UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

NATALIA SALMAZO PEREIRA

Comportamento do ¹⁴C-propisochlor no solo e eficácia no controle de plantas daninhas em função da adição de palhada

Piracicaba 2020

NATALIA SALMAZO PEREIRA

Comportamento do ¹⁴C-propisochlor no solo e eficácia no controle de plantas daninhas em função da adição de palhada

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

Piracicaba 2020 AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Salmazo Pereira, Natalia

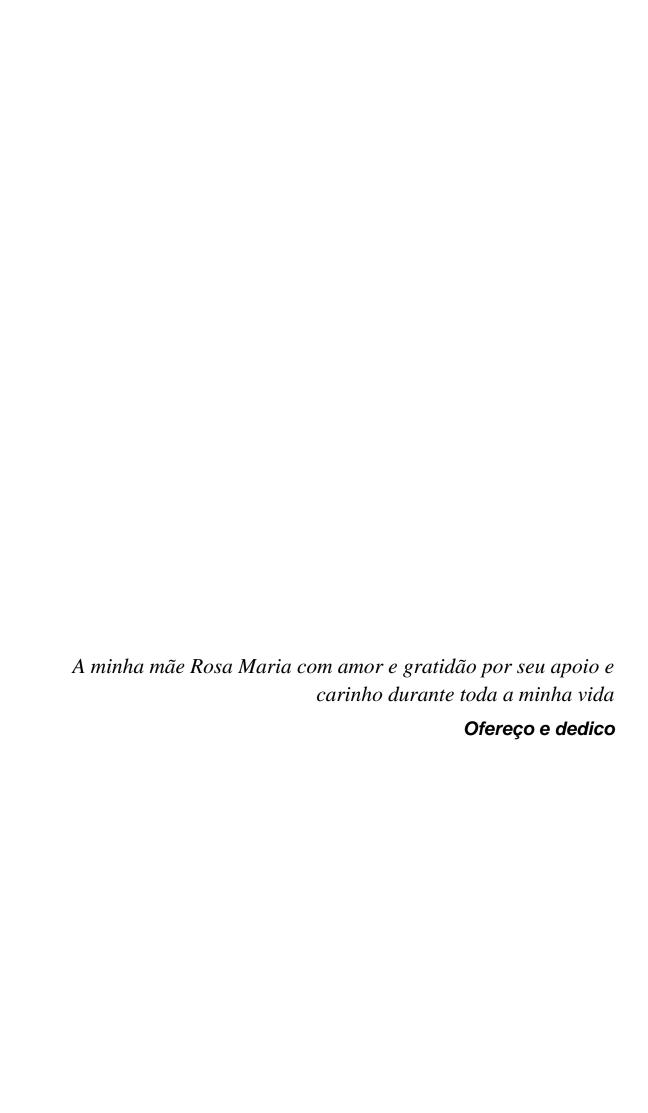
Comportamento do ¹⁴C-propisochlor no solo e eficácia no controle de plantas daninhas em função da adição de palhada / Natalia Salmazo Pereira; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020

79 p.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

1. Herbicidas 2. Lixiviação 3. Matéria orgânica do solo 4. Palhas 5. Pré-emergente 6. Sorção-dessorção I. Título

CDU 632.954: 632.51



AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por me conceder esta oportunidade de aprendizado.
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), pela estrutura e suporte que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.
- Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela oportunidade de participar do grupo de pesquisas do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP. Pelos seus ensinamentos, confiança, conselhos, amizade e momentos de descontração.
- À toda a equipe do Laboratório de Ecotoxicologia pelo suporte. Em especial ao Rodrigo Pimpinato e a Vanessa Takeshita pelo grande apoio, ensinamentos, amizade e longas discussões sem os quais este trabalho não teria se tornado realidade.
- À Arysta Lifescience / UPL do Brasil pelo fornecimento do material radioativo essencial para a realização deste trabalho.
- À minha gestora Liria Hosoe por me apoiar e possibilitar a realização deste sonho. Aos colegas e amigos Claudia, Carolina, Amanda, Gisele, Marina, Cesar, Daniel, Luciene e Yuri pela amizade e por todos os momentos que tornaram esta caminhada mais feliz. Ao colega Giuvan pelos conselhos e suporte.
- À minha família, Rosa Maria, Bianca e Clara, por todo amor que vocês me deram. Sou eternamente grata por ter vocês ao meu lado me motivando a alcançar os meus sonhos.
- Ao meu companheiro, Kleber, por todo amor e paciência, e por me acompanhar nesta e em todas as jornadas.
- Aos meus queridos sogros Magda e Nivaldo pelo carinho e acolhimento de sempre.
- Aos meus amigos, muito especiais, Thaisa (Corko) e Paulo (Piu), pela amizade, abrigo, carinho e conversas.
- Às minhas queridas amigas da república O Beko por serem a família que eu escolhi levar para a vida.

"I have not failed.

I've just found ten thousand ways that won't work."

Thomas A. Edison

RESUMO

PEREIRA, N. S. Comportamento do ¹⁴C-propisochlor no solo e eficácia no controle de plantas daninhas em função da adição de palhada. 2020. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

O comportamento de um herbicida no solo regula sua eficiência no controle das plantas daninhas e o destino final do produto no ambiente. A manutenção da palhada sobre a superfície do solo pode dificultar o desempenho dos herbicidas, impedindo que este seja lixiviado para o banco de sementes. O propisichlor é um herbicida em fase de registro no Brasil para aplicação pré-emergente em grandes culturas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento ambiental do propisochlor em função da adição de diferentes quantidades de palhada de soja e cana-de-açúcar. Foram realizados estudos de lixiviação em colunas de vidro e sorção e dessorção por meio do método de equilíbrio em lotes com ¹⁴C-propisochlor, além da verificação da eficácia agronômica da planta daninha P. maximum e D. insularis com o produto comercial Proponit 720 EC. Os três estudos utilizaram os mesmos tratamentos, sendo eles: 5, 10 e 20 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar e 2,5, 5 e 10 t ha-1 de palhada de soja. A adição de palha de cana-de-açúcar e de soja na superfície do solo reteve quantidades significativas de ¹⁴C-propisochlor, de 40% a 80%, mesmo após a simulação de uma situação extrema de precipitação. A massa de palhada adicionada à superfície do solo foi diretamente proporcional a quantidade de produto acumulada nos resíduos vegetais. A mesma tendência foi verificada na sorção do produto, o valor do coeficiente de sorção (Kd) variou entre 3,39 (± 0,06) e 4,28 (± 0,06) L kg⁻¹ e a porcentagem sorvida variou entre 40,30% (± 0,45) a 46,03% (± 0,38). A eficácia do propisochlor no controle da planta daninha *D. insularis* foi significativa (97% a 100%). Por outro lado, o controle da germinação de P. maximum não foi significante. Em contrapartida, a simples presença da palha de cana-de-açúcar apresentou um controle expressivo, porém não suficiente, do P. maximum. Em condições de campo esta situação demandaria um controle complementar desta planta daninha.

Palavras-chave: Herbicida. Pré-emergente. Palha. Sorção-dessorção. Lixiviação. Eficácia.

ABSTRACT

PEREIRA, N. S. Environmental fate of ¹⁴C-propisochlor on soil and weed control as function of straw addition. 2020. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

The herbicide behavior in the soil regulates not only its efficiency in controlling weeds but also its environmental fate. The presence of plants' straw on the soil surface can prevent herbicide leaching movement to reach the seed bank hindering the herbicide performance. Propisichlor is a pre-emergent herbicide going through Brazil's registration process, making it available to be applied to a wide range of crops. Our objective was to evaluate the impact of different amounts of soybean and sugarcane straw on Propisochlor fate. For that, we applied three different amounts of sugarcane (5, 10, and 20 t ha⁻¹) and soybean (2.5, 5, and 10 t ha⁻¹) straw to evaluate 14C-Propisochlor leaching movement in soil columns, sorption and desorption processes using the batch equilibrium method, and its efficiency in controlling the weeds P. maximum and D. insularis. For this last experiment, we apply the commercially available product 'Proponit 720 EC'. Our results show that the amount of ¹⁴C-Propisochlor retained in the plant material was directly proportional to the plants' straw quantity on the soil surface. Besides, the plant's straw retained significant amounts of ¹⁴C-Propisochlor, from 40 to 80% of the initial quantity of herbicides, even after an intense precipitation simulation. The same pattern was observed in the sorption study; Propisochlor sorption increased proportionally to the plants' straw quantity. The sorption coefficient (Kd) varied from 3.39 (± 0.06) to 4.28 (± 0.06) L kg⁻¹ and the percentage absorbed, from 40.30% (± 0.45) to 46.03% (± 0.38). Finally, in the Propisochlor and/or straw treatments, we observed contrasting outcomes. While Propisochlor effectively controlled *D. insularis* germination (97-100%), both plants' straws did not. Propisochlor did not control the P. maximum germination, but interestingly, sugarcane straw showed an expressive but not sufficient control of *P. maximum*. However, in field conditions would require a complementary control of this weed.

Keywords: Herbicide. Pre-emergent. Straw. Sorption-dessorption. Leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relações entre os processos que condicionam o comportamento ambiental dos herbicidas e os fatores do solo modificados pelas operações de preparo
do solo
Figura 3 - Porcentagens do 14C-Propisochlor distribuído nas colunas e lixiviado após 200 mm de chuva simulada, em 48 horas. Solo com adição de 5 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar sobre o solo (a), com adição de 10 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar sobre o solo (b), com adição de 20 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar sobre o solo (c), com adição de 2,5 t ha-1 de palhada de soja sobre o solo (d), com adição de 5 t ha-1 de palhada de soja sobre o solo (f) e solo sem adição de materiais orgânicos (controle) (g). Barra de error representam o desvio padrão das duplicatas. Piracicaba, São Paulo, Brasil,
2019
palha de cana-de-açúcar e solo + palha de soja em função do tempo. Barras representam o erro padrão da média da porcentagem. Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019
Figura 5 - Isotermas de sorção e dessorção de Freundlich para o 14C-propisochlor em solo, solo + palha de soja e solo + palha de cana. Barras representam o erro padrão da média (n = 2) de Ce concentração em equilíbrio) e Cs (concentração no solo). Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019.
Figura 6 - Isotermas de desorção e dessorção de Freundlich para o 14C-propisochlor em solo, solo + palha de soja e solo + palha de cana. Barras representam o erro padrão da média (n = 2) de Ce (concentração em equilíbrio) e Cs (concentração no solo). Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos herbicidas do grupo químico cloroacetanilidas: Acetochlor, S-metolachlor, Alachlor e Propisochlor34
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas da palha de cana-de-açúcar e soja Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020
Tabela 4 - Médias e desvios padrão das porcentagens do ¹⁴ C-Propisochlor distribuído na palha, no perfil do solo e no lixiviado após 200 mm de chuva simulada em 48 horas
Tabela 5 - Parâmetros da sorção e dessorção do propisochlor em solos sem adição de palhada (controle) e com adição de palha de cana-de-açúcar e com adição da palha de soja Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019
Tabela 6 - Parâmetros da sorção do ¹⁴ C-propisochlor em solos sem adição de palhada (controle) e com adição de palha de cana-de-açúcar e com adição da palha de soja. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 201960
Tabela 7 - Porcentagem de germinação e massa de matéria seca da planta daninha Pannicum maximum nos tratamentos com e sem palhada de cana-de açúcar, com e sem aplicação de propisochlor. Piracicaba, São Paulo, Brasil 2020
Tabela 8 - Porcentagem de germinação e massa de matéria seca da planta daninha Digitaria insularis nos tratamentos com e sem palhada de soja, com e sem aplicação de propisochlor. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020

