incubação

No tempo inicial (t_0), o alachlor apresentou baixo a moderado potencial de sorção nos solos e seus respectivos tratamentos ($K_d < 1,6 \text{ L kg}^{-1}$ no solo LVAd e $< 4,0 \text{ L kg}^{-1}$ no solo LVd), exceto para a adição de cinzas ($K_d = 5,4\text{-}7,6 \text{ L kg}^{-1}$), enquanto que o potencial de sorção do diuron foi sempre alto, conforme já mencionado ($K_d = 5,5\text{-}94,6 \text{ L kg}^{-1}$) (Tabela 4). Esses valores aumentaram consideravelmente com o tempo de residência (envelhecimento) da molécula no solo (Tabela 4). Em alguns casos, o alachlor passou inclusive a apresentar alto potencial de sorção ($K_d > 5 \text{ L kg}^{-1}$).

Os incrementos nos valores de K_d foram normalmente mais abruptos nos primeiros 7 dias de incubação, exceto para o diuron no solo LVd devido à alta porcentagem sorvida inicialmente ($> 94,8\%$ da quantidade aplicada) (Figura 1). Após 28 dias de incubação, esses incrementos variaram de 1,6 a 2,2 e de 1,3 a 2,3 vezes para o alachlor e o diuron, respectivamente, e foram mais pronunciados no solo LVAd devido à sua menor capacidade tampão. A sorção de pesticidas ocorre em duas fases distintas: uma fase inicial e rápida

seguida por outra lenta, que pode levar a formação de uma fração resistente à dessorção (HATZINGER; ALEXANDER, 1995). De forma geral, a fase inicial deve-se à rápida sorção aos sítios prontamente disponíveis (externos), enquanto que a fase lenta deve-se à difusão/imobilização para o interior da matriz do solo (PIGNATELLO; XING, 1996; ALEXANDER, 2000), reduzindo sua dessorção (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006) e disponibilidade aos microrganismos do solo (CHIRNSIDE; RITTER; RADOSEVICH, 2009). Os mecanismos pelos quais moléculas, especialmente as hidrofóbicas, tornam-se mais sorvidas com o envelhecimento não são bem compreendidos (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006). A fase sólida da matéria orgânica (BRUSSEAU; LARSEN; CHRISTENSEN, 1991) seus nanoporos (CHUNG; ALEXANDER, 1998; NAM; ALEXANDER, 1998) e a difusão lenta para o interior de agregados do solo (BRUSSEAU; LARSEN; CHRISTENSEN, 1991) assumem papel importante neste processo, podendo reduzir a dessorção (PARK et al., 2004) e levar a formação de resíduos ligados (MAMY; BARRIUSO, 2007). É provável que estes mecanismos atuem de forma conjunta, em maior ou menor intensidade, resultando no aumento do potencial de sorção do pesticida (MENASSERI; KOSKINEN; YEN, 2003). Portanto, é necessário que o fator ‘tempo’ seja incluído para que os modelos de transporte sejam alimentados adequadamente.

A adição da palha e do composto pouco influenciou a sorção do alachlor e do diuron nos solos (Tabela 4). A adição da cinza aumentou consideravelmente a sorção de ambos os herbicidas, demonstrando sua eficiência na retenção de moléculas orgânicas. No solo com menor capacidade tampão (LVAd), a cinza aumentou em ~4 e ~10 vezes (t_0) os potenciais de sorção do alachlor e do diuron, respectivamente. No solo LVd, aumentou em ~2 vezes (t_0) para ambos os herbicidas. Outro trabalho mostrou que a presença de cinzas de trigo no solo (1%) resultou em aumento de até 80 vezes na sorção do diuron (YANG; SHENG; HUANG, 2006). O efeito da cinza pode, em alguns casos, ser superior ao das substâncias húmicas do solo (YANG et al., 2009; AMONETTE; JOSEPH, 2009) influenciando a biodisponibilidade do pesticida na solução do solo (JONES; EDWARDS-JONES; MURPHY, 2011) e, subsequentemente, o seu destino no ambiente e a sua eficácia agrônômica. O alto potencial de sorção de várias classes de herbicidas às cinzas pode ser explicado pelo seu alto teor de carbono orgânico e pela heterogeneidade e reatividade de sua superfície, que pode exibir grupos hidrofílicos, hidrofóbicos, ácidos e básicos (AMONETTE; JOSEPH, 2009). A natureza altamente reativa de sua superfície pode ser ratificada pela sua elevada CTC (Tabela 3).

Os valores de K_d , exceto para a palha, correlacionaram positivamente com os teores de carbono orgânico dos solos antes e após a adição dos resíduos ($r = 0,86$ e $0,90$ para os solos LVAd e LVd, respectivamente, $p < 0,01$) (Figura 2). A baixa correlação com o teor de carbono orgânico da palha deve-se ao seu baixo grau de humificação, enfatizado pelo maior valor da relação C/N (69:1, Tabela 3), e à baixa reatividade da superfície foliar cuja epiderme encontra-se revestida por cutícula e pelos.

Figura 2 - Correlação entre os teores de carbono orgânico dos solos e dos resíduos orgânicos (palha, composto e cinza) e os coeficientes de sorção (K_d) para os herbicidas alachlor e diuron

2.3.2 Estudo de Lixiviação

A adição de resíduos orgânicos afetou o potencial de lixiviação do alachlor. A palha e a cinza reduziram ($< 1,0$ % do aplicado foi encontrado lixiviado) enquanto que o composto não influenciou a lixiviação do alachlor no solo ($\sim 6\%$ do aplicado foi encontrado no lixiviado) (Figura 3). Isto correspondeu às concentrações de $9,9$; $6,0$; $83,0$ e $82,2$ $\mu\text{g L}^{-1}$ para os tratamentos com palha, cinza, composto e controle, respectivamente. Apesar de estudos

anteriores indicarem limitada movimentação no perfil do solo (OLIVEIRA Jr.; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; CLAY; KOSKINEN; CARLSON, 1991) o alachlor tem sido relatado em águas superficiais e subterrâneas (KONSTANTINOU; HELA; ALBANIS, 2006; VRYZAS et al., 2012) e em camadas mais profundas do solo (até 160 cm de profundidade a concentrações iguais a 211 ou $> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ após 18 h ou 40 meses da aplicação, respectivamente (VRYZAS; PAPADAKIS; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, 2012)), aumentando a preocupação com as concentrações aceitáveis. O Brasil adotou como padrão de potabilidade e limite máximo para águas subterrâneas o valor de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2004, 2008), enquanto que 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 $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para este pesticida. A US-EPA classificou o alachlor como tendo “elevado” potencial de lixiviação devido ao seu volume de uso, baixo potencial de sorção e elevada persistência (US-EPA, 1998).

Figura 3 - Lixiviação do alachlor no solo LVAd após simulação de 170 mm de água em 48 h. Barras representam o desvio padrão da média. Letras diferentes representam diferença estatística, dentro de cada tempo (Tukey, $p < 0,05$)

A maioria do alachlor aplicado permaneceu na camada superficial do solo (0-5 cm + resíduos), sendo que a cinza propiciou maior retenção (105% do aplicado) do que palha (87%), que foi maior do que o composto (68%) e o controle (45%) (Figura 4). De qualquer maneira, independentemente do tratamento, mais que 74% do aplicado ficaram retidos nos primeiros 10 cm do perfil do solo. Outros autores encontraram mais de 60% do alachlor

aplicado na camada superficial (0-5 cm), independentemente do tratamento testado (plantio direto e convencional) (CLAY; KOSKINEN; CARLSON, 1991).

Figura 4 - Redistribuição do alachlor no perfil do solo LVAd e após adição de resíduos orgânicos (palha, composto e cinza). Barras representam o desvio padrão da média. Letras diferentes representam diferença estatística (Tukey, $p < 0.05$)

A redistribuição do alachlor foi maior no perfil do solo (sem a adição de resíduos orgânicos), sendo que a adição de composto também permitiu razoável redistribuição (Figura 4). Apesar disso, a aplicação do composto aumentou em ~24% a retenção do alachlor na camada superficial do solo em relação ao tratamento controle (Figura 4). A adição de esterco animal, outro resíduo rico em material orgânico, também diminuiu a lixiviação da atrazina (LANGENBACH et al., 2008) e metribuzin (MAJUMDAR; SINGH, 2007). Além do teor de carbono, a qualidade do material adicionado é apontada como fator relevante na intensidade do processo de retenção (MARTIN et al., 2012). Materiais resultantes do processo de compostagem com relações C/N próximas ou menores que a apresentada pelo composto (12:1) (Tabela 3) podem contribuir para a retenção de herbicidas devido ao avanço no estágio de humificação (HUANG et al., 2006).

As propriedades do herbicida e o manejo da palhada podem afetar a intensidade do processo de sorção e, conseqüentemente, a lixiviação dos herbicidas. Por exemplo, a presença

de palha (grama) minimizou a lixiviação da atrazina em colunas de solo (LANGENBACH et al., 2008) enquanto que a cobertura com palha de cana-de-açúcar reduziu em pelo menos 50% as perdas por escoamento superficial de atrazina e pendimethalin (SELIM; ZHOU; ZHU, 2003), de modo que a quantidade de herbicida sorvida é normalmente proporcional à quantidade de palha sobre o solo (ROSSI et al., 2013). A solubilidade do herbicida em água também pode influenciar a retenção pela palha (RODRIGUES, 1993; STREK; WEBER, 1982). De forma geral, é esperado que moléculas com maior solubilidade tenham sua transposição pela palha favorecida. Entretanto, isto depende primariamente do tempo entre a aplicação do pesticida e as primeiras chuvas (quantidade e intensidade) (RODRIGUES, 1993).