SUMÁRIO

1 Introdução	19
2 Revisão da Literatura	23
2.1 Sistema de produção e uso de cobertura do solo	23
2.2 Controle das plantas daninhas	24
2.3 Comportamento ambiental dos herbicidas	25
2.4 Impacto da palhada no comportamento ambiental dos herbicidas	29
2.5 Características do Propisochlor	32
3 Objetivos	35
3.1 Objetivo Geral	35
3.2 Objetivos específicos	35
4 Materiais e Métodos	36
4.1 Local de realização dos estudos	36
4.2 Coleta e caracterização do solo	36
4.3 Coleta e caracterização da palha	37
4.4 Substância teste	38
4.5 Estudos de lixiviação	38
4.6 Estudos de sorção-dessorção	40
4.7 Estudo da eficácia do propisochlor na presença de palhada	43
4.8 Análise estatística	45
5 Resultados e Discussão	46
5.1 Potencial de lixiviação	46
5.2 Potencial de sorção-dessorção	51
5.3 Eficácia Agronômica	60
6 Conclusões	65
Referências	66

1. Introdução

O emprego de práticas agrícolas conservacionistas estão cada vez mais substituindo as práticas convencionais em muitas regiões do mundo (DERPSCH et al., 2010). Isso porque a agricultura conservacionista aumenta a sustentabilidade e reduz o impacto ambiental dos sistemas agrícolas (ALLETTO et al., 2013). Entre os diversos tipos de técnicas conservacionista uma característica comum é a presença de cobertura do solo com resíduos vegetais. Os benefícios decorrentes da presença da cobertura na superfície do solo são enormes como o controle a erosão do solo, conservação da umidade e aumento da matéria orgânica e da biodiversidade (BOAHEN et al., 2007). No entanto, a retenção e a adsorção de herbicidas nos resíduos vegetais podem resultar em mudanças significativas no comportamento ambiental desses produtos (ALLETO et al., 2013; FERRI et al., 2007).

O uso de herbicidas para o controle das plantas daninhas é o método mais rápido e eficiente (INOUE et al., 2010). Grande parte das aplicações de herbicidas são realizadas diretamente no solo em pré-emergência ou em pré-plantio incorporado. Com isso, a eficiência no controle de plantas daninhas e o destino final do produto no ambiente são controlados pela forma que a molécula se comporta no solo (INOUE et al., 2011).

A lixiviação é um dos processos chaves para a eficácia da maioria dos herbicidas, pois garante que o produto aplicado atinja o local onde as sementes das plantas daninhas germinam (OLIVEIRA JUNIOR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001). A movimentação descendente de uma herbicida no perfil do solo é chamada de lixiviação e é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis (PRATA et al., 2003). Para ser lixiviado, o produto deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido à pequenas partículas (SOLOMON, 2010). Esse evento é influenciado por diversos fatores como teor e tipo de matéria orgânica, tamanho e distribuição das partículas do solo, distribuição dos poros, características físico-químicas do herbicida e condições climáticas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011; PRATA et al., 2003).

A disponibilidade do herbicida no ambiente planta/solo é essencial para o controle eficaz das plantas daninhas, mas também significa que o herbicida está potencialmente disponível para o transporte para longe da sua área alvo (CARTER, 1999). Portanto, a lixiviação excessiva promove o transporte desses

compostos para uma região mais profunda do solo, menos explorada pelas raízes das plantas daninhas e culturas, podendo, assim, atingir o lençol freático (INOUE et al., 2010).

Os padrões de distribuição dos herbicidas no solo são controlados por uma série complexa de interações entre estes compostos e os componentes do solo. A sorção é o mais importante modo de interação entre o solo e os pesticidas, pois é este processo que controla a concentração disponível do produto na solução do solo (GEVAO; SEMPLE; JONES, 2000). A partir dos dados de sorção e dessorção de um produto, é possível gerar informações importantes sobre a mobilidade de produtos químicos e sua distribuição no ar, na água e no solo. É possível prever e estimar a disponibilidade do produto para a degradação, transformação e absorção por organismos, para a lixiviação através do perfil do solo, para a volatilização e o escoamento superficial (OECD, 2000).

A sorção pode ser definida como a retenção, geralmente reversível, da molécula do herbicida na superfície das partículas do solo e da matéria orgânica por determinado tempo. O tempo de retenção depende da afinidade da molécula pela superfície. É um processo dinâmico e contínuo, onde as moléculas são transferidas entre a superfície do solo e a solução (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A intensidade da sorção de um herbicida depende das propriedades do solo, como o teor de matéria orgânica, textura, mineralogia, capacidade de troca catiônica (CTC) e pH (KAH; BROWN, 2006; CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015). Também, é influenciado pelas propriedades físico-químicas do produto, como a solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água e constante de dissociação ácida ou base.

O acúmulo de restos culturais na superfície do solo afeta o comportamento ambiental dos herbicidas pré-mergentes. A grandeza deste efeito depende da interceptação, retenção e degradação do herbicida depositado nos restos culturais (ALLETTO et al., 2010). A manutenção da palhada pode dificultar o desempenho dos herbicidas, uma vez que a água da chuva se torna a principal responsável pelo transporte do herbicida para o perfil do solo (MACIEL; VELINI, 2005; SIMONI et al., 2006). O herbicida é interceptado pela palhada e, assim, se torna vulnerável ao processo de volatilização e fotólise (LOCKE; BRYSON, 1997). Além disso, os resíduos vegetais podem reter o herbicida impedindo que este seja lixiviado para o solo, principalmente nos casos em que as características físico-químicas do produto favorecem a sorção deste pela matéria orgânica (LAMOREAUX; JAIN; HESS, 1993).

Diversas pesquisas têm sido realizadas sobre a lixiviação e ação dos herbicidas através da palha deixada sobre a superfície do solo. Resultados contraditórios dificultam a avaliação sobre o comportamento ambiental dos herbicidas em sistemas conservacionistas. De um lado, estudos demonstraram a redução da lixiviação e, consequentemente o comprometimento da eficácia de herbicidas de diferentes características como amicarbazone (CAVENAGHI et al., 2007), metribuzin (DAO, 1995), metolachlor (WHITE; RICE, 2009), isoxaflutole (ALLETTO et al., 2012), atrazina (POTTER et al., 2007) sulfentrazone e imazapic (DURIGAN; TIMOSSI; LEITE, 2004). Por outro lado, diversos autores relatam o aumento da infiltração devido ao fluxo preferencial de água (ISENSEE; NASH; HELLING, 1990; EDWARDS; THURLOW; EASON, 1988; PHILIPS et al., 1980; LARSON; HOLT; CARLSON, 1978).

O propisochlor (2-chloro-6'-ethyl-*N*-isopropoxymethylacet-o-toluidide) é um herbicida seletivo sistêmico não ionizável indicado para aplicação em pré-emergência para controle de um amplo espectro de gramíneas anuais e dicotiledôneas (MATALLO et al., 2002). É um herbicida com baixa solubilidade em água (90,8 mg L⁻¹ em pH 7,0 a 20°C), com alta afinidade por compostos orgânicos (log Kow = 3,3 (pH 7,0)), não volátil (pressão de vapor = 5,8 10⁻³ (25°C) e constante de Henry = 9,67 10⁻³ Pa.m³.mol⁻¹) e pouco susceptível à degradação por fotólise (EFSA, 2010).

O propisochlor pertence ao grupo químico das cloroacetanilidas (ou cloroacetamida) e tem seu modo de ação classificado pelo HRAC como grupo K3, ou seja, inibidores da divisão celular (HRAC, 2019). Os herbicidas deste grupo, entre eles o alachlor, acetachlor e o S-metolachlor, são eficazes quando aplicado em pré-emergência de gramíneas e algumas daninhas de folha larga. São amplamente usados em diversos países em culturas como milho, soja, cana-de-açúcar, algodão, girassol e sorgo. Estes herbicidas não impedem a germinação, mas afetam o crescimento das plântulas devido a inibição do alongamento celular. Produtos à base de propisochlor estão em fase de registro em diversos países da América do Sul, inclusive Brasil, Ásia e África para grandes culturas como cana-de-açúcar, soja, milho e algodão. Portanto pouco se conhece a respeito de sua eficiência agronômica e seu comportamento ambiental, em particular no solo.

As moléculas dos herbicidas pertencentes ao grupo das cloroacetanilidas possuem fórmula molecular e propriedades físico-químicas semelhantes, portanto, tendem a se comportar de forma similar no ambiente. A maior sorção deste grupo ocorre principalmente em solos com teores elevados de matéria orgânica (WEBER; PETER, 1982) e a degradação resulta principalmente da atividade microbiana (ACCINELLI et al., 2001). De acordo com Koskinen e Harper (1990), a adsorção e biodisponibilidade do alachlor pode estar relacionada ao teor de matéria orgânica, argila, CTC e uso do solo. Sabe-se ainda que, por serem moléculas neutras, o pH do solo não interfere na dissociação do produto.

Diante do exposto, a hipótese deste trabalho é que a manutenção da palha na superfície do solo altera a dinâmica e o destino ambiental do propisochlor, podendo interferir em sua disponibilidade e eficácia no controle de plantas daninhas.

2. Revisão da Literatura

2.1 Sistema de produção e uso de cobertura do solo

O Brasil é uma potência na produção de alimentos, fibras e biocombustível. É um dos principais produtores e exportadores de soja, milho, algodão, açúcar, etanol, café e laranja (FAO, 2020). As condições naturais do país como a imensa área territorial, boa distribuição de chuvas e temperatura favorável para a agricultura aliadas à técnicas de cultivo como o plantio direto, manejo de pragas e daninhas, sucessão de até três cultivos anuais na mesma área e integração lavoura, pecuária e floresta são os principais responsáveis pelo protagonismo do Brasil no agronegócio.

A prática de cobertura do solo com os resíduos da colheita começou na década de 30 nos Estados Unidos com o objetivo de controlar a erosão eólica. Décadas depois, esta técnica, definida como conservacionista, chegou aos países da América do Sul, particularmente no Brasil, onde a erosão hídrica é significante. A eliminação do preparo do solo aliado ao uso da palhada como cobertura só foi possível a partir da década de 40 com a descoberta dos herbicidas hormonais, como o 2,4-D, que permitiu o controle das plantas daninhas sem as etapas do preparo convencional da aração e gradagem (ALLETTO et al., 2010). Esta técnica é chamada de plantio direto, ou seja, é a técnica de semeadura na qual a semente é colocada no solo não revolvido (sem prévia aração ou gradagem niveladora) usando semeadoras especiais.

No Brasil, o uso de técnicas conservacionistas tem aumentado em diversas regiões e culturas como, por exemplo, o cultivo mínimo em áreas de reflorestamento com manutenção da serapilheira sobre o solo, o sistema de produção de cana-crua e o plantio direto de culturas anuais (VELINI; NEGRISOLI, 2000). Segundo levantamento do IBGE (2017), 41% do total da área plantada no Brasil é cultivado no sistema de plantio direto. No cultivo da cana-de-açúcar o sistema de colheita mecanizada, ou cana-crua, onde os restos vegetais são lançados na superfície do solo formando uma cobertura de 10-20 t ha-1 de matéria seca, está cada vez mais presente no sistema de produção brasileiro. O percentual que era 24,4% na safra 2007-2008, na safra 2019-2020 está estimado em 88,4% (CONAB, 2019). A cobertura morta resultante afeta todo o processo de produção de cana-de-açúcar, influenciando diretamente na produtividade (CERRI et al., 2010).

Um dos maiores benefícios do uso de técnicas conservacionistas é a proteção contra a ação degradante de agentes erosivos. Estima-se que a cobertura do solo com resíduos vegetais diminui as perdas de solo em até 32% em relação ao sistema convencional (ROSSETTO, 2008). Além da redução da erosão, o uso do cultivo conservacionista, aumenta o acúmulo de resíduo orgânico, diminui a emissão de gases do efeito estufa (CERRI et al., 2010), favorece a ciclagem de nutrientes (WORSHAM, 1991), regula a temperatura da superfície do solo (ALLETTO; COQUET; JUSTES, 2011) e aumenta o teor de água no solo, reduzindo a evaporação da superfície do solo (DAHIYA; INGWERSEN; STRECK, 2007). O acúmulo de resíduos orgânicos também proporciona o aumento do teor de carbono orgânico nos primeiros centímetros do perfil do solo que gradualmente diminui com a profundidade (LAL et al., 1994; SIX; ELLIOTT; PAUSTIAN, 1999).

Uma das principais funções do sistema agrícola convencional é promover um eficiente controle das plantas daninhas. O preparo mecânico do solo promove a destruição das plântulas e alteração da distribuição vertical do banco de sementes. Em sistemas conservacionistas, a redução do preparo do solo geralmente resulta em um aumento da concentração de sementes de plantas daninhas nos primeiros centímetros do solo e é geralmente associado ao aumento do uso de herbicidas (ALLETO et al., 2010; WIESE, 1985; PHILLIPS et al., 1973).

2.2 Controle das plantas daninhas

Os efeitos negativos causados pelas plantas daninhas se manifestam sobre a quantidade e a qualidade da produção agrícola. São diversos os impactos da presença das daninhas sobre o desenvolvimento das culturas, entre eles estão a competição pelos recursos ambientais como água, luz e nutrientes, liberação de substâncias alelopáticas e hospedagem de pragas e doenças (KUVA et al., 2007). Desta maneira, estima-se que as perdas de produtividade possam ser superiores a 80% na produção de grãos (FLECK; CANDEMIL, 1995; CHEMALE, 1982) e entre 20 a 30% na cana soca (LORENZI, 2006).

As práticas de preparo do solo visam reduzir a população de plantas daninhas, destruindo as plantas e plântulas e reduzindo o banco de sementes através do estímulo à germinação ou perda de viabilidade (CAVERS, 1989). O efeito das práticas de preparo do solo sobre o banco de sementes é devido a distribuição vertical das

sementes ao longo do perfil do solo. A inversão das camadas do solo pela aração resulta na melhor distribuição vertical das sementes podendo inviabilizar a capacidade de regeneração de parte da população em certas espécies. Relativamente poucas espécies invasoras conseguem emergir de profundidades superiores a 5 cm, com exceção de espécies que apresentam sementes grandes (CARMONA, 1992).

Já os métodos que não promovem a inversão de camadas, permite que a maioria das sementes permaneçam próximo à superfície do solo. Essa proximidade proporciona maior germinação das sementes e estabelecimento de plantas daninhas (BALL, 1992). O plantio direto resulta na concentração de sementes próximas à superfície do solo. Mais de 60% de todas as sementes de plantas daninhas foram encontradas a 1 cm na superfície do solo sob plantio direto (YENISH; DOLL; BUHLER, 1992). Em cultivo mínimo, como o da cana-crua, mais de 60% do banco de semente estava concentrado em uma profundidade de até 5 cm (CLEMENTS et al., 1996).

A cobertura do solo com resíduos vegetais pode provocar efeito indutor ou redutor na germinação das sementes e emergências de plântulas, dependendo da espécie constituinte da palha e da densidade de cobertura (CORREIA; REZENDE, 2002). A palhada pode atuar como uma barreira física sobre a superfície do solo que dificulta a emergência de algumas espécies monocotiledôneas e favorece a emergência de espécies dicotiledôneas. A germinação de emergência de plantas daninhas dicotiledôneas neste sistema de produção são favorecidas pelas seguintes características: sementes grandes, grande quantidade de reserva de nutriente, dureza no tegumento, longo período de dormência e sementes fotoblásticas negativas, ou seja, não precisam de luz para germinar (MONQUERO et al., 2012).

A busca pela manutenção ou aumento da produtividade agrícola leva ao uso do controle químico. O uso de herbicidas é o método mais eficaz e mais utilizado de controle de plantas daninhas. Em 2018, foram vendidas 338 mil toneladas de ingredientes ativos da classe de uso herbicida, isso representa 62% do total de pesticidas vendidos no ano (IBAMA, 2019).

2.3 Comportamento ambiental dos herbicidas

Grande parte das aplicações de herbicidas são realizadas diretamente no solo em pré-emergência ou em pré-plantio incorporado. Em contato com o solo, vários tipos

de interação podem ocorrer entre o herbicida e as diversas frações do solo. Com isso, a eficiência no controle de plantas daninhas e o destino final do produto no ambiente são controlados pela forma que a molécula se comporta no solo (INOUE et al., 2011). Por isso, é importante compreender o comportamento ambiental dos herbicidas para adotar práticas agrícolas que melhorem a conservação ambiental e a eficácia do produto em campo.

Os herbicidas representam 62% das vendas de pesticidas (IBAMA, 2019), sendo assim, é natural que herbicidas e seus metabólitos sejam os pesticidas mais frequentemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas (RYBERG et al., 2010; CEREJEIRA et al., 2003). Além disso, o modo de aplicação dos herbicidas, geralmente em pré-emergência no solo, potencializa o processo de lixiviação e o risco de poluição. Os herbicidas pré-emergentes, normalmente, requerem incorporação no solo via mecânica, chuva ou irrigação para movimentar o ingrediente ativo no perfil do solo e muitos são caracterizados por atividade residual (HASKINS et al., 2012; DEVAUT et al., 2010; EL-NAHHAL, 2003). No caso dos herbicidas é importante que o produto aplicado atinja o local onde as sementes de plantas daninhas germinem ou onde se concentram as raízes tornando, assim, a lixiviação desejável nos primeiros centímetros do perfil do solo. Por outro lado, o movimento do ingrediente ativo no perfil do solo pode estar associado com a contaminação de águas subterrâneas (EL-NAHHAL, 2003).

A mobilidade do herbicida representa um dos processos envolvidos na dissipação desses compostos no meio ambiente. Dentre as principais formas de transporte destaca-se o escorrimento superficial, a volatilização e a lixiviação (SILVA et al., 2014). A lixiviação é o processo de movimento descendente do herbicida na matriz do solo com o fluxo de água do solo em resposta a duas forças principais: gravidade e diferenças na pressão da água nos poros do solo (CARTER et al., 2000). Para ser lixiviado, o produto deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido à pequenas partículas (SOLOMON, 2010). As perdas de herbicidas pelo processo de lixiviação podem chegar a 5%, mas geralmente são inferiores a 1% (FLURY, 1996). Estas perdas podem ser maiores quando a água do solo se move rapidamente através de rachaduras, fissuras ou macroporos presentes no solo. Por meio deste processo os herbicidas podem atingir maiores profundidades e serem potenciais contaminantes de águas subterrâneas (CARTER, 1999).

A estrutura do solo e condutividade hidráulica são aspectos importantes que podem influenciar no movimento do herbicida. O transporte da solução entre as partículas, dentro da matriz do solo, é o principal processo de transporte em solos arenosos ou argilosos leve (CARTER, 1999). No entanto, movimentos preferenciais, também, podem ocorrer nesses solos, particularmente aqueles que apresentam características hidrofóbicas ou quando descontinuidades hidrológicas, como alteração na textura, causam mudança no fluxo. Em solos argilosos, fortemente estruturados, há uma tendência na agregação de partículas e o herbicida presente na solução do solo pode percorrer rapidamente a matriz através dos espaços vazios, com pouca oportunidade de dissipação ou degradação. Além disso, a atividade da fauna e flora do solo pode criar canais grosseiros ou bioporos que funcionam como desvios rápidos para o fluxo de água (CARTER et al., 2000).

Os padrões de distribuição dos herbicidas no solo são controlados por uma série complexa de interações entre estes compostos e componentes do solo. A sorção é o mais importante modo de interação entre o solo e os pesticidas, pois é este processo que controla a concentração disponível do produto na solução do solo (GEVAO; SEMPLE; JONES, 2000). Sendo assim, a partir dos dados dos estudos de sorção e dessorção de um produto, é possível gerar informações importantes sobre a mobilidade de produtos químicos e sua distribuição no ar, na água e no solo. É possível prever e estimar a disponibilidade do produto para os processos de degradação, lixiviação, volatilização e escoamento superficial (OECD, 2000).

A sorção pode ser definida como a retenção, geralmente reversível, da molécula do herbicida na superfície das partículas do solo e da matéria orgânica por determinado tempo. O tempo de retenção depende da afinidade da molécula pela superfície (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A sorção de constituintes solúveis pode envolver interações específicas entre sítios polares ou carregados e compostos polares, ou carregados ou interações não específicas entre sítios apolares e compostos apolares ou, ainda, combinações dos dois processos (HASSETT; BANWART, 1989). O processo de liberação da molécula adsorvida de volta para solução do solo é conhecido como dessorção e sua intensidade reflete a reversibilidade do processo de sorção (SILVA E SILVA, 2003). São processos dinâmicos e contínuos, onde as moléculas são transferidas entre a superfície do solo e a solução.

Diferentes fatores colaboram para a intensidade e velocidade da sorção de uma molécula na matriz do solo, entre elas o teor de matéria orgânica do solo, textura, mineralogia e pH (CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015; KAH; BROWN, 2006). Os componentes minerais reativos são os silicatos de argila, oxidróxidos e materiais amorfos de Fe e Al. As práticas agrícolas geralmente não alteram significativamente o conteúdo e características dos componentes minerais do solo. Segundo Novak, Watts e Hunt (1996), após 18 anos de observação não foi observado alteração significativa no conteúdo de argila entre áreas de cultivo convencional e conservacionista. Portanto, a sorção por minerais não deve variar muito com as práticas de lavoura agrícola. No entanto, a mudança na quantidade e na qualidade da matéria orgânica do solo pelas práticas agrícolas pode ser significativa e pode alterar consideravelmente o comportamento do herbicida no solo (NOVAK; WATTS; HUNT, 1996).