A alta retenção do alachlor na camada superficial do tratamento com cinza parece estar associada a processos de interações físico-químicos, uma vez que a presença deste material aumentou consideravelmente o seu potencial de sorção ($K_d = 1,2$ versus $5,4 \text{ L kg}^{-1}$, Tabela 4 (t_0)). Outros autores mostraram a maior eficiência da cinza na retenção de compostos orgânicos quando comparada a outros resíduos (HILLER; FARGASOVÁ; BARTAL, 2008; SINGH, 2009). No caso da palha, a alta retenção parece estar associada a um fenômeno físico de interceptação, uma vez que a presença da palha não aumentou de forma significativa o potencial de sorção do alachlor ($K_d = 1,2$ versus $1,6 \text{ L kg}^{-1}$, Tabela 4 (t_0)). Mesmo nas condições extremas simuladas (170 mm de água iniciada logo após a aplicação do herbicida), 80,0% do alachlor aplicado ficou retido na palha e apenas 7,2% no solo da camada superficial (0-5 cm), o que ratifica que a palha é responsável pela interceptação do alachlor e, subsequentemente, pela redução na sua lixiviação. Provavelmente, o composto também tenha atuado interceptando o herbicida, uma vez que sua presença pouco influenciou o potencial de sorção do alachlor (Tabela 4). Finalizando, os valores de K_d nem sempre descrevem adequadamente o potencial de lixiviação do alachlor em casos de adição de resíduos orgânicos.

2.4 Conclusão

A adição de palha e composto não alterou o potencial de sorção do alachlor, contrapondo-se à significativa retenção deste herbicida nestes resíduos no ensaio de lixiviação, provavelmente por processos de interceptação. Isto demonstra que o uso de valores de K_d obtidos após a adição de resíduos orgânicos não é adequado para prever o potencial de lixiviação ou o comportamento ambiental de herbicidas devido à diferente natureza do

material orgânico adicionado. O alto potencial de sorção do alachlor e do diuron às cinzas diminui seu potencial de lixiviação, mas pode aumentar o risco de contaminação ambiental e reduzir a eficácia agrônômica, principalmente em aplicações após a queima da palha, devido à possibilidade de carreamento das cinzas para corpos d'água. Além disso, a mobilidade destes herbicidas poderá ser superestimada caso o efeito do envelhecimento não seja incorporado aos modelos de avaliação de risco.

Referências

- ALCARDE, J.C. Métodos-padrão, detalhes analíticos e cálculos. In: NEVES, E.M. (Ed.). **Manual de análise de fertilizantes**. Piracicaba: FEALQ, 2009. p. 41-170.
- ALEXANDER, M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 34, p. 4259-4265, 2000.
- AMONETTE, J.E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: Microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed). **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 33-52.
- BORDONAL, R.O.; FIGUEIREDO, E.B.; LA SCALA Jr., N. Greenhouse gas balance due to the conversion of sugarcane areas from burned to green harvest, considering other conservationist management practices. **Global Change Biology Bioenergy**, Oxford, v. 4, p. 846-858, 2012.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências**. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 17 fev. 2013.
- _____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências**. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 19 fev. 2013.
- BRUSSEAU, M.L.; LARSEN, T.; CHRISTENSEN, T.H. Rate-limited sorption and non-equilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. **Water Resources Research**, Washington, v. 27, p. 1137-1145, 1991.
- BURNS, M.; CROSSAN, A.N.; KENNEDY, I.R.; ROSE, M.T. Sorption and desorption of endosulfan sulfate and diuron to composted cotton gin trash. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 5260-5265, 2008.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

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.

CHIRNSIDE, A.E.M.; RITTER, W.F.; RADOSEVICH, M. Biodegradation of aged residues of atrazine and alachlor in a mix-load site soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 41, p. 2484-2492, 2009.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 32, p. 855-860, 1998.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C.; CARLSON, P. Alachlor movement through intact soil columns taken from two tillage systems. **Weed Technology**, Champaign, v. 5, p. 485-489, 1991.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safrá 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.; CAMILO, E.H.; SANTOS, E.A. Sulfentrazone efficiency on *Ipomoea hederifolia* and *Ipomoea quamoclit* as influenced by rain and sugarcane straw. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 165-174, 2013.

DAL BOSCO, T.C.; SAMPAIO, S.C.; COELHO, S.R.M.; COSMANN, N.J.; SMANHOTTO, A. Effects of the organic matter from swine wastewater on the adsorption and desorption of alachlor in soil. **Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, New York, v. 47, p. 485-494, 2012.

DIRECTIVA 98/83/CE. **Conselho de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano**. Paris, 1998. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1998L0083:20090807:EN:PDF>>. Acesso em: 12 abr. 2013.

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.

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

GRUNDL, T.; SMALL, G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 14, p. 117-128, 1993.

GUO, L.; BICKI, T.J.; FELSOT, A.S.; HINESLY, T.D. Sorption and movement of alachlor in soils modified by carbon rich waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p. 186-194, 1993.

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.

HILLER, E.; FARGASOVÁ, A; BARTAL, M. Influence of wheat ash on the MCPA immobilization in agricultural soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 81, p. 285-288, 2008.

HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.C.; NAGAR, B.B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, p. 1834-1842, 2006.

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.

JONES, D.L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D.V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 43, p. 804-813, 2011.

KONSTANTINOOU, I.K.; HELA, D.G.; ALBANIS, T.A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**, Barking, v. 141, p. 555-570, 2006.

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.

LAABS, V.; AMELUNG, W. Sorption and aging of corn and soybean pesticides in tropical soils of Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 7184-7192, 2005.

LAMOREE, M.H.; SWART, C.P.; VAN DER HORST, A.; VAN HATTUM, B. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 970, p. 183-190, 2002.

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.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, p. 462-468, 2010.

MAJUMDAR, K.; SINGH, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, p. 630-637, 2007.

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.

MENASSERI, S.; KOSKINEN, W.C.; YEN, P.Y. Sorption of aged dicamba residues in soil. **Pest Management Science**, Sussex, v. 60, p. 297-304, 2003.

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 palhada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 201-207, 2000.

NAM, K.; ALEXANDER, M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 32, p. 71-74, 1998.

NEGRISOLI, E.; CORREA, M.R.; ROSSI, C.V.S.; CARBONARI, C.A.; VELINI, E.D.; PERIM, L. Eficácia do herbicida oxyfluorfen com a cobertura de palha no controle de plantas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 27, p. 197-203, 2009.

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

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

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

PARK, J.H.; FENG, Y.C.; CHO, S.Y.; VOICE, T.C.; BOYD, S.A. Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. **Water Research**, New York, v. 38, p. 3881-3892, 2004.

PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, p. 874-881, 1985.

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.; 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**, The Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 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.

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.

ROBERTS, T.R. **Metabolic pathways of agrochemicals**. Part one: herbicides and plant growth regulators. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. 1472 p.

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. Alachlor e diuron. In: _____. (Ed.). **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 2011. p. 102-697.

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 (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 223-230, 2013.

SCHULTZ, N.; LIMA, E.; PEREIRA, M.G.; ZONTA, E. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 811-820, 2010.

SELIM, H.M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 1445-1454, 2003.

SINGH, N. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, p. 233-237, 2009.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration eligibility decision (RED), alachlor**. Washington, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/0063.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

_____. Washington, 2012. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/alachlor.cfm>>. Acesso em: 12 jan. 2012.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E.N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br⁻, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: a field scale experiment in north-east Greece. **Water Research**, New York, v. 46, p. 979-989, 2012.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E.N.; VASSILIOU, G.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 441, p. 41-48, 2012.

WANG, P.; KELLER, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, New York, v. 43, p. 1448-1456, 2009.

YANG, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. Bioavailability of diuron in soil containing wheat straw-derived char. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 354, p. 170-178, 2006.

YANG, Y.; HUNTER, W.; TAO, S.; GAN, J. Effects of black carbon on pyrethroid availability in sediment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, p. 232-238, 2009.

3 SORÇÃO DO ALACHLOR E DIURON EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR E A INFLUÊNCIA DA MANUTENÇÃO DA PALHA EM SUPERFÍCIE

Resumo

Os processos de sorção e dessorção regulam o transporte e o destino ambiental de herbicidas aplicados ao solo. Para determinar os coeficientes de sorção do alachlor e diuron (^{14}C), foram coletados mais de cinquenta amostras de solos em regiões produtoras de cana-de-açúcar do estado de São Paulo, Brasil. Estudos de sorção também foram realizados em áreas paralelas (com e sem queima da palha), uma vez que não existem dados sobre o efeito do sistema de colheita no comportamento destes herbicidas. Houve comportamento histerítico ($H > 1$) e dependência da concentração inicial na sorção ($N < 1$) para as duas moléculas e solos utilizados. A sorção foi mais elevada para o herbicida diuron (K_d médio = $26,5 \text{ L kg}^{-1}$) em relação ao alachlor (K_d médio = $2,3 \text{ L kg}^{-1}$). De modo geral, os atributos do solo que melhor se correlacionaram com os valores de K_d foram os teores de carbono orgânico, argila e CTC. Os coeficientes de sorção do alachlor e diuron foram bem correlacionados com os óxidos ferro livres e amorfos ($r > 0,7$), respectivamente. No geral, a manutenção da palha no solo promoveu incrementos nos valores de K_d . Entretanto, essas alterações não foram suficientes para modificar o potencial de mobilidade para ambos os herbicidas.