Segundo diversos autores, o teor de matéria orgânica é o atributo que melhor se correlaciona com o valor do coeficiente de sorção (GIORI et al., 2014; GANNON et al., 2013; ASSIS et al., 2011; BEDMAR et al., 2011). Isso porque, a presença de matéria orgânica aumenta a quantidade de sítios tridimensionais capazes de agir na retenção de compostos polares e apolares (BRUSSEAU; RAO, 1989). Portanto, a distribuição do carbono orgânico no solo geralmente indica a região do perfil do solo onde os herbicidas são mais fortemente adsorvidos, de modo geral, nas camadas superficiais do solo (GANNON et al., 2013; BEDMAR et al., 2011). Para herbicidas não ionizáveis esta relação é ainda mais acentuada. A adsorção de compostos não-iônicos é geralmente descrita em função do teor de carbono orgânico, o teor de argila e a lipofilicidade da molécula (TORRENTS; JAYASUNDERA; SCHMIDT, 1997; WEBER; PETER, 1982).

As condições climáticas também podem influenciar as propriedades do solo e, por sua vez, o comportamento ambiental dos herbicidas. Solos de regiões tropicais, comparados com os solos de região temperada, geralmente tem baixo teor de matéria orgânica, baixo pH e alto nível de alumínio e óxidos (OLIVEIRA JUNIOR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; SANCHEZ, 1977). Essas diferenças implicam que os valores do coeficiente de adsorção de climas temperados não podem ser facilmente extrapolados para regiões tropicais. Um herbicida pode ter valores de sorção consideravelmente diferentes em solos com propriedades físico-químicas variadas (HALL; MURRAY; HARTWIG, 1989).

A adsorção também é fortemente influenciada pelas propriedades físico-químicas do produto. Tamanho molecular, constante de dissociação, solubilidade em água, lipofilicidade, distribuição de carga e volatilidade são propriedades chaves que determinam o destino dos pesticidas no solo (PIGNATELLO; XING, 1996; WEBER; BEST; GONESE, 1993; SENESI, 1992). A adsorção de herbicidas no solo tem sido reportada como inversamente proporcional a mobilidade destes e, aparentemente, ambos os fenômenos são regulados pela solubilidade em água e tamanho molecular para compostos não ionizáveis (WEBER; PETER, 1982). Herbicidas não ionizáveis podem ser adsorvidos por diversos mecanismos, incluindo forças de Van Waals, troca de ligantes, complexos de transferência de carga, partição hidrofóbica, ligação covalente e combinações dessas reações (BERRY; BOYD, 1985; DEC; BOLLAG, 1997).

Os herbicidas, quando apresentam baixa tendência à sorção, tendem a permanecer na solução do solo susceptíveis aos processos de dissipação, entre eles, degradação, fotólise, volatilização, absorção pela flora e fauna, escoamento superficial e lixiviação. Todos esses processos ocorrem simultaneamente, em intensidades diferentes e dependem das propriedades físico-químicas do herbicida, do solo e dos fatores climáticos (LEWIS; SALMELA; OBBARD, 2016; HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1995; BOLLAG; LIU, 1990).

2.4 Impacto da palhada no comportamento ambiental dos herbicidas

O acúmulo de restos culturais na superfície do solo afeta o comportamento de herbicidas pré-emergentes. A grandeza deste efeito depende da interceptação, retenção e degradação do herbicida depositado nos restos culturais e a ocorrência de chuva que permite que o herbicida atinja a superfície do solo. Entender os efeitos do preparo do solo no comportamento dos pesticidas implica em uma avaliação abrangente das características do solo afetadas e de todas as interações entre os diferentes processos de retenção e dissipação do produto (ALLETTO et al., 2010) (Figura 1).

Processos que condicionam o destino Efeito direto nos processos que condicionam o dos pesticidas destino dos pesticidas Efeito de um fator em outro fator modificado Fatores modificados pelo preparo do pelo preparo do solo Restos Matéria Orgânica do Solo culturais (distribuição, quantidade e natureza) Temperatura Teor de água рΗ Microrganismos (localização, abundância, atividade...) Intercepção Retenção Degradação Disponibilidade Lavagem Volatilização Lixiviação Escoamento Superficial Estrutura do solo Macroporos (porosidade, estabilidade e rugosidade)

Figura 1 - Relações entre os processos que condicionam o comportamento ambiental dos herbicidas e os fatores do solo modificados pelas operações de preparo do solo

Fonte: Adaptado de Alletto et al. (2010).

A performance do herbicida aplicado sobre a palhada depende das propriedades físico-químicas dos herbicidas, da origem e volume da palhada, o volume e o tempo entre a aplicação e a primeira chuva, as chuvas subsequentes e o clima após a aplicação (WATTS; HALL, 1996, LAMOREAUX et al., 1993; RODRIGUES et al., 1999). Quando aplicado sobre a palhada, o herbicida pode ser interceptado, porém sem ficar retido. De acordo com Toniêto et al. (2016) a adição de palha de cana-de-açúcar no solo não aumentou a sorção dos herbicidas tebuthiurom e hexazinona, sugerindo que a palhada pode funcionar apenas como uma barreira física, interceptando os herbicidas.

A retenção dos herbicidas geralmente é maior nos resíduos vegetais do que no solo subjacente, particularmente para pesticidas apolares ou pesticidas com baixa polaridade (GASTON; BOQUET; BOSCH, 2001; SELIM; ZHOU; ZHU, 2003;

REDDY et al., 1997), devido ao maior teor de carbono nos resíduos vegetais do que nos solos, a ampla gama de grupos funcionais químicos expostos pelos resíduos de plantas BOYD; XIANGCAN; LEE, 1990; REDDY et al., 1997) e o maior aprisionamento físico ou absorção nos tecidos das plantas (DAO, 1991). Desta forma, a capacidade de sorção está diretamente relacionada com a natureza do resíduo vegetal (ALLETTO et al., 2012; GASTON; BOQUET; BOSCH, 2001) devido a diferença na superfície de contato externa e na composição química dos resíduos vegetais (DING et al., 2006).

Por outro lado, resultados contraditórios dificultam a avaliação sobre o comportamento ambiental dos herbicidas em sistemas conservacionistas. De um lado estudos demonstraram а redução da lixiviação e, consequentemente, comprometimento da eficácia de herbicidas de diferentes características como metribuzin (DAO, 1995), metolachlor (WHITE; RICE, 2009), isoxaflutole (ALLETTO et al., 2012) e atrazina (POTTER et al., 2007), em áreas com presença de palhada. Por outro lado, há evidências que o uso de técnicas conservacionistas favorece a infiltração e o fluxo preferencial de água (ISENSEE; NASH; HELLING, 1990; EDWARDS; THURLOW; EASON, 1988; PHILLIPS et al., 1980; LARSON; HOLT; CARLSON, 1978), favorecendo, assim, a lixiviação de herbicidas como metolachlor (WEBER; TAYLOR; WILKERSON, 2006; MYERS; WAGGER; LEIDY, 1995; HALL; MURRAY; HARTWIG, 1989), simazine (HALL; MURRAY; HARTWIG, 1989) e atrazina (MYERS; WAGGER; LEIDY, 1995; ISENSEE; NASH; HELLING, 1990; HALL; MURRAY; HARTWIG, 1989). Weber, Taylor e Wilkerson (2006) e Myers, Wagger e Leidy (1995) destacaram a importância da chuva no comportamento dos herbicidas nos diferentes tipos de cultivo.

Se não for lavado pela chuva, os pesticidas interceptados são retidos pela cobertura de resíduos culturais. Foi relatado que a remoção de herbicida das palhadas por chuva depende da intensidade, quantidade e tempo após a aplicação do herbicida (DAO, 1995; WAGGER; LEIDY, 1995; LOWDER; WEBER, 1979; MYERS; WAGGER; LEIDY, 1995). Diversos autores destacam a importância dos primeiros 20 mm de chuva em seguida da aplicação de vários herbicidas sobre os resíduos culturais da cana-de-açúcar para a lixiviação destes para o solo, incluindo sulfentrazona (CARBONARI et al., 2016), amicarbazona (CAVENAGHI et al., 2007), metribuzin (ROSSI et al., 2013), imazapic e sulfentrazona (SIMONI et al., 2006) e tebutiuron (TOFOLI et al., 2009).

Em sistemas de cultivo conservacionista, a eficácia dos herbicidas pré-emergentes pode reduzir devido a interceptação e retenção destes pela palhada. Com 15 t ha-1 de palha de cana-de-açúcar, observou significativa redução na eficácia de controle de *Euphorbia heterophylla* pelos herbicidas imazapyr, imazapic e diuron+hexazinona (MONQUERO et al., 2007). Nos níveis de palha de cana-de-açúcar de 8 e 12 t ha-1, foi necessário o aumento das doses de trifloxysulfuron sodium + ametryn para o controle de *Rottboellia exaltata* L. devido a interceptação (OLIVEIRA; FREITAS, 2009).

2.5 Características do Propisochlor

O propisochlor (2-chloro-6'-ethyl-N-isopropoxymethylacet-o-toluidide) é um herbicida seletivo, sistêmico, não ionizável indicado para aplicação em pré-emergência para controle de um amplo espectro de gramíneas anuais e dicotiledôneas (MATALLO et. al., 2002). É um herbicida com baixa solubilidade em água, com alta afinidade por compostos orgânicos, não volátil e pouco susceptível à degradação por fotólise (EFSA, 2010).

Pertence ao grupo químico cloroacetanilida (ou cloroacetamida) que tem seu modo de ação classificado pelo HRAC como grupo K3 (SCHMIDT et al., 1997). Primeiramente este grupo foi denominado de inibidores do crescimento da parte aérea. Mais recentemente, foram denominados de inibidores da síntese de ácidos graxos de cadeia muito longa (ou, em inglês, inibidores de VLCFA – *Very Long Chain Fatty Acids*) ou simplesmente inibidores da divisão celular. O primeiro herbicida deste grupo químico a ser comercializado foi o alachlor. Hoje, além deste, os principais ingredientes ativos do grupo são o acetachlor e o S-metolachlor (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Os herbicidas inibidores da divisão celular são eficazes quando aplicado em pré-emergência de gramíneas e algumas daninhas de folha larga. São amplamente usados em diversos países em culturas como milho, soja, cana-de-açúcar, algodão, girassol e sorgo. Este modo de ação não impede a germinação, ele atua no crescimento das plântulas inibindo o alongamento e crescimento das células. São absorvidos tanto pela parte aérea quanto pelas raízes e a translocação pode ocorrer pelo xilema e pelo floema (FUERST, 1987).

Em gramíneas anuais, os sintomas gerais de S-metolacloro são caracterizados por mudas mal formadas e retorcidas, nas quais as folhas são enroladas firmemente na espiral e não podem se desenrolar adequadamente. Em plantas daninhas de folhas largas os sintomas são tipicamente folhas amassadas com aparência em forma de coração (SENSEMAN, 2007). Produtos a base de propisochlor estão em fase de registro em diversos países da América do Sul, inclusive Brasil, Ásia e África para grandes culturas como cana-de-açúcar, soja, milho e algodão. Portanto, pouco se conhece a respeito de sua eficiência agronômica, assim como de seu comportamento ambiental, em particular no solo.

Com relação as propriedades físico-químicas, as moléculas pertencentes ao grupo cloroacetanilidas possuem fórmula molecular e características semelhantes, portanto, tendem a se comportar de forma similar no ambiente (Tabela 1). De acordo com Fawcett, Christensen e Tierney (1994), até 90% de perdas das cloroacetamidas ocorrem na fase aquosa e as concentrações desses herbicidas sorvidos aos sedimentos são maiores do que aquelas dissolvidas na solução do solo. Sabe-se ainda que, por serem moléculas não ionizáveis, o pH não interfere na dissociação do produto.

A degradação das moléculas deste grupo resulta principalmente da atividade microbiana (ACCINELLI et al., 2001) e a maior sorção ocorre principalmente em solos com teores mais elevados de argila e matéria orgânica (WEBER; PETER, 1982). De acordo com Koskinen e Harper (1990) a adsorção e biodisponibilidade do alachlor pode estar relacionada ao conteúdo de matéria orgânica, argila, CTC e uso do solo.

Os herbicidas deste grupo são alguns dos ingredientes ativos mais frequentemente encontradas nas águas superficiais e subterrâneas (KOLPIN; SCHNOEBELEN; THURMAN, 2005; KONSTANTINOU; HELA; ALBANIS, 2006; PARIS et al., 2010; RAVIOLA; FERRERO; FIORENZA, 2010). Isso porque, além de serem amplamente utilizados, a retenção no solo é relativamente baixa e está altamente relacionada com o teor de matéria orgânica e argila expansível. O aumento da profundidade do perfil do solo resulta na redução do teor de matéria orgânica e, portanto, na diminuição da retenção destes herbicidas (GANNON et al., 2013; HILLER; KRASCSENITS; ČERŇANSKÝ, 2008; JOHNSON; SIMS, 1993; HUANG; FRINK, 1989; DING et al., 2002).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos herbicidas do grupo químico cloroacetanilidas: Acetochlor, S-metolachlor, Alachlor e Propisochlor

	Acetochlor	S-metolachlor	Alachlor	Propisochlor
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	$C_{15}H_{22}CINO_2$	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	$C_{15}H_{22}CINO_2$
Massa molar (g mol-1)	269,8	283,8	283,8	283,8
Solubilidade em água	282	480	240	90,8
(mg L-1)				
Log Kow	4,14	3,05	3,09	3,30
Constante de dissociação	não iônico	não iônico	não iônico	não iônico
Pressão de vapor a 25°C	4,6 . 10 ⁻³	3,7 . 10 ⁻³	2,9 . 10 ⁻³	5,8 . 10 ⁻³
(Pa)				
Constante da Lei de	2,10 . 10 ⁻³	2,20 . 10 ⁻³	3,2 . 10 ⁻³	9,7 . 10 ⁻³
Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)				

Fonte: EFSA (2011); Pesticide Properties Database Online (2020).

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da manutenção de palha de cana- de-açúcar e soja no comportamento e eficácia agronômica do propisochlor.

3.2 Objetivos específicos

- Verificar a transposição da palha e lixiviação do propisochlor no perfil do solo em função da manutenção de quantidades de palhada de cana-deaçúcar e de soja.
- 2. Compreender a sorção e dessorção do propisochlor em função de diferentes quantidades de palhada de cana-de-açúcar e soja.
- Verificar se o incremento de quantidades de palhada de cana-de-açúcar e soja impacta na eficácia agronômica do produto no controle de plantas daninhas.

4. Materiais e Métodos

4.1 Local de realização dos estudos

Os estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo (USP) em Piracicaba, São Paulo, Brasil.

4.2 Coleta e caracterização do solo

O solo foi coletado na profundidade 0-10 cm em área de cultivo de adubo verde no Estado de São Paulo (S 22º43'01,6 O 47º37'02,4), após limpeza do material vegetal da superfície. O solo foi classificado como PVAd - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico. O solo nunca havia sido tratado com o produto Propisochlor. Depois de seco, em temperatura ambiente, o solo foi peneirado em malha de 2 mm, homogeneizado e armazenado em temperatura ambiente, em local seco e arejado. As análises químicas e físicas do solo utilizado foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), USP, Piracicaba, São Paulo, Brasil. Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020

Propriedades*	Unidade	Solo
Areia	%	70,4
Silte	%	2,1
Argila	%	27,5
Classe de textura		md-arg
pH (CaCl ₂)		5,9
Matéria Orgânica	g dm ⁻³	29
Carbono Orgânico	%	1,69
Fósforo (P)	mg gm ⁻³	56
Potássio (K)	mmolc.dm ⁻³	4,6
Cálcio (Ca)	mmolc.dm ⁻³	43
Magnésio (Mg)	mmolc.dm ⁻³	22
H+AI	mmolc.dm ⁻³	10
Soma de bases (SB)	mmolc dm ⁻³	69,6
Capacidade de troca catiônica (CTC)	mmolc dm ⁻³	79,6
Saturação de bases	%	87

^{*}Solo analisado no Laboratório de Fertilizantes Minerais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

4.3 Coleta e caracterização da palha

As quantidades de palha usada nos tratamentos (0, 2,5, 5 e 10 t ha⁻¹ de soja e 0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de cana de açúcar) foram selecionadas em função das informações disponíveis na literatura (CONAB, 2019; LEAL et al., 2013; SILVA et al., 2006; RUEDELL, 1998) indicando ser quantidades representativas no campo. Os restos culturais de cana-de-açúcar e de soja foram coletados em áreas agrícolas no Estado de São Paulo no dia seguinte da colheita. Amostra da palha foi analisada pelo Departamento de Solos da ESALQ-USP e os resultados das análises químicas e físicas estão apresentados na Tabela 3. A palhada foi armazenada em local seco e a temperatura ambiente.

^{**}Valor calculado utilizando o dado analisado de Matéria Orgânica multiplicado pelo fator de correção de 1,72.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas da palha de cana-de-açúcar e soja. Piracicaba,	, São
Paulo, Brasil, 2020	

Propriedades*	oriedades* Unidade Palha de Cana-de-açúcar		Palha de Soja
pH (CaCl ₂ 0,01 M)		6,3	6,9
Densidade	g cm ⁻³	0,13	0,17
Umidade total	%	11,66	13,99
Matéria Orgânica	%	77,86	78,24
Carbono Orgânico	%	42,10	42,11
Nitrogênio (N)	%	0,47	1,03
Fósforo (P ₂ O ₅)	%	0,21	0,32
Potássio (K ₂ O)	%	0,33	2,22
Cálcio (Ca)	%	0,98	1,36
Magnésio (Mg)	%	0,13	0,43
Enxofre (S)	%	0,26	0,13
Relação C/N		90	41

^{*}Materiais orgânicos analisado no Laboratório de Fertilizantes Minerais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

4.4 Substância teste

Nos estudos de sorção e lixiviação foram utilizadas as substâncias teste [ring-14C(U)]-Propisochlor com pureza radioquímica de 98,7% e atividade específica de 46,8 mCi mmol-1 e propisochlor técnico com pureza de 90% (Figura 2). No estudo de eficácia foi utilizado o produto comercial Proponit 720 EC (720 g/L de propisochlor, concentrado emulsionável). Todos os produtos foram doados pela empresa UPL do Brasil.

Figura 2 - Fórmula estrutural do [ring-14C(U)]-Propisochlor

Fonte: Informação disponibilizada pelo fabricante do [ring-14C(U)]-Propisochlor.

4.5 Estudos de lixiviação

A metodologia utilizada baseou-se no protocolo da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – 312, "Leaching in Soil Columns" (OECD, 2017).

O delineamento experimental foi o inteiramente aleatorizado com duas repetições para cada tratamento, em esquema fatorial 2 x 4, onde os fatores são: dois tipos de palha (cana-de-açúcar e soja) e quatro quantidades de palha (0, 2,5, 5 e 10 t ha⁻¹ de soja e 0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de cana de açúcar). Cada unidade experimental constituiu de uma coluna de vidro com 50 cm de altura. O experimento foi realizado em sala escura a 20 ± 2°C.

Colunas de vidro com 50 cm de altura e 5 cm de diâmetro foram preparadas colocando lã de vidro na extremidade inferior e areia lavada na ponta cônica da coluna. O solo seco foi adicionado até a altura de 30 cm em porções, vibrando o conjunto para sua acomodação, evitando, assim, a formação de bolhas de ar e caminho preferencial de água no perfil da coluna. A quantidade adicionada de solo da primeira coluna foi pesada (800 g de solo) e reproduzida nas demais colunas.

Em seguida, as colunas de vidro, foram colocadas dentro de provetas de 2,0 L contendo solução de 0,01 M de cloreto de cálcio (CaCl₂) para serem saturadas com um fluxo ascendente. Após aproximadamente 3 horas, quando a solução de CaCl₂ alcançou o topo, as colunas foram removidas das provetas e instaladas em um suporte suspenso, até o momento em que não foi mais observado gotejamento da solução, aproximadamente 40 minutos. Por último foi acomodada a palha, previamente trituradas, peneiradas entre malhas de 2 e 1,7 mm e pesadas. As quantidades de palha de cada tratamento foram calculadas considerando a área da coluna (19,63 10⁻⁴ m²).

A solução teste foi preparada seguindo a seguinte ordem, primeiro foi preparado uma solução contendo o produto radiomarcado e acetonitrila na concentração de 84,76 MBq L⁻¹. À esta solução foi adicionado o herbicida não-radiomarcado na concentração correspondente a maior dose recomendada em campo, 5 L de produto comercial ha⁻¹ (3,6 kg de ingrediente ativo ha⁻¹). A quantidade de herbicida não-radiomarcado foi calculado considerando a área da coluna (19,63 10⁻⁴ m²).

Uma alíquota de 200 µL da solução teste foi aplicada sobre a palha no topo das colunas, com o auxílio de uma pipeta. Em seguida, lãs de vidro foram colocadas na superfície da palha para garantir a distribuição adequada da água no momento da simulação da chuva. Um fluxo de 8 mL h⁻¹ de solução de 0,01 mol L⁻¹ CaCL₂ foi adicionado, utilizando uma bomba peristáltica, durante 48h totalizando uma simulação de chuva de aproximadamente 200 mm em cada coluna.

Os lixiviados das colunas foram coletados em frascos erlenmeyer de 250 mL e pesados após 12, 24, 32, 40 e 48 h da aplicação. Três alíquotas de 10 mL do lixiviado foram coletadas, em cada tempo, e transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL de coquetel de cintilação (Insta-gel Plus PerkinElmer, Waltham, MA, EUA). A radioatividade foi avaliada durante 5 minutos por espectrômetro de cintilação líquida (ECL) (Tri-Carb 2910 TR LSA counter (PerkinElmer)). A radioatividade de cada alíquota foi calculada para a quantidade total do lixiviado e os resultados foram expressos pela porcentagem relativa do herbicida aplicado inicialmente.