Palavras-chave: Herbicidas; Plantas daninhas; Mobilidade; Solos intemperizados; Sistemas de colheita

Abstract

The sorption and desorption processes regulate the transport and environmental destination of herbicides applied to the soil. To determine the sorption coefficient of alachlor and diuron (^{14}C), we collected more than fifty soil samples from sugarcane producing regions in the São Paulo State, Brazil. We also performed studies on sorption in parallel areas (with or without straw burning), since there are no data on the effect of the harvesting system on the behavior of these herbicides. We observed a hysteretic behavior ($H > 1$) and dependence of the initial concentration on the sorption ($N < 1$) for the two molecules and soils. Sorption was higher for the herbicide diuron (Average $K_d = 26.5 \text{ L kg}^{-1}$) in relation to Alachlor (Average $K_d = 2.3 \text{ L kg}^{-1}$). In general, the soil characteristics that best correlated with K_d values were the contents of organic carbon, clay and CEC. The sorption coefficients of alachlor and diuron were well correlated with free and amorphous iron oxides ($r > 0.7$), respectively. Overall, the maintenance of straw on the soil promoted increases in K_d values. However, these changes were not sufficient to modify the potential of mobility for both herbicides.

Keywords: Herbicides; Weeds; Mobility; Weathered soils; Cropping systems

3.1 Introdução

A cultura da cana-de-açúcar ocupa mais de oito milhões e meio de hectares no Brasil, sendo o estado de São Paulo o maior produtor com cerca de 50% da área plantada (CONAB, 2013). Além da produção de açúcar, a cultura tem se destacado no plano estratégico do país para produção de bioenergia (SOARES et al., 2009). No campo social e econômico, estima-se

que o setor sucroenergético gere mais de 1,3 milhões empregos diretos e movimento aproximadamente US\$ 50 bilhões por ano (UNICA, 2012).

O tradicional sistema de colheita da cana-de-açúcar, com o uso prévio da queima, tem sido substituído pela não queima da palha, gerando de 8 a 20 Mg ha⁻¹ de resíduos em superfície (SCHULTZ et al., 2010). No estado de São Paulo, na safra 2011/2012, foram colhidos cerca de 3,12 milhões de hectares sem utilização do fogo (65% da área plantada). Esta nova prática influencia positivamente à produtividade da cultura (TAVARES; ZONTA; LIMA, 2009), o controle de ervas daninhas (ROSSI et al., 2013) e os atributos químicos e físicos do solo (CEDDIA et al., 1999; PINHEIRO et al., 2010), podendo elevar seus teores de carbono (CANELLAS et al., 2003; RESENDE et al., 2006; CERRI et al., 2011) e consequentemente afetar o comportamento dos herbicidas aplicados. Além disso, a não queima da palha reduz a emissão de gases de efeito estufa para atmosfera e evita o lançamento de fuligem no ar, os quais são conhecidamente prejudiciais à saúde humana (CERRI et al., 2011).

Os herbicidas alachlor e diuron estão entre os mais utilizados em cana-de-açúcar no estado de São Paulo, Brasil. Estas moléculas também são registradas para outras culturas de grande importância econômica, como o milho e o café (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011). O alto volume de uso e suas características físico-químicas (Tabela 1) podem favorecer a lixiviação e o escoamento superficial destes herbicidas (THURMAN; BASTIAN; MOLLHAGEN, 2000; VRYZAS et al., 2012). Por exemplo, em condições de campo, até 13,9% do diuron aplicado foi perdido por escoamento (DORES et al., 2009), além de ter sido lixiviado em até 70 cm de profundidade (TWORKOSKI; WELKER; VASS, 2000). Este herbicida é considerado potencialmente cancerígeno a organismos vivos e possui elevada persistência no ambiente (de um mês a um ano) (FIELD et al., 2003; GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Da mesma forma, o alachlor foi detectado em até 40 meses após sua aplicação (VRYZAS; PAPADAKIS; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, 2012) e em profundidades de 90 e 120 cm, em concentrações de 107 e 10 µg L⁻¹, respectivamente (FUNARI et al., 1998; JAYNES et al., 2001), enfatizando sua elevada persistência e seu potencial de contaminação de corpos d'água (SÁNCHEZ-CAMAZANO; LORENZO; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2005).

A frequente detecção destes herbicidas em águas (LAMOREE et al., 2002; LAPWORTH; GOODDY, 2006) tem aumentado a preocupação sobre o risco de contaminações de reservatórios subterrâneos, especialmente aqueles situadas sob regiões de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil. O aquífero Guarani é considerado o maior manancial de

água doce subterrânea transfronteiriço do mundo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2013). No estado de São Paulo, estão 17.376 Km² de sua área de recarga (GOMES et al., 2006). Por isso, a previsão do comportamento destes pesticidas pode viabilizar a introdução de práticas agrícolas que levem à preservação ambiental e, por consequência, da saúde humana.

A sorção é considerada o processo chave para a previsão da degradação, eficiência agronômica e mobilidade de moléculas de pesticidas aplicados ao solo (SELLERS; HICKMAN, 2001; SØRENSEN et al., 2006; LOURENCETTI; MARCHI; RIBEIRO, 2012). O coeficiente de sorção (K_d) é o parâmetro que permite prever o potencial de transporte de pesticidas agrícolas (WEBER; WILKERSON; REINHARDT, 2004; CABRERA et al., 2010; LEAL et al., 2012). Por sua vez, o processo de dessorção indica a liberação de moléculas inicialmente sorvidas para a solução do solo (REGITANO; KOSKINEN, 2008). Desta forma, elas estariam disponíveis para serem absorvidas pelas plantas ou transportadas para fora do perfil do solo. Apesar de muitos trabalhos relatarem a influência da CTC, teor de argila (WANG; KELLER, 2009; LIU et al., 2010) e carbono orgânico do solo (BURNS et al., 2008; CABRERA et al., 2010) na sorção do alachlor e diuron, são escassos os estudos em solos altamente intemperizados. Por isso, o entendimento dos atributos destes solos que influenciam a sorção de pesticidas pode levar ao uso agronômico mais eficiente dos mesmos, evitando a contaminação dos recursos hídricos em ambientes tropicais.

O estudo do comportamento de herbicidas em solos cultivados com cana-de-açúcar é extremamente limitado no Brasil. Não existem dados sobre a sorção de herbicidas no novo sistema de colheita da cana (com a palha) em contraste com a queima da palha. Estas lacunas dificultam as previsões de risco ao homem e ao meio ambiente e prejudicam recomendações de doses mais seguras no campo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção do alachlor e diuron (¹⁴C) em solos típicos da canavieira Paulista e em áreas paralelas com e sem queima da palhada por diferentes períodos (1; 3; 5; 6; 8 e 14 anos), totalizando mais de cinquenta amostras de solo.

Tabela1 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas alachlor e diuron

Propriedades	Alachlor	Diuron
Fórmula estrutural
Fórmula molecular	$C_{14}H_{10}ClNO_2$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Grupo químico	Cloroacetamidas-K3	Uréias substituídas-C2
Peso molecular	269,8	233,1
Solubilidade em água	200 mg L ⁻¹ (20°C)	42 mg L ⁻¹ (25°C)
Log K_{ow}	3,09	2,85
Pressão de vapor	$2,9 \cdot 10^{-3}$ Pa (25°C)	$1,1 \cdot 10^{-6}$ Pa (25°C)
p K_a	Não ionizável	Não ionizável
K_{oc}	122	400

Adaptado de Roberts (1998); Rodrigues e Almeida (2011)

3.2 Material e métodos

3.2.1 Solos

Os solos utilizados (todos Latossolos) foram coletados em regiões tradicionais no cultivo de cana-de-açúcar (10-50 anos) do estado de São Paulo (Novo Horizonte, Assis, Tarumã, Florínea, Mineiros do Tietê, Luíz Antônio, Pradópolis, Iracemápolis, São Miguel e Santa Rita do Passa Quatro). As coletas foram realizadas em duas etapas. Na primeira, trinta e duas amostras de solo foram coletadas na camada superficial do solo (0-10 e 10-20 ou 0-20 cm), para determinação dos coeficientes de sorção (K_d) e correlação dos mesmos com os atributos dos solos (Tabela 2). Na segunda etapa, onde o objetivo foi a comparação entre os dois sistemas de colheita, as coletas foram realizadas em áreas paralelas (com e sem queima da palha). Estas áreas eram próximas entre si e similares quanto a textura e as práticas de manejo (adubação e correção do solo), que não a colheita (Tabela 3). Estas áreas (doze no total: seis sem queima e seis com queima) passaram a ser cultivadas sem a queima da palha há um, três, cinco, seis, oito e catorze anos. Desta forma, foi possível observar se a manutenção da palha em superfície alterou os teores de carbono do solo, e se este fato estaria relacionado às variações nos coeficientes de sorção dos herbicidas estudados.