Após 48 h de chuva simulada, a palhada de cada coluna foi separada e os solos foram cuidadosamente removidos em seções iguais de 5 cm (Palha, 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm de solo). A palhada e os solos foram secos em temperatura ambiente. Os solos foram moídos e homogeneizados em moinho mecânico (Marconi MA330, Piracicaba, SP, Brasil) e três amostras de 0,2 g de solo de cada profundidade das colunas foram coletadas. Estas amostras e a quantidade total da palhada de cada coluna foram queimadas em oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA) para quantificação da radioatividade.

Todo o carbono orgânico da amostra, derivado do ¹⁴C-propisochlor, desprendido com a queima na forma de ¹⁴CO₂, foi fixado em solução cintiladora e, posteriormente, a radioatividade foi verificada em ECL por 5 minutos. A radioatividade de cada amostra foi calculada para o massa total de cada profundidade do solo e os resultados foram expressos pela porcentagem relativa do herbicida aplicado inicialmente.

4.6 Estudos de sorção-dessorção

A metodologia foi estabelecida com base no guia "Adsorption and desorption using the batch equilibrium" - 106 (OECD, 2000). Um teste preliminar foi conduzido com o objetivo de determinar a relação ideal solo:solução e o tempo de equilíbrio para

a adsorção. Foi analisado, também, se haveria adsorção da substância teste na superfície do frasco de teflon. Como resultado deste teste, foram selecionados a relação solo:solução de 1:5 e o tempo de equilíbrio de 30 h. Não foi observado adsorção da substância teste na superfície do frasco.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente aleatorizado, em esquema fatorial 2 x 4, em que 2 são os tipos de palhada (palha de cana-de-açúcar e soja) e 4 as quantidades adicionadas ao solo (0, 5, 10 e 20 t ha-1 e 0, 2,5, 5 e 10 t ha-1, respectivamente), além do tratamento branco (apenas solução de 0,01 M de CaCl₂) e do tratamento controle (solução de 0,01 M de CaCl₂ + solução de 14C-propisochlor, sem solo), todos com duas repetições. Cada unidade experimental constituiu de um tubo de Teflon, capacidade para 50 mL, com tampa de rosca, contendo 4 g de solo e 20 mL de solução, resultando na proporção solo:solução de 1:5.

O estudo de sorção e dessorção foi separado em duas etapas: (1) para observar a adsorção cinética em uma concentração da substância teste e (2) para determinar a isoterma de adsorção. Ambas as etapas seguiram basicamente a mesma metodologia.

Na etapa um a concentração do produto foi calculada com base na dose máxima de campo indicada pelo fabricante (3,6 kg de i.a. ha⁻¹), considerando a densidade do solo como sendo de 1,3 g cm⁻³ e uma profundidade de 0,1 m do solo. Sendo assim, neste experimento, foi utilizada uma concentração de 2,77 µg de i.a g⁻¹ de solo. A quantidade aplicada de ¹⁴C-propisochlor foi de 1,37 µg i.a por frasco (equivalente a 8,33 kBq). Para atingir a dose de campo foi utilizado o produto técnico.

O solo seco foi pesado e adicionado aos frascos de teflon, em seguida, foi acrescido 18 mL de solução de 0,01 M de CaCl₂ em cada frasco. A solução de CaCl₂ serve como solvente aquoso para melhorar a centrifugação e para simular a força iônica da solução do solo (VON OEPEN; KÖRDEL; KLEIN, 1991; OECD, 2000). Então, as suspensões de solo e solução foram agitadas em uma mesa horizontal (modelo TE 140, Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) a 180 rpm, em sala escura, a uma temperatura de 20 - 25°C, por um período de 12 h. Depois deste período, foi adicionado o produto radiomarcado e o produto técnico completando, assim, 20 mL de solução aquosa.

Os frascos foram, então, agitados nas mesmas condições descritas acima. Nos tempos 4, 8, 12, 24 e 30 h os tubos foram retirados da mesa agitadora e centrifugados (centrífuga modelo Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brasil) a 7.000 rpm durante 10 min. Alíquotas de 50 µL do sobrenadante foram transferidas em duplicata para os frascos de cintilação, contendo 10 mL de solução de cintilação (Ultima Gold™, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) e analisadas em ECL (Tri-Carb 2910 TR LSA, LSA PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), por 5 minutos.

A massa de substância teste adsorvida (m_s^{ads} , µg) foi calculada pela diferença entre a massa de produto inicial menos a massa da substância presente no sobrenadante. E a sorção foi calculada pela porcentagem da substância adsorvida no solo em relação a quantidade presente no começo do estudo.

Na etapa dois foram testadas cinco concentrações diferentes, sendo elas a dose máxima de campo indicada pelo fabricante (3,6 kg de i.a. ha-1), ½ da dose, ¼ da dose, 2 vezes a dose e 4 vezes a dose. Os cálculos foram feitos considerando a densidade do solo como sendo de 1,3 g cm $^{-3}$ e uma profundidade de 10 cm do solo. Sendo assim, as quantidades de produto aplicado em cada frasco foram 2,77, 5,54, 11,08, 22,15, 44,31 µg.i.a. A quantidade adicionada de produto radiomarcado foi a mesma em todos os frascos, 1,37 µg i.a (equivalente a 8,33 kBq). Para atingir as concentrações foram utilizadas diferentes quantidade do produto técnico. Os frascos foram agitados, a 180 rpm, durante 30 h e, somente após este período, foram centrifugados, a 7.000 rpm durante 10 min, e retiradas alíquotas de 50 µL para leitura da radioatividade.

O coeficiente de sorção (Kd, mL g⁻¹) e o coeficiente de sorção normalizado para o teor do carbono orgânico (Koc, mL g⁻¹) foram calculados conforme a equação:

$$Kd = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} \tag{1}$$

$$Koc = \frac{Kd}{\%OC} .100 \tag{2}$$

Onde:

Kd: Coeficiente de sorção (mL g⁻¹).

 $C_s^{ads}(eq)$: Concentração do herbicida em equilíbrio no solo (µg g⁻¹).

 $C_{aq}^{ads}(eq)$: Concentração do herbicida em equilíbrio na solução (µg mL⁻¹).

Koc: Coeficiente de sorção normalizado para o teor do carbono orgânico (mL g⁻¹).

%0C: Teor de carbono orgânico (%).

O coeficiente de sorção de Freundlich (Kf, μ gl^(1-1/n) mL^{1/n} g⁻¹) e 1/n foram calculados a partir da equação de Freundlich:

$$C_s^{ads}(eq) = Kf \cdot C_{aq}^{ads}(eq)^{\frac{1}{n}}$$
(3)

Onde:

 $C_s^{ads}(eq)$: Concentração do herbicida em equilíbrio no solo (µg g⁻¹).

Kf: Coeficiente de sorção de Freundlich (µgl^(1-1/n) mL^{1/n} g⁻¹).

 $C_{aq}^{ads}(eq)$: Concentração do herbicida em equilíbrio na solução (µg mL⁻¹).

 $\frac{1}{n}$: Constante de Freundlich.

A constante de equilíbrio da normalização do coeficiente de Freundlich em relação ao teor de carbono orgânico do solo (*Kfoc*, µgl^(1-1/n) mL^{1/n} g⁻¹) foi ajustada pela fórmula:

$$Kfoc = \frac{Kf}{\% OC} \cdot 100 \tag{4}$$

Onde:

Kfoc: Coeficiente de sorção de Freundlich normalizado para o teor do carbono orgânico ($\mu g I^{(1-1/n)} m L^{1/n} g^{-1}$).

Kf: Coeficiente de sorção de Freundlich (µgl^(1-1/n) mL^{1/n} g⁻¹).

%0C: Teor de carbono orgânico (%).

O estudo de dessorção foi realizado após o estudo de sorção, sob as mesmas condições, na etapa dois. Após centrifugar os tubos de teflon e retirar as alíquotas para o estudo de sorção, o sobrenadante foi descartado e os tubos foram pesados. 20 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ foram adicionados nos mesmos frascos contendo solo e solução remanescente do estudo de sorção que não foi possível remover com a centrifugação. Os frascos foram novamente agitados e centrifugados sob as mesmas condições do estudo de sorção. As alíquotas foram retiradas apenas no tempo de equilíbrio (30 h) para leitura em ECL.

A quantidade de produto dessorvido (m_{aq}^{des} µg) foi calculada pela diferença entre a quantidade de produto no sobrenadante e a quantidade de produto na solução remanescente no frasco do estudo de sorção. E a dessorção foi calculada como a porcentagem do herbicida dessorvido (m_{aq}^{des}) em relação a quantidade adsorvida no estudo de sorção.

Na dessorção, os valores de Kf_{dessorção} e 1/n foram determinados da mesma forma que os coeficientes da sorção. O coeficiente de histerese (H) para as isotermas de dessorção foi calculado de acordo com a fórmula:

$$H = \frac{\frac{1}{n_{des}}}{\frac{1}{n_{sor}}} \tag{5}$$

Onde:

H: Coeficiente de histerese

 $\frac{1}{n_{des}}$: Constantes de Freundlich obtidas nas isotermas de dessorção.

 $\frac{1}{n_{sor}}$: Constantes de Freundlich obtidas nas isotermas de sorção.

4.7 Estudo da eficácia do propisochlor na presença de palhada

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente aleatorizado com quatro repetições. Foram realizados dois grupos independentes de tratamentos, sendo o primeiro grupo constituído de palhada de cana-de-açúcar e sementes de Capim-mombaça (*Panicum maximum*). Foram testados oito tratamentos, sendo eles, quatro quantidades de palhada (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹) com e sem aplicação de Propisochlor. No segundo grupo foi utilizado palhada de soja e sementes de Capim-amargoso (*Digitaria insularis*). Assim como no primeiro grupo, foram testadas quatro quantidades de palhada (0, 2,5, 5 e 10 t ha⁻¹, respectivamente) com e sem aplicação do herbicida.

Cada unidade experimental constituiu de um vaso de 13,5 x 28,5 cm (0,038 m²) de capacidade para 2 L de solo, sendo utilizado como substrato o mesmo solo descrito acima. Após teste de germinação para determinar a quantidade de sementes, foram semeadas, superficialmente, de maneira uniforme, a mesma quantidade de sementes em todos os vasos, 145 mg de sementes de *P. maximum* e 52 mg de sementes de *D. insularis*. As sementes foram adquiridas da empresa Agro Cosmos (Cosmos

Agrícolas Produção e Serviços Rurais Ltda.) situada no município de Engenheiro Coelho, São Paulo. Após a semeadura, as palhas, previamente picadas de forma manual em pedaços de 1 a 3 cm e pesadas, foram distribuídas sobre a superfície dos vasos. As quantidades de palha foram calculadas com base na área do vaso.

A aplicação do herbicida e a simulação de chuva foram feitas através de um pulverizador costal, pressurizado por CO₂, equipado com uma barra provida de um bico com ponta de pulverização do tipo leque 110.06 para a aplicação do produto e do tipo leque com defletor 130.04 para simulação da chuva, operado à pressão de 2 bar e velocidade constante. O herbicida foi aplicado na dose de 3,5 L ha⁻¹ sobre a palhada da soja e 5 L ha⁻¹ sobre a palhada da cana-de-açúcar, com um volume de calda de 200 L ha⁻¹. Após 24 h da aplicação do herbicida foi simulada uma chuva equivalente a 20 mm.