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, potássio e o magnésio 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 avaliada pelo método solução-tampão (pH-SMP) e a concentração de carbono orgânico total do solo foi determinada por combustão a seco em autoanalisador elementar. A CTC (capacidade de troca de cátions) foi obtida por cálculo ($\sum \text{Ca}^{+2}$, Mg^{+2} , K^+ e H+Al). A determinação dos óxidos mal cristalizados ('amorfos') de Ferro (Fe) e Alumínio (Al) foi realizada utilizando solução ácida de oxalato de amônio e os óxidos de Fe e Al 'livres' ou cristalinos utilizando solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), como descrito por Camargo et al. (1986).

3.2.2 Isotermas de sorção e dessorção: quatro amostras de solos pré-selecionados

Todos os experimentos foram conduzidos de acordo com OECD (2000). Padrões analíticos (pureza > 98%) e radiomarcados (¹⁴C-marcação uniforme do anel e pureza > 98%) dos herbicidas alachlor (atividade específica = 3,70 MBq mg⁻¹) e diuron (atividade específica = 2,43 MBq mg⁻¹) foram utilizados. Estudos de isotermas de sorção e dessorção foram realizados em quatro solos com atributos físicos e químicos contrastantes para avaliar a faixa de linearidade e a histerese entre esses processos. Primeiramente, pré-testes foram realizados para estabelecer a relação solo:solução e o tempo de agitação necessário para atingir equilíbrio. Posteriormente, amostras de 5 g de solo secas ao ar foram acondicionadas em tubos de centrífuga (Teflon, 50 mL) e tratadas com alíquotas de 10 mL das soluções de herbicidas nas concentrações de 0,7; 1,4; 2,8; 5,4 e 10,8 mg L⁻¹ para o alachlor e de 0,6; 1,3; 2,6; 5,2 e 10,4 mg L⁻¹ para o diuron, preparadas em CaCl_2 0,005 mol L⁻¹. A concentração radioativa das soluções foi de ~150 Bq mL⁻¹.

Os tubos de centrífuga contendo as suspensões de solo foram agitados mecanicamente (160 rpm, 25 ± 2,0 °C) por 24 horas. Posteriormente, eles foram centrifugados (830g, 15 minutos). Alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram analisadas por espectrometria de cintilação líquida (ECL). A concentração do herbicida na solução foi calculada considerando a sua atividade específica. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 2 - Atributos químicos e físicos dos solos coletados em áreas de cana-de-açúcar em São Paulo, Brasil

Solo	Camada cm	pH	CTC mmol _c dm ⁻³	C	Areia	Silte	Argila	Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	
								DCB	Ox	DCB	Ox
-----g kg ⁻¹ -----											
Experimento de sorção-dessorção											
LV-1	0-20	5,3	142	19	85	289	626	155,3	4,3	16,9	3,7
LV-2		5,2	130	18	50	192	758	180,4	5,5	15,3	4,4
LV-3		4,7	70	10	745	17	238	24,7	1,0	9,9	1,4
LV-4		5,6	73	8	707	31	263	27,5	1,5	4,7	1,2
Sorção em solos típicos de áreas cultivadas com cana-de-açúcar											
BR1	0-20	5,5	125	22	143	177	680	166,7	4,7	18,7	5,6
BR2		5,2	111	18	135	143	722	168,4	5,1	13,6	4,1
BR3		5,4	109	16	285	150	565	119,3	2,9	15,8	2,6
BR4		5,5	133	25	173	181	646	162,7	5,0	15,8	4,5
BR5		4,6	59	10	796	28	176	14,8	1,2	4,8	1,1
BR6		6,2	79	12	654	45	301	32,7	1,6	10,6	1,9
BR7		4,8	61	10	506	68	426	12,5	1,1	3,2	0,7
BR8		6,5	90	10	683	16	301	26,4	1,4	9,3	1,4
BR9		5,5	110	13	546	66	388	121,6	3,1	9,9	2,9
BR10		4,9	67	9	758	29	213	3,1	0,9	10,0	1,1
BR11		4,9	110	17	266	94	640	103,9	2,7	10,6	2,8
BR12		5,2	103	14	447	77	476	73,8	4,2	7,4	2,7
BR13		5,7	84	7	593	93	314	7,2	1,0	4,6	0,4
BR14		5,2	57	10	758	41	201	9,9	1,4	4,3	0,6
BR15		4,9	62	10	472	112	416	63,6	1,1	10,3	2,3
BR16		5,4	60	7	765	34	201	9,1	0,8	3,7	0,4
BR17	0-10	5,4	95	18	630	40	330	38,3	1,8	9,0	2,4
BR18	10-20	5,3	94	16	610	30	360	37,2	1,5	9,0	2,2
BR19	0-10	5,6	190	26	410	220	370	53,0	4,2	11,5	4,9
BR20	10-20	5,4	166	22	420	190	390	52,7	3,9	10,5	4,8
BR21	0-10	5,9	73	11	757	18	225	13,7	1,0	3,7	1,6
BR22	10-20	5,1	47	10	748	27	225	12,8	0,7	3,6	1,7
BR23	0-10	4,8	56	10	752	22	226	12,9	1,0	3,7	1,5
BR24	10-20	4,9	48	10	738	36	226	10,3	1,1	3,8	1,4
BR25	0-10	4,9	109	16	192	123	685	131,3	4,1	19,5	4,1
BR26	10-20	5,0	102	15	196	120	684	125,6	4,4	18,8	4,4
BR27	0-10	5,0	105	22	208	115	677	135,3	3,1	19,6	8,5
BR28	10-20	4,9	101	19	203	181	616	141,0	3,1	18,1	7,3

Tabela 3 - Atributos químicos e físicos dos solos coletados em áreas paralelas de cana-de-açúcar em São Paulo, Brasil

Sistema de Colheita	Camada cm		pH	CTC mmol _c dm ⁻³	C	Areia	Silte	Argila	Fe ₂ O ₃ DCB Ox	Al ₂ O ₃ DCB Ox		
-----g kg ⁻¹ -----												
SQ	0-10	1 ano	5,4	218	26	380	230	390	102,7	4,4	13,1	5,4
CQ			5,4	84	15	180	160	660	121,6	8,0	12,5	6,4
SQ	10-20		5,2	195	21	380	220	400	109,9	6,1	13,3	6,2
CQ			5,5	82	14	190	120	690	134,7	8,4	12,2	8,1
SQ	0-10	3 anos	5,1	123	22	440	160	400	87,8	4,8	9,4	4,6
CQ			4,5	61	16	440	130	430	97,3	3,9	9,0	5,2
SQ	10-20		4,4	59	21	430	150	420	74,9	3,9	7,8	5,3
CQ			5,2	85	14	460	90	450	87,6	4,6	9,3	4,6
SQ	0-10	5 anos	5,6	58	10	761	25	214	11,6	0,8	4,1	0,6
CQ			6,4	59	7	768	30	202	11,9	0,7	3,8	0,5
SQ	0-10	6 anos	5,1	84	20	98	218	684	117,6	4,9	20,5	5,6
CQ			5,0	79	14	62	244	694	105,6	2,7	16,6	6,9
SQ	10-20		4,9	81	16	91	260	649	119,9	4,9	21,3	5,8
CQ			4,8	76	13	52	263	685	114,8	3,0	22,5	4,5
SQ	0-20	8 anos	5,0	78	18	511	98	391	102,5	3,0	24,1	4,5
CQ			5,3	77	14	527	97	376	88,3	3,0	23,2	5,7
SQ	0-10	14 anos	4,0	108	28	215	154	631	150,9	4,6	14,3	11,0
CQ			4,0	82	22	222	105	673	139,3	3,4	13,1	9,4
SQ	10-20		4,0	87	22	202	143	655	134,9	5,1	12,7	9,3
CQ			4,1	76	20	216	153	631	117,2	5,3	10,5	10,1

SQ = solo sob sistema de colheita sem queima da palha e CQ = com queima da palha. Classes de solo: 1; 3; 8 anos Latossolo Vermelho, 5 anos Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, 6 e 14 anos Latossolo Vermelho

As quantidades de herbicidas sorvidas aos solos (C_s , mg kg⁻¹) foram calculadas pela diferença entre as suas concentrações iniciais (C_i , mg L⁻¹) e as obtidas nas soluções em equilíbrio (C_e , mg L⁻¹), levando em consideração a relação solo:solução. O coeficiente de sorção (K_f) foi calculado de acordo com o modelo de Freundlich: $C_s = K_f C_e^N$, em que: S refere-se à concentração de pesticida sorvida ao solo, C_e refere-se à concentração em solução após atingir o equilíbrio e N refere-se ao coeficiente exponencial do modelo.

Após a etapa de sorção, foram realizados quatro ciclos (24 h cada) de dessorção em duas das cinco concentrações utilizadas (1,4 e 10,8 para o alachlor e 1,3 e 10,6 mg L⁻¹ para o diuron). Aliquotas de quatro mL do sobrenadante remanescente do estudo de sorção foram descartadas, repondo-se com cinco mL de solução de CaCl₂ 0,005 L⁻¹ a cada tubo de centrifuga. Posteriormente, os tubos foram agitados e centrifugados, nas mesmas condições anteriores, e alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram retiradas para determinar as concentrações de herbicidas dessorvidas para a solução do solo (C_e^{des}), por ECL. Os

potenciais de dessorção dos herbicidas foram calculados pelo modelo de Freundlich, conforme descrito anteriormente. As porcentagens dessorvidas foram calculadas conforme: $D\% = (D/S) \times 100$, em que D refere-se à quantidade do herbicida dessorvido em relação a sua quantidade inicialmente sorvida (S). O índice de ‘histerese’, que reflete a resistência da molécula de pesticida ao processo de dessorção, foi calculado pela equação: $H = N_S/N_D$, em que N_S e N_D referem-se aos coeficientes exponenciais do modelo de Freundlich para os processos de sorção e dessorção, respectivamente.

3.2.3 Experimentos de sorção em concentração única

Após o estudo anterior, as concentrações de 1,4 e 1,3 mg L⁻¹ para o alachlor e o diuron foram selecionadas para o experimento de sorção com todos as amostras de solos coletadas: 32 amostras foram usadas para traçar o panorama geral do comportamento sortivo dos herbicidas em solos canavieiros (Tabela 2) e 20 amostras (seis áreas paralelas, Tabela 3) foram usadas para comparar o efeito do sistema de colheita (Tabela 3). Novamente, a concentração radioativa das soluções foi de ~ 150 Bq mL⁻¹. Estas concentrações foram selecionadas por representarem as doses utilizadas a campo (3,3 e 3,2 kg ha⁻¹ i.a para alachlor e diuron, respectivamente, considerando a profundidade = 10 cm, densidade do solo = 1,2 g cm⁻³ e relação solo: solução = 1:2) e por estarem dentro da faixa linear nas isotermas, permitindo comparações entre os coeficientes de distribuição (K_d) que foram determinados pela equação $K_d = C_s/C_e$ (L kg⁻¹). O coeficiente de sorção normalizado (K_{oc}) para o teor de carbono orgânico do solo (CO) foi calculado pela expressão $K_{oc} = K_d \cdot 100/\%CO$. Os valores de K_d obtidos nas áreas com e sem queima da palha foram submetidos a análise de variância e quando pertinente comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Além disso, correlações foram traçadas ($p < 0,05$) entre os atributos do solo e o K_d de cada molécula.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Sorção e dessorção em solos pré-selecionados

O modelo de Freundlich foi adequado para descrever o comportamento sortivo do alachlor e diuron em todos os solos testados ($R^2 \geq 0,99$, Tabela 4). No estudo de sorção, os valores de K_f variaram de 1,2 a 3,7 para o alachlor e de 4,6 a 13,8 para o diuron (Tabela 4) e foram compatíveis com os valores obtidos em trabalhos anteriores (LOCKE; GASTON; ZABLOTOWICZ, 1996; WEBER; WILKERSON; REINHARDT, 2004; INOUE et al., 2006; AHANGAR et al., 2008; DAL BOSCO et al., 2012). Os maiores valores de K_f do diuron

podem ser explicados, pelo menos em parte, pela sua menor solubilidade em água em relação ao alachlor (Tabela 1), o que favorece sua sorção por partição hidrofóbica.

Tabela 4 - Parâmetros de sorção da equação de Freundlich para os herbicidas alachlor e diuron

Solo	Sorção				Dessorção									
					Concentração II					Concentração V				
	K _f	N	R ²	S ^{''}	K _f	N	R ²	H	D ^{'''}	K _f	N	R ²	H	D ^{'''}
Alachlor														
LV-1	3,2	0,80	0,99	56,3	2,4	0,29	0,99	2,8	30,4	7,5	0,30	0,99	2,7	37,2
LV-2	3,7	0,81	0,99	63,4	2,5	0,28	0,98	2,9	27,4	8,0	0,31	0,99	2,6	35,3
LV-3	1,2	0,84	0,99	33,0	1,2	0,37	0,98	2,3	46,6	2,9	0,40	0,99	2,1	52,6
LV-4	1,3	0,85	0,99	37,8	1,2	0,36	0,99	2,4	45,0	3,4	0,38	0,99	2,2	50,7
Diuron														
LV-1	13,7	0,70	0,99	88,9	3,5	0,071	0,99	9,9	6,4	18,1	0,153	0,99	4,6	14,5
LV-2	13,8	0,72	0,99	90,2	3,3	0,087	0,90	8,3	6,6	17,0	0,151	0,99	4,8	13,7
LV-3	4,6	0,70	0,99	68,7	2,9	0,249	0,99	2,8	22,5	8,0	0,299	0,99	2,3	34,0
LV-4	5,9	0,69	0,99	76,5	3,0	0,185	0,98	3,7	16,2	9,6	0,264	0,99	2,6	28,7

Concentração II = 1,4 e 1,3 mg L⁻¹ e concentração V = 10,8 e 10,6 mg L⁻¹ para os herbicidas alachlor e diuron, respectivamente. S^{''} % porcentagem sorvida em relação ao aplicado. D^{'''} porcentagem dessorvida em relação à quantidade inicialmente sorvida (S^{''}). H = histerese, N = coeficiente exponencial do modelo de Freundlich

Os valores dos coeficientes exponenciais das isotermas de sorção (N_S) variaram de 0,80 a 0,85 para o alachlor e de 0,69 a 0,72 para o diuron (Tabela 4), o que indica não linearidade para as concentrações adotadas (N < 1) e que a sorção diminui à medida que a concentração aumenta, sugerindo saturação e/ou redução no acesso aos sítios de sorção pelos herbicidas (CABRERA et al., 2010). Valores similares foram encontrados em outros estudos para o alachlor (CLAY; KOSKINEN; CARLSON, 1991; YEN; KOSKINEN; SCHWEIZER, 1994; LOCKE; GASTON; ZABLOTOWICZ, 1996) e o diuron (GROVER, 1975; INOUE et al., 2006; LOURENCETTI; MARCHI; RIBEIRO, 2012).

As isotermas de dessorção apresentam bom ajuste ao modelo de Freundlich (R² ≥ 0,90) (Tabela 4). Houve histerese para ambos os herbicidas (N_S > N_D) nos quatro solos estudados (Tabela 4). A irreversibilidade do processo de sorção, ou seja, o coeficiente de histerese (H) aumentou com o aumento do teor de carbono, argila e CTC dos solos (Tabelas 2 e 4); ou seja, foi maior nos solos com maior potencial de sorção (LV-1 e LV-2). Por outro lado, os solos com menor capacidade tampão (LV-3 e LV-4) apresentaram os menores valores de H. Em outras palavras, a dessorção correlacionou-se inversamente à sorção, o que está de

acordo com resultados obtidos para o glifosato e a trifluralina (MAMY; BARRIUSO, 2007), sendo que os percentuais dessorvidos variaram de 27 a 53% e de 6 a 34% das quantidades de alachlor e diuron sorvidas, respectivamente (Tabela 4). Os maiores valores de H para o diuron nos solos LV-1 e LV-2, em ambas as concentrações, sugerem à formação de frações mais resistentes e/ou que interagem mais especificamente com as partículas do solo, podendo favorecer a formação de resíduos ligados.

Os mecanismos envolvidos para a existência de histerese estariam relacionados à degradação da molécula, à ligação irreversível a sítios específicos de sorção (a matéria orgânica, sais minerais e óxidos metálicos), à difusão do herbicida para os microporos do solo e ao aprisionamento físico das moléculas sorvidas (WEBER Jr.; HUANG; YU, 1998; MAMY; BARRIUSO, 2007), sendo que muito desses processos são influenciados pelo tempo de residência da molécula no solo (“aging”) (REGITANO; KOSKINEN, 2008). Portanto, a histerese pode influenciar a mobilidade inicialmente prevista pelos coeficientes de sorção e, conseqüentemente, a sua disponibilidade para o controle de plantas daninhas. Desta forma, valores de K_d obtidos com base no processo de dessorção e considerando o tempo de residência da molécula no solo devem ser incorporados aos modelos de transporte de pesticidas para que a sua mobilidade não seja superestimada (REGITANO; KOSKINEN, 2008; WALDNER et al., 2012).