Posteriormente a realização da aplicação dos herbicidas, os vasos foram levados para uma câmara em condição controlada de temperatura (20-27°C), umidade (60%) e fotoperíodo (12h). Os vasos foram mantidos com irrigação ascendente de cerca de 57 mL dia-1. As avaliações de controle foram realizadas aos 7, 14, 21, 28 e 35 dias após simulação da chuva (DASC), onde foram contabilizados o número de plantas germinadas. Os dados obtidos referentes a germinação foram transformados em porcentagem. Aos 35 DASC a parte aérea das plantas foram cortadas rente ao solo, acondicionada em sacos de papel para secagem em estufa de circulação forçada de ar a 60°C por 96 h e aferido a massa.

4.8 Análise estatística

Os dados porcentagem de lixiviação, de sorção e dessorção, e eficácia de controle, assim como os valores de k_d e 1/n foram submetidos a análise de variância (ANOVA). Quando significativas, as médias foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade (p < 0,05). As figuras foram plotadas usando Sigma Plot (Versão 10.0 para Windows) na representação dos dados lixiviação, cinética de sorção e construção das isotermas de sorção-dessorção.

5. Resultados e Discussão

5.1 Potencial de lixiviação

A recuperação (soma das porcentagens de herbicidas nas profundidades do solo e lixiviado) foi de 90,67% a 105,58% para ¹⁴C-propisochlor, dentro do recomendado pela OECD (90% a 110%) para estudo de lixiviação com substância radiomarcada (OECD, 2004).

No tratamento controle, sem palha, após 200 mm de simulação de chuva, 73,72% da quantidade inicial aplicada do herbicida ¹⁴C-propisochlor, ficou retido nos primeiros 5 cm de solo e 83,64% na camada 0-10 cm. O acúmulo do produto nas camadas do solo foi decrescente em relação ao aumento da profundidade. Segundo Senseman (2007), o banco de sementes das plantas daninhas se concentra nos primeiros 5 cm do perfil do solo, sendo assim, herbicidas que permanecem nesta profundidade apresentam alta eficácia. No lixiviado foi obtido menos de 2% do ¹⁴C-propisochlor. Resultados semelhantes foi relatado por Konda e Pásztor (2001), os herbicidas propisochlor e acetochlor ficaram totalmente retidos na camada 0-5 cm e foram dissipados. Em solo argiloso os herbicidas acetochlor, alachlor e metolachlor ficaram retidos em grande parte na camada de 0-10 cm de solo, já em solo arenoso, com baixo teor de matéria orgânica, os herbicidas foram lixiviados pelo perfil do solo (BALINOVA, 1997). Ainda no mesmo trabalho, Balinova (1997) sugere que estes herbicidas do grupo das acetonilidas apresentam comportamento de lixiviação semelhantes. De acordo com Ma (2000), em condições de campo, menos de 1% de acetochlor foi encontrado em profundidade superior a 5 cm, sugerindo que este herbicida foi fortemente adsorvido pelo solo.

Chuvas de alta intensidade geralmente levam a maiores fluxos de água e soluto do que chuvas de baixa intensidade (QUISENBERRY; PHILLIPS; ZELEZNIK, 1994; TROJAN; LINDEN, 1992). Também em condição de campo, um evento de chuva inicial moveu o S-metolachlor no perfil do solo aumentando drasticamente a quantidade deste produto encontrada na profundidade de 7,5-15 cm (WESTRA et al., 2014). Outros autores estudaram o efeito de palhada na interceptação de herbicidas. Cavenaghi et al. (2007) reportou que 20 mm de precipitação foi o suficiente para lixiviar 58% do herbicida amicarbazona (solubilidade = 4.600 mg L⁻¹) aplicado sobre 20 t h¹ de palha de cana-de-açúcar. Segundo Negrisoli et al. (2011), 2,5 mm de precipitação

foi o suficiente para lixiviar a mistura de clomazone (solubilidade = 1.100 mg L⁻¹) e hexazinona (29.800 mg L⁻¹) aplicado sobre 5 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar. Estes resultados demonstram que hebicidas com maior solubilidade dependem de uma quantidade menor de precipitação para serem lixiviados. Entre os herbicidas do grupo químico cloroacetanilidas o propisochlor é o que tem a menor solubilidade em água, portanto, é esperado que seja menos móvel que os demais herbicidas do mesmo grupo.

Nos demais tratamentos, as quantidades retidas na palha foram expressivas, variando de 39,48 a 79,76% da quantidade inicial de ¹⁴C-propisochlor aplicada. O acúmulo do produto aumentou com o aumento da quantidade de palhada, ou seja, quanto maior a massa da palha na superfície do solo maior a quantidade de produto retido (Tabela 4).

Tabela 4 - Médias e desvios padrão das porcentagens do 14C-Propisochlor distribuído na palha, no perfil do solo e no lixiviado após 200 mm de chuva simulada, em 48 horas

Tratamentos	Distribuição do 14C-propisochlor (%)					
Tratamentos	Palha	Perfil do solo	Lixiviado			
Controle (sem palhada)	0,00 (<u>+</u> 0,00) Db	103,80 (<u>+</u> 12,04) Aa	1,78 (<u>+</u> 0,71) Ab			
5 t ha ⁻¹ de palha de cana-de-açúcar	71,81 (<u>+</u> 5,38) ABa	19,92 (<u>+</u> 2,53) DEb	0,67 (<u>+</u> 0,03) Ac			
10 t ha ⁻¹ de palha de cana-de-açúcar	77,88 (<u>+</u> 0,64) ABa	18,19 (<u>+</u> 1,43) Eb	0,53 (<u>+</u> 0,07) Ac			
20 t ha ⁻¹ de palha de cana-de-açúcar	79,76 (<u>+</u> 9,32) Aa	20,02 (<u>+</u> 7,77) DEb	0,62 (<u>+</u> 0,38) Ac			
2,5 t ha ⁻¹ de palha de soja	39,48 (<u>+</u> 8,45) Cb	58,84 (<u>+</u> 14,23) Ba	0,88 (<u>+</u> 0,02) Ac			
5 t ha ⁻¹ de palha de soja	61,02 (<u>+</u> 2,85) Ba	39,40 (<u>+</u> 0,37) Cb	0,72 (<u>+</u> 0,14) Ac			
10 t ha ⁻¹ de palha de soja	64,40 (<u>+</u> 1,99) ABa	37,22 (<u>+</u> 2,83) CDb	0,46 (<u>+</u> 0,03) Ac			
CV (%)		16,91				
DMScoluna		18,35				
DMS _{linha}		14,22				

^{*}Letras maiúsculas na coluna e minúsculas na linha

Desta forma, o menor acúmulo de ¹⁴C-propisochlor foi no tratamento com 2,5 t ha-¹ de palha de soja, este foi o único tratamento que a quantidade de produto interceptada na palhada foi menor que no solo. Apesar do acúmulo de ¹⁴C-propisochlor ter aumentado proporcionalmente com a quantidade de palhada, esta diferença não foi verificada estatisticamente entre os tratamentos com 5 e 10 t ha-¹ de palha de soja e entre os tratamentos com palha de cana-de-açúcar.

Os resultados sugerem que, após a aplicação de propisochlor, os processos de interceptação e retenção são significativos, uma vez que, a maior parte do produto foi recuperado no resíduo vegetal, exceto para o tratamento com 2,5 t ha-1 de palha de soja. Resultado semelhante foi encontrado por Aslam et al. (2015), 56% do S-metolachlor aplicado foi recuperado na palhada de milho e lablab, 32% na primeira camada de solo (0-5 cm) e não foi detectado na profundidade de 5-25 cm. No mesmo estudo, o S-metolachlor foi mais retido na palhada que o herbicida glifosato (48%), devido à natureza iônica do glifosato e a maior solubilidade quando comparado com o S-metolachlor.

Por outro lado, em alguns estudos em áreas de sistemas conservacionista de plantio, foi medida uma maior lixiviação de metolachlor em comparação com o preparo convencional. Isso porque em cultivos conservacionistas há uma maior predominância de macroporos, devido à superfície praticamente imperturbável e maior atividade da macrofauna. Estes macroporos promovem grandes vazios que garantem uma maior continuidade entre as matrizes do solo e do subsolo (HALL; MURRAY; HARTWIG, 1989; MYERS; WAGGER; LEIDY, 1995; WEBER; TAYLOR; WILKERSON, 2006).

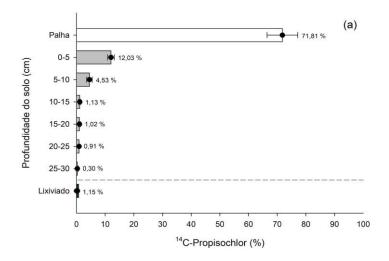
Ainda que, as quantidades de produto retidas nos tratamentos com 5 e 10 t ha-1 de palha de soja tenham sido menores que nos tratamentos com as mesmas quantidades de palha de cana-de-açúcar, esta diferença não foi verificada estatisticamente. Este resultado indica que o tipo de palhada não interfere significativamente na quantidade de propisochlor interceptado.

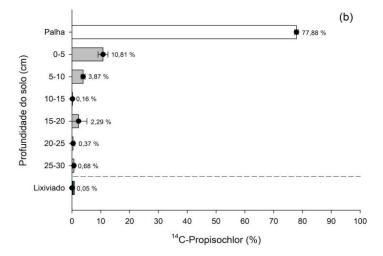
No solo, em todos os tratamentos, as maiores quantidades retidas de ¹⁴C-propisochlor foram nas camadas 0-5 cm (Figura 3). Nos tratamentos com palha de cana-de-açúcar, a interceptação do ¹⁴C-propisochlor na palha somado a primeira camada de solo variou entre 83,84 a 91,65%. Nos tratamentos com palha de soja, esses valores foram menores, variaram entre 71,65 a 78,01%. Sendo assim, a quantidade de produto no perfil do solo nos tratamentos com palha de soja foi maior que no tratamento com cana-de-açúcar.

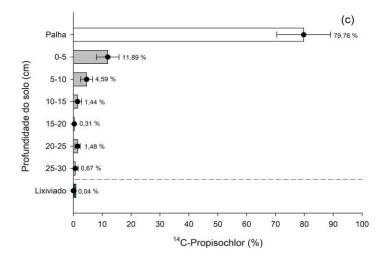
Menos de 1% do ¹⁴C-propisochlor foi lixiviado em todos os tratamentos com palhada. Este resultado sugere que apesar da pequena quantidade, o propisochlor tem potencial de ser lixiviado em condições extremas de chuva, como simulado durante o estudo. Não houve diferença na quantidade de produto lixiviado entre os tratamentos, incluindo o controle. Os dados indicam que a presença de palhada, tanto

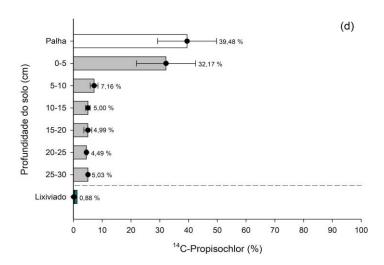
de cana-de-açúcar quanto de soja, altera o comportamento do propisochlor no perfil do solo, mas não tem impacto na quantidade de produto no lixiviado.