3.3.2 Panorama geral: Estudo de sorção em 32 amostras de solo

Os coeficientes de sorção (K_d) do alachlor variaram de 1,0 a 7,0 L kg⁻¹ (média = 2,6 L kg⁻¹) (Tabela 5). Isto corresponde à sorção de ~33 a 77% do herbicida aplicado (Tabela 5), demonstrando o alto potencial de lixiviação desta molécula. Em contraste, o diuron apresentou maior potencial de sorção em todos os solos estudados (K_d variou de 6,2 a 116,3 L kg⁻¹, média = 28,8 L kg⁻¹), com a sorção de ~75 a 98% da quantidade inicialmente aplicada (Tabela 5). Os valores médios de K_{oc} para o alachlor e diuron foram de 174,0 e 1789,0 L kg⁻¹, respectivamente (Tabela 5). No entanto, foi verificada ampla variação nestes valores (111,0 a 280,0 e 640,0 a 4652,0 L kg⁻¹ para o alachlor e diuron, respectivamente), inclusive para amostras com teores semelhantes de carbono orgânico (Tabela 2 e Tabela 5), sugerindo que outros atributos além do carbono do solo foram relevantes para sorção destas moléculas. De fato, isto foi verificado pelo estudo de correlação para outros atributos do solo como os teores de argila, óxidos e CTC. Para ambos os compostos, estes valores estão dentro das faixas normalmente relatadas na literatura (OLIVEIRA Jr. et al., 2001; DORADO et al., 2005;

INOUE et al., 2006; LENNARTZ; LOUCHART, 2007; LIU et al., 2010; ARAUJO et al., 2012; MARTIN et al., 2012).

Tabela 5 - Coeficientes de sorção (K_d , $L\ kg^{-1}$) para alachlor e diuron em 32 amostras de solos típicos da canavieira brasileira

Solo	Alachlor			Diuron		
	K_d	K_{oc}	S	K_d	K_{oc}	S
	$L\ kg^{-1}$		% sorvido	$L\ kg^{-1}$		% Sorvido
LV-1	3,6	189,5	60,4	26,3	1384,2	91,3
LV-2	4,2	233,3	66,8	27,1	1505,6	92,8
LV-3	1,2	120,0	35,2	6,4	640,0	74,8
LV-4	1,3	162,5	40,0	9,0	1125,0	81,6
BR1	6,0	272,7	74,2	96,5	4386,4	97,9
BR2	3,5	194,4	62,4	33,4	1855,6	94,1
BR3	2,3	143,8	49,7	20,6	1287,5	89,7
BR4	7,0	280,0	77,0	116,3	4652,0	98,2
BR5	1,9	190,0	48,7	21,0	2100,0	91,2
BR6	1,9	158,3	48,8	21,0	1750,0	91,1
BR7	2,1	210,0	51,5	27,3	2730,0	93,1
BR8	1,4	140,0	41,3	8,8	880,0	81,3
BR9	2,5	192,3	53,8	24,3	1869,2	92,0
BR10	1,0	111,1	33,4	6,2	688,9	75,0
BR11	3,5	205,9	61,7	43,0	2529,4	95,2
BR12	2,6	185,7	53,9	29,2	2085,7	93,0
BR13	1,8	257,1	47,5	20,9	2985,7	91,2
BR14	1,4	140,0	41,2	8,1	810,0	79,6
BR15	1,3	130,0	38,2	8,2	820,0	78,9
BR16	1,2	171,4	38,5	6,3	900,0	75,7
BR17	3,0	166,7	58,4	32,1	1783,3	93,8
BR18	2,5	156,3	55,4	28,8	1800,0	93,4
BR19	4,2	161,5	66,9	68,3	2626,9	97,0
BR20	3,4	154,5	62,3	70,5	3204,5	97,1
BR21	1,7	154,5	45,5	7,5	681,8	78,8
BR22	1,2	120,0	36,8	7,7	770,0	79,1
BR23	1,4	140,0	41,3	10,1	1010,0	83,3
BR24	1,4	140,0	40,4	9,4	940,0	81,6
BR25	3,3	206,3	60,8	45,7	2856,3	95,5
BR26	2,8	186,7	57,3	36,5	2433,3	94,5
BR27	3,2	145,5	59,8	22,3	1013,6	91,3
BR28	2,7	142,1	56,1	21,6	1136,8	91,0
Média	2,6	174,0	52,0	28,8	1789,0	88,6

Coeficiente de sorção $K_d = C_s/C_e$ ($L\ kg^{-1}$) nas concentrações de 1,4 (alachlor) e 1,3 (diuron) $mg\ L^{-1}$

Os valores de K_d correlacionaram positivamente com os teores de carbono orgânico dos solos ($r = 0,87$ e $0,79$ para o alachlor e o diuron, respectivamente, Figura 1). Isto ratifica a preferência destas moléculas pelos sítios hidrofóbicos da matéria orgânica, o que é favorecido pela baixa solubilidade destes compostos em água (Tabela 1). Herbicidas do grupo cloroacetamida, como o alachlor, podem ser sorvidos à matéria orgânica do solo através de diferentes mecanismos: (i) transferência de carga (π), (ii) forças de van der Waals entre o núcleo aromático do herbicida e os anéis aromáticos da superfície da matéria orgânica, (iii)

ligações de hidrogênio entre oxigênio carbonilo do grupo amida do herbicida e o H de grupos carboxílicos e hidroxilas da superfície da matéria orgânica. Para os herbicidas do grupo das uréias substituídas, como o diuron, a sorção pode ocorrer por ligações de hidrogênio no oxigênio (carbonilo) ou no hidrogênio do grupo amida do herbicida (MUSTAFA; GAMAR, 1972; TORRENTS; JAYASUNDERA; SCHMIDT, 1997; DORADO et al., 2005; DAL BOSCO et al., 2012).

Os valores de K_d também apresentaram correlação satisfatória com os valores de CTC dos solos ($r = 0,76$ e $0,71$ para o alachlor e o diuron, respectivamente, Figura 1), reforçando a hipótese de que as pontes de íons (cátions) podem atuar como mecanismo de ligação destas moléculas aos constituintes do solo. Weber e Peter (1982) propuseram que a sorção do alachlor poderia ocorrer pela coordenação dos átomos de oxigênio (do grupo carbonila) com os átomos de cálcio presentes na superfície da argila (argilas 1:1) ou na sua intercamada (argilas 2:1). Por outro lado, esta correlação ($K_d \times CTC$) pode resultar do efeito direto da matéria orgânica no aumento da CTC do solo, uma vez que esses atributos do solo estão correlacionados entre si ($r = 0,87$, $p < 0,05$).

Figura 1 - Coeficientes de correlação entre alguns atributos do solo e os valores dos coeficientes de sorção (K_d) para o alachlor e o diuron em 32 amostras de solos típicos da canavieira Paulista

As correlações obtidas entre o teor de argila e o valor de K_d ($r = 0,73$ e $0,53$ para o alachlor e o diuron, respectivamente, Figura 1) foram menores que as apresentadas pelo teor de carbono orgânico e CTC. No entanto, a fração argila também contribui com parte da CTC do solo, o que se confirma pela correlação entre CTC e teor de argila ($r = 0,61$, $p < 0,05$). Cerri et al. (2011) encontraram acúmulo de carbono de $0,73$ e $2,04 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (0-30 cm) em solos arenosos e argilosos de áreas com cana-de-açúcar, respectivamente, mostrando que a granulometria influencia o acúmulo de carbono no solo, o que altera a sorção de pesticidas. De fato, houve boa correlação entre o carbono acumulado no solo e o seu teor de argila ($r =$

0,70, $p < 0,05$). Weber, Wilkerson e Reinhardt (2004) encontraram, através de correlações múltiplas, relação positiva entre os valores de K_d e os teores de carbono orgânico e argila para o alachlor ($r = 0,65$) e diuron ($r = 0,75$). Não houve correlação entre os valores de pH e K_d ($r = 0,03$ e $0,08$ para o alachlor e o diuron, respectivamente), o que seria esperado devido ao caráter não iônico dessas moléculas (SHENG et al., 2005; MARTIN et al., 2012).

Apesar do grande número de relatos sobre a sorção de herbicidas em minerais de argila 2:1, como as montmorilonitas (MAQUEDA et al., 2013), são escassos estudos da influência de óxidos de ferro e alumínio na sorção de moléculas orgânicas. No entanto, os óxidos podem estar relacionados à intensidade do processo sortivo, uma vez que os óxidos de ferro livres (extraídos por DCB) apresentaram correlação positiva com os valores de K_d ($r = 0,75$ e $0,53$ para o alachlor e o diuron, respectivamente, Figura 2). Para as formas de ferro consideradas amorfas (extraídas em oxalato, Figura 2) os valores foram de $r = ns$ (alachlor) e $r = 0,7$ (diuron). Os óxidos de alumínio livres e amorfos correlacionaram melhor com a sorção do alachlor ($r = 0,66$ e $r = 0,65$, respectivamente) do que com a do diuron ($r = 0,52$ e $r = 0,49$, respectivamente, Figura 2). Em solos altamente intemperizados, como os Latossolos, os óxidos de ferro e alumínio são responsáveis por parte significativa dos minerais da fração argila. Estes minerais são caracterizados por apresentarem cargas dependentes do pH do solo, com predomínio de cargas positivas nos valores de pH das amostras analisadas neste estudo, que variaram de 4,7 a 6,5 (Tabela 2), cujo ponto de carga zero é de $\sim 8,0$ (ARAUJO et al., 2012). Dessa forma, as cargas positivas exibidas pelos óxidos poderiam interagir com grupos reativos da estrutura destes herbicidas, como as carbonilas, que apresentam algum nível de polaridade (WEBER; PETER, 1982; OLIVEIRA Jr.; REGITANO, 2009; LIU et al., 2013).

A influência do carbono, CTC e do teor de argila do solo na sorção do alachlor e diuron são amplamente documentadas e concordam com os resultados obtidos neste estudo. Entretanto não só o teor, mas a natureza da matéria orgânica e da fração argila pode modificar a intensidade de sorção destes herbicidas (DING et al., 2002; ARAUJO et al., 2012). Diante disso, avaliações utilizando poucas amostras (usualmente em torno de cinco) podem não fornecer dados representativos de determinado cenário agrícola. Desta forma, o grande número de amostras deste estudo (32) fornece informações confiáveis e mais realistas sobre o potencial de mobilidade do alachlor e diuron em solos de regiões canavieiras, de São Paulo. Apesar da baixa mobilidade apresentada pelo diuron (sorção $> 75\%$), os riscos de perdas de herbicidas pelo processo de erosão do solo não podem ser descartados, principalmente em locais com maior declividade e que não utilizam cobertura do solo. Para o alachlor os cuidados devem ser maiores com o processo de lixiviação. Nesta etapa não se buscou traçar

um estudo de correlação, em separado, das áreas com e daquelas sem queima da palha e os atributos do solo avaliados. Isto se deve a outros fatores ligados ao manejo do solo (como aplicação de torta de filtro, cinzas de caldeira, fertilizantes organominerais etc) que poderiam alterar o efeito causado pela manutenção da palha na superfície do solo. Por isso, o estudo global de correlação (32 amostras x atributos do solo) foi mais adequado.

Figura 2 - Coeficientes de correlação entre os teores de óxidos de ferro e alumínio (DCB e oxalato) e os coeficientes de sorção (K_d) para o alachlor e o diuron em 32 amostras de solos típicos da canavieira Paulista. ns = não significativo

3.3.3 Sorção em áreas paralelas (com e sem queima da palha)

De modo geral, as áreas cultivadas sem a queima da palha apresentaram maiores teores de carbono orgânico e maiores valores de K_d (Tabelas 3 e 6). Nas áreas com 1; 3; 5 e 6 anos, na camada de 0 a 10 cm, foram observadas diferenças ($p < 0,05$) nos coeficientes de sorção para as duas moléculas utilizadas (Tabela 6). Nesta profundidade, o K_d do alachlor variou de 1,0 a 1,8 L kg⁻¹ (~34 a 46% da quantidade aplicada) nas áreas com queima (CQ) e de 1,3 a 3,2 L kg⁻¹ (~39 a 60%) nas áreas sem queima (SQ). Para o diuron, estas diferenças foram mais amplas e variaram de 5,9 a 19,2 L kg⁻¹ (~74 a 90%) (CQ) e de 7,5 a 52,1 L kg⁻¹ (~79 a 96%) nas áreas CQ e SQ, respectivamente (Tabela 6). Na profundidade de 10 a 20 cm, nas áreas com 1; 3; 5 e 6 anos, também foram observados os maiores valores de K_d nas áreas SQ ($p < 0,05$). Na área de 8 anos (0 a 20 cm), os valores de K_d seguiram a mesma tendência observada para a profundidade de 0 a 10 cm das áreas anteriores (Tabela 6). Na área de 14 anos houve comportamento atípico. Tanto para o alachlor como para o diuron não foram verificadas diferenças ($p < 0,05$) entre as áreas CQ e SQ na camada de 0 a 10 cm (Tabela 6), fato que ocorreu na profundidade 10-20 cm. Os valores médios do K_{oc} do alachlor foram de 123,0 (SQ) e 108,35 (CQ) e do diuron de 954,75 (CQ) e 1555,5 L kg⁻¹ (SQ) (Tabela 6).

Tabela 6 - Coeficientes de sorção (K_d e K_{oc} , $L\ kg^{-1}$) para alachlor e diuron em solos paralelos, com e sem queima da palha

Sistema de Colheita			K _d L kg ⁻¹	Alachlor			Diuron	
				K _{oc}	S %	K _d L kg ⁻¹	K _{oc}	S %
SQ	0-10	1 ano	2,4 ^a	92,3	53,7	29,6 ^a	1138,5	93,4
CQ			1,4 ^b	93,3	41,1	12,8 ^c	853,3	85,9
SQ	10-20		2,1 ^a	100,0	50,8	30,2 ^a	1438,1	93,5
CQ			1,6 ^b	114,3	43,5	15,6 ^b	1114,3	88,1
SQ	0-10	3 anos	2,4 ^b	109,1	53,8	50,7 ^b	2304,5	96,0
CQ			1,8 ^c	112,5	46,0	18,9 ^c	1181,3	90,1
SQ	10-20		4,5 ^a	214,3	68,0	66,7 ^a	3176,2	97,0
CQ			1,5 ^c	107,1	41,7	16,0 ^d	1142,9	88,5
SQ	0-10	5 anos	1,3 ^a	130,0	39,0	7,5 ^a	750,0	78,7
CQ			1,0 ^b	147,1	33,8	5,9 ^b	842,9	74,4
SQ	0-10	6 anos	3,2 ^a	160,0	60,1	52,1 ^a	2605,0	96,1
CQ			1,7 ^b	121,4	45,2	19,2 ^b	1371,4	90,1
SQ	10-20		1,8 ^b	112,5	46,8	21,7 ^b	1356,3	91,2
CQ			1,0 ^c	76,9	32,5	6,5 ^c	500,0	75,5
SQ	0-20	8 anos	3,0 ^a	166,7	53,3	29,0 ^a	1611,1	91,7
CQ			2,3 ^b	164,3	50,6	16,7 ^b	1192,9	88,0
SQ	0-10	14 anos	1,9 ^a	67,9	47,4	17,9 ^a	639,3	89,4
CQ			1,9 ^a	86,4	48,1	19,0 ^a	863,6	90,1
SQ	10-20		1,7 ^a	77,3	45,4	11,8 ^b	536,4	84,9
CQ			1,2 ^b	60,0	37,5	9,7 ^c	485,0	82,4
Valores médios								
				Alachlor			Diuron	
			K _d	K _{oc}	S%	K _d	K _{oc}	S%
Sem queima			2,4	123,0	~55	31,7	1555,5	~94
Com queima			1,5	108,3	~42	14,0	954,7	~87

Estudos realizados em áreas cultivadas com cana-de-açúcar no Brasil mostram incrementos nos teores de carbono do solo em áreas sem a queima da palha em relação aquelas com queima, principalmente na camada de 0-10 cm, com redução em profundidade (CANELLAS et al., 2003; RESENDE et al., 2006; PINHEIRO et al., 2010). Neste contexto, pesticidas que possuem sua sorção correlacionadas com o teor de carbono do solo, normalmente tem incrementados seus valores de K_d (ALLETTO et al., 2010). Resultados obtidos em regiões de clima temperado, considerando manejos conservacionistas, encontraram resultados semelhantes aos deste estudo. Para o alachlor, por exemplo, os valores de K_f foram de 6,0 e 3,6 $L\ kg^{-1}$ nos sistemas de plantios direto (PD) e convencional (PC) (0-5 cm), respectivamente. Entretanto, este efeito reduziu em profundidade, praticamente igualando na camada 15-20 cm ($K_f = 3,7$ e 4,0) (CLAY; KOSKINEN; CARLSON, 1991). Em

lavouras de soja, os valores de K_d foram de 5,4 e 3,5 para os sistemas de PD e PC, respectivamente (LOCKE, 1992), concordando com resultados obtidos para as culturas de trigo e ervilhaca (XUE; CHEN; SELIM, 1997), ambos estudos para o alachlor. Outros herbicidas, tais como a atrazina, o 2,4-D e o metolachlor, tiveram incrementos em sua sorção em sistemas conservacionistas de manejo do solo (NOVAK; WATTS; HUNT, 1996; DÜRING; HOSS; GATH, 2002; DING et al., 2002). Estes efeitos também são esperados para o diuron, mas a falta de pesquisas com esta molécula nestes sistemas de manejo do solo impossibilita tal comparação.

Considerando todas as amostras das áreas paralelas (vinte no total), os valores de K_d apresentaram baixa correlação com a textura, a CTC, os óxidos de ferro e alumínio ($r < 0,20$) e o carbono orgânico do solo ($r < 0,46$). No entanto, dentro de cada área estudada, houve melhor correlação para o teor de carbono (áreas de 1; 3; 5; 6 e 8 anos: $r > 0,70$ e $> 0,92$; área de 14 anos: $r = 0,66$ e $r = 0,53$ para o alachlor e diuron, respectivamente). Isto sugere influência e predomínio da qualidade do material orgânico sobre os outros atributos do solo, conforme demonstrado em pesquisas anteriores (DING et al., 2002; LIU et al., 2010). De fato, a ausência de relação entre o tempo de inserção no sistema sem queima da palha (1, 3, 5, 6, 8 e 14 anos) e os valores de K_d das duas moléculas (Tabela 3 e 6) reforçam esta hipótese. Além disso, nas áreas de cinco e catorze anos (0-10 cm) foram observados menores valores de K_{oc} nas áreas sem queima, contrapondo-se a média geral apresentada e as outras áreas avaliadas (Tabela 6). O acúmulo de carbono no solo é influenciado por fatores relacionados ao clima (temperatura e umidade), à quantidade de palha depositada em superfície (8 a 20 Mg ha⁻¹) e às características do solo como sua textura. De fato, o teor e o acúmulo de carbono orgânico nas áreas mais arenosas (5 e 8 anos) foi menor do que as demais áreas, concordando com resultados de Cerri et al. (2011).

Apesar da tendência de aumento nos valores de K_d na maioria das áreas sem queima da palha, o potencial de mobilidade de ambas as moléculas não foi alterado. O alachlor e o diuron apresentaram valores médios de $K_d = 2,4$ e $31,7$ para o sistema SQ e de $1,5$ e $14,0$ L kg⁻¹ para o sistema CQ, respectivamente (Tabela 6). Portanto, o potencial de lixiviação do alachlor permaneceu alto e o do diuron baixo ($K_d < 5$ L kg⁻¹ indica alto potencial de lixiviação) (Tabela 6). Entretanto, ao se realizar avaliações sobre sistemas de manejo conservacionistas, devem ser observadas suas vantagens ambientais como o acúmulo de carbono e consequente redução na emissão de gases do efeito estufa, a ciclagem de nutrientes e as melhorias nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo. A manutenção de resíduos

na superfície do solo também é eficaz no controle da erosão e do carreamento de herbicidas, reduzindo a contaminação de águas superficiais.

3.4 Conclusão

O alachlor apresentou alto e o diuron baixo potencial de mobilidade nos solos estudados, exceto em solos arenosos. Houve tendência de aumento no potencial de sorção de áreas sem queima da palha devido ao aumento no teor de carbono orgânico dos solos, mas isso não alterou o potencial de mobilidade dos herbicidas testados. Foi observada histerese diferencial para os herbicidas e amostras analisadas, o que deveria ser considerado nos modelos de avaliação de transporte e destino destes herbicidas no ambiente. Estes dados podem subsidiar prioridades em políticas de monitoramento e possibilitar a restrição de uso destes herbicidas em locais vulneráveis (solos de textura arenosa e com baixos teores de carbono orgânico e pouco profundos) e aquelas próximas ou situadas em áreas de recarga de aquíferos, como o Guarani.

Referências

- AHANGAR, A.G.; SMERNIK, R.J.; KOOKANA, R.S.; CHITTLEBOROUGH, D.J. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p.1153-1160, 2008.
- ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 367-400, 2010.
- ARAÚJO, I.C.L.; MELO, V.F.; ABATE, G.; DOLATTO, R.G. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p.1312-1317, 2012.
- BURNS, M.; CROSSAN, A.N.; KENNEDY, I.R.; ROSE, M.T. Sorption and desorption of endosulfan sulfate and diuron to composted cotton gin trash. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 5260-5265, 2008.
- CABRERA, D.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; ALBARRÁN, Á.; PEÑA, D. Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 157, p. 133-141, 2010.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

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 palhço e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 935-944, 2003.

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.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C.; CARLSON, P. Alachlor movement through intact soil columns taken from two tillage systems. **Weed Technology**, Champaign, v. 5, p. 485-489, 1991.

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.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/publica%C3%A7%C3%B5es-e-Relat%C3%B3rios/1Publica%C3%A7%C3%B5es/-Relat%C3%B3rios>>. Acesso em: 13 jan. 2013.

DAL BOSCO, T.C.; SAMPAIO, S.C.; COELHO, S.R.M.; COSMANN, N.J.; SMANHOTTO, A. Effects of the organic matter from swine wastewater on the adsorption and desorption of alachlor in soil. **Journal of Environmental Science and Health . Part B . Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, New York, v. 47, p. 485-494, 2012.

DING, G.W.; NOVAK, J.M.; HERBERT, S.; XING, B.S. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 897-904, 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.

DORES, E.; SPADOTTO, C.A.; WEBER, O.L.S.; CARBO, L.; VECCHIATO, A.B.; PINTO, A.A. Environmental behavior of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 197, p. 175-183, 2009.

DÜRING, R.A.; HOSS T.; GATH S. Depth distribution and bioavailability of pollutants in long-term differently tilled soils. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 66, p. 183-195, 2002.

FIELD, J.A.; REED, R.L.; SAWYER, T.E.; GRIFFITH, S.M.; WIGINGTON, P.J. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 171-179, 2003.

FUNARI, E.; BARBIERI, L.; BOTTONI, P.; CARLO, G.; FORTI, S.; GIULIANO, G.; MARINELLI, A.; SANTINI, C.; ZAVATTI, A. Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines and some of their metabolites in an experimental field. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, p. 1759-1773, 1998.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, p. 1021-1032, 2004.

GOMES, M.A.F.; FILIZOLA, H.F.; SPADOTTO, C.A.; PEREIRA, A.S. **Caracterização das áreas de afloramento do aquífero Guarani no Brasil**: base para uma proposta de gestão sustentável. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. 20 p. (Documentos, 52).

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 55, p. 127-135, 1975.

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.

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 of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1368-1376, 2001.

LAMOREE, M.H.; SWART, C.P.; van der HORST, A.; van HATTUM, B. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 970, p.183-190, 2002.

LAPWORTH, D.J.; GOODDY, D.C. Source and persistence of pesticides in a semiconfined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, Barking, v. 144, p. 1031-1044, 2006.

LEAL, R.M.P.; FIGUEIRA, R.F.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 432, p. 344-349, 2012.

LENNARTZ, B.; LOUCHART, X. Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 146, p. 180-187, 2007.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, p. 462-468, 2010.

LIU, Z.; HE, Y.; XU, J.; ZENG, F. How do amorphous sesquioxides affect and contribute to butachlor retention in soils? **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 13, p. 617-628, 2013.

LOCKE M.A. Sorption-desorption kinetics of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems, **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, p. 558-566, 1992.

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.

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

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.

MAQUEDA, C.; SANTOS, A.M. dos; MORILLO, E.; TORRES SÁNCHEZ, R.M.; PEREZ-SAYAGO, M.; UNDA BEYTIA, T. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 72, p. 175-183, 2013.

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.

MUSTAFA, M.A.; GAMAR, Y. Adsorption and desorption of diuron as a function of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, p. 561-564, 1972.

NOVAK, J.M.; WATTS D.W.; HUNT P.G. Long-term tillage effects on atrazine and fluometuron sorption in coastal plain soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 60, p. 165-173, 1996.

OLIVEIRA Jr., R.O.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 187-248.

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

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

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**, The Hague, v. 333, p. 71-80, 2010.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 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.

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**, The Hague, v. 281, p. 339-351, 2006.

ROBERTS, T.R. **Metabolic pathways of agrochemicals**. Part one: herbicides and plant growth regulators. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. 1472 p.

RODRIGUES, M.N; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: IAPAR, 2011. 697 p.

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 (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 223-230, 2013.

SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.; LORENZO, L.F.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 105, p. 11-24, 2005.

SCHULTZ, N.; LIMA, E.; PEREIRA, M.G.; ZONTA, E. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 811-820, 2010.

SELLERS, B.A.; HICKMAN, M.V. Effects of soil amendments on herbicide efficacy and leaching. **Weed Technology**, Champaign, v. 15, p. 686-696, 2001.

SHENG, G.Y.; YANG, Y.N.; HUANG, M.S.; YANG, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution**, Barking, v. 134, p. 457-463, 2005.

SOARES, L.H.B.; ALVES, B.J.R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M. **Mitigação das emissões de gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil**. Seropédica: EMBRAPA Agrobiologia, 2009. 14 p. (Circular Técnica, 27).

SØRENSEN, S.R.; SCHULTZ, A.; JACOBSEN, O.S.; AAMAND, J. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. **Environmental Pollution**, Barking, v. 141, p. 184-194, 2006.

TAVARES, O.C.H.; ZONTA, E.; LIMA, E. Crescimento e produtividade da cana planta cultivada sob diferentes sistemas de preparo do solo e de colheita. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 32, p. 61-68, 2010.

THURMAN, E.M.; BASTIAN, K.C.; MOLLHAGEN, T. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high Plains of West Texas. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 248, p. 189-200, 2000.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, p. 3320-3324, 1997.

TWORKOSKI, T.J.; WELKER, W.; VASS, G.D. Soil residues following repeat applications of diuron, simazine, and terbacil. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 191-196, 2000.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Folder institucional**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/publicacoes/sid/6537316/>>. Acesso: 15 abr. 2013.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E.N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br⁻, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. **Water Research**, New York, v. 46, p. 979-989, 2012.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E.N.; VASSILIOU, G.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 441, p. 41-48, 2012.

WALDNER, G.; FRIESL-HANL, W.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H. Differences in sorption behavior of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid on artificial soils as a function of soil pre-aging. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 12, p. 1292-1298, 2012.

WANG, P.; KELLER, A.A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, New York, v. 43, p. 1448-1456, 2009.

WEBER, J.B.; PETER, C.J. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor. **Weed Science**, Champaign, v. 30, p. 14-20, 1982.

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

WEBER Jr., W.J.; HUANG, W.; YU, H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 31, p. 149-165, 1998.

XUE, S.L.; CHEN, S.; SELIM, H.M. Modeling alachlor transport in saturated soils from no-till and conventional tillage systems. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 1300-1307, 1997.

YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; SCHWEIZER, E.E. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. **Weed Science**, Champaign, v. 42, n. 2, p. 233-240, 1994.