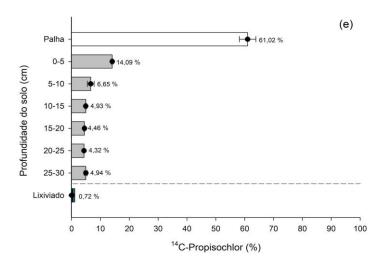
Figura 3 - Porcentagens do 14C-Propisochlor distribuído nas colunas e lixiviado após 200 mm de chuva simulada, em 48 horas. Solo com adição de 5 t ha-1 de palhada de canade-açúcar sobre o solo (a), com adição de 10 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar sobre o solo (b), com adição de 20 t ha-1 de palhada de cana-de-açúcar sobre o solo (c), com adição de 2,5 t ha-1 de palhada de soja sobre o solo (d), com adição de 5 t ha-1 de palhada de soja sobre o solo (e), com adição de 10 t ha-1 de palhada de soja sobre o solo (f) e solo sem adição de materiais orgânicos (controle) (g). Barra de erro representam o desvio padrão das duplicatas Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

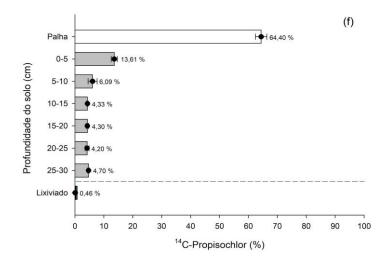


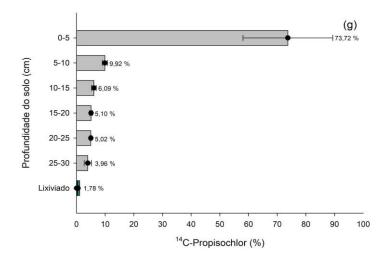








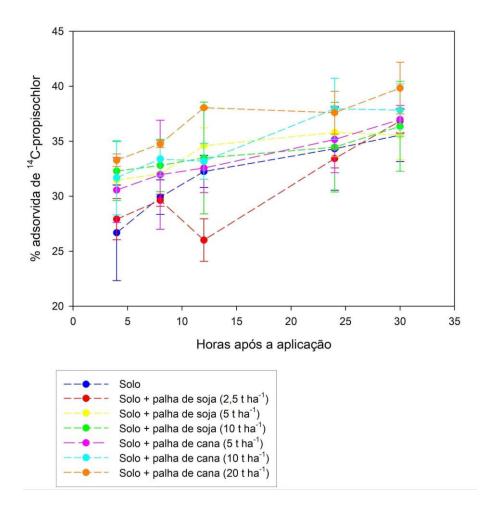




5.2 Potencial de sorção e dessorção

O gráfico de Sorção (%) versus tempo (Figura 4) do propisochlor mostrou que a sorção desse herbicida é um processo rápido. Em todos os tratamentos, do total adsorvido nas 30 h, mais de 75% foi adsorvido nas primeiras 4 h após o contato da solução, aumentando para 90 a 100% após 24 h.

Figura 4 - Gráfico da porcentagem acumulada de ¹⁴C-propisochlor absorvido em solo, solo + palha de cana-de-açúcar e solo + palha de soja em função do tempo. Barras representam o erro padrão da média da porcentagem. Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019



A adsorção inicial mais rápida pode estar relacionada com a adsorção nos locais mais acessíveis nos sítios de sorção, enquanto que, a fase mais lenta reflete a adsorção nos locais menos acessíveis. Segundo Pignatello e Xing (1996), as potenciais causas da fase de adsorção lenta são a energia de ativação das ligações e as limitações da difusão molecular na matéria orgânica, que resultam em pequenas alterações que podem ser facilmente mascaradas por erros analíticos.

As forças das interações intermoleculares disponíveis para compostos orgânicos neutros podem ser passageiras, a adsorção a uma superfície pode ser desativada ou apenas levemente ativada e, portanto, estes compostos podem adsorver e dessorver praticamente instantaneamente na microescala até atingir o equilíbrio. Por outro lado, a cinética lenta pode ser atribuída às restrições de

difusão das moléculas sorventes ao longo de quase todo o curso do tempo sorção/dessorção devido à natureza porosa das partículas (PIGNATELLO; XING, 1996). Os resultados encontrados são consistentes com a cinética de sorção de outros herbicidas não iônicos e iônicos, que observaram um fenômeno de absorção em duas fases (SINGH; KLOEPPEL; KLEIN, 2001).

O valor do coeficiente de sorção (Kd) variou entre 3,39 (± 0,06) e 4,28 (± 0,06) L kg⁻¹ (Tabela 5). O gradiente da quantidade de palhada teve um efeito positivo nos valores de Kd, ou seja, quanto maior a quantidade de palhada maior a sorção. Portanto, o valor de Kd para o tratamento sem palhada, apenas com solo, foi o menor resultado (3,39 ±0,06). Estes valores de Kd estão próximos aos resultados obtidos com outros herbicidas do mesmo grupo químico. Em um estudo com diferentes sistemas de cultivos os valores de Kd do S-metolachlor variaram de 1,3 a 8,7 L kg⁻¹ (ALLETTO et al., 2013) e em quatro diferentes tipos de solo variaram entre 0,6 a 5,7 L kg⁻¹ (WEBER; MCKINNON; SWAIN, 2003). Já o valor de Kd do Alachlor em tratamentos com adição de matéria orgânica no solo variou de 2,12 a 9,28 L kg⁻¹ (DAL BOSCO; SCHERER; ALTEVOGT, 2011).

Os tratamentos com 10 e 20 t ha⁻¹ de palhada de cana-de-açúcar apresentaram o maior valor de Kd, ou seja, são os tratamentos que apresentaram a maior potencial de sorção de propisochlor no campo. Por outro lado, os valores de kd para os tratamentos controle, apenas com solo, 2,5 t ha⁻¹ e 5 t ha⁻¹ não apresentaram diferença, indicando que estas quantidades de palhada não interferem significativamente no potencial de sorção do produto em campo. Os valores de kd nos tratamentos com 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar e soja não foram diferentes entre si, sugerindo que o tipo de palhada não tem efeito no potencial de sorção.

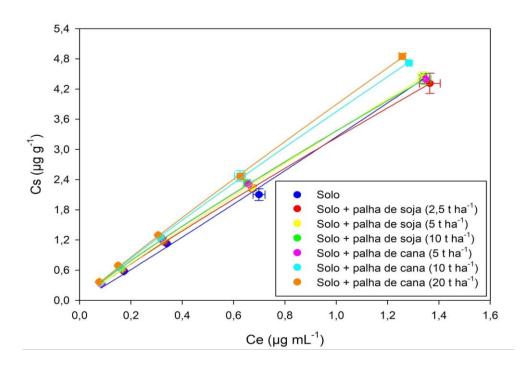
Em geral, os valores de Kd nos tratamentos com palha de cana-de-açúcar foram maiores que os valores com palha de soja (Tabela 5), esta diferença pode ser justificada pelo fato da densidade da palha de cana-de-açúcar ser menor do que da palha de soja. Apesar dos tratamentos terem a mesma massa de palhada, o volume da palha de cana-de-açúcar é maior que o volume da palha de soja, logo, a superfície de contato no tratamento com palha de cana-de-açúcar é maior.

Por esta diferença não ser estatisticamente significante, é possível inferir que a composição e a origem da palhada não tiveram impacto na adsorção do produto, diferente do que indicam alguns trabalhos (KILE et al., 1995; RUTHERFORD; CHIOU; KILE, 1992; GARBARINI; LION, 1986).

Para reduzir a variabilidade na adsorção entre os tratamentos, foram calculados os coeficientes normalizados (Koc) (Tabela 5). O Koc pode ser interpretado como uma medida da contribuição das forças hidrofóbicas para a sorção de compostos apolares (HASSETT; BENWART, 1989). Os valores de Koc entre os tratamentos variaram de 185,88 (± 2,55) a 200,82 (± 4,03) L kg⁻¹, e não foram significativamente diferentes entre si. Estes valores são consistentes com os resultados obtidos em outros trabalhos com herbicidas não iônicos, por exemplo, o valor de Koc do Alachlor, em diferentes solos, variou entre 181 e 454 (SCHWAB; SPLICHAL; BANKS, 2006) e do metolachlor variou entre 28 e 663 (TORRENTES, 1997; PUSINO; LIU; GESSA, 1992; JORDAN; HARVEY, 1978). O efeito da normalização para o teor do carbono orgânico apresentou um grande efeito na redução da variabilidade do coeficiente de sorção, indicando que o teor de carbono orgânico é um dos fatores responsáveis pela sorção do propisochlor.

As isotermas de sorção de Freundlich estão representadas na Figura 5. As constantes de Freundlich, Kf e 1/n, e os correspondentes coeficientes de determinação (R²) estão apresentados na Tabela 5. Eles mostram um ajuste muito bom dos dados à equação de Freundlich (R2 ≥ 0,99). O valor de Kf fornece uma indicação sobre a extensão da sorção, que é um parâmetro importante na comparação do nível de sorção de diferentes tratamentos (SINGH et al., 2010).

Figura 5 - Isotermas de sorção e dessorção de Freundlich para o 14C-propisochlor em solo, solo + palha de soja e solo + palha de cana. Barras representam o erro padrão da



média (n = 2) de Ce concentração em equilíbrio) e Cs (concentração no solo). Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Porém, é preciso ter cuidado ao comparar valores de Kf, se os valores 1/n não são estatisticamente equivalentes, a comparação dos valores Kf não tem significado (SONON; SCHWAB, 1995; KOSKINEN; HARPER, 1990). Desta forma, os valores de 1/n foram submetidos à análise de variância, onde se verificou que pelo menos uma das médias dos tratamentos era significativamente diferente das demais (p = 0,0094). Portanto, os valores de Kd são mais representativos na avaliação da sorção de propisochlor entre os tratamentos deste estudo.

Os valores de 1/n dos tratamentos foram aproximadamente iguais a 1 (0,90 a 1,03) (Tabela 5). De acordo com a classificação proposta por Giles et al. (1960), valores de 1/n muito próximos de um indicam uma curva do tipo C, ou seja, a disponibilidade dos sítios de adsorção permanece constante em todas as concentrações até a saturação. As isotermas do tipo C correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. As condições que favorecem esta curva são um substrato poroso com moléculas flexíveis e região de diferentes graus de solubilidade para o soluto e solutos com maior afinidade pelo o substrato do que pelo o solvente, permitindo fácil penetração no substrato. Já valores de inclinação inferiores a um indicam isotermas do tipo L.

As isotermas do tipo L correspondem a uma diminuição na disponibilidade dos

locais de sorção à medida que a concentração da solução aumenta. Isso significa que é mais provável que as moléculas sejam adsorvidas em uma posição plana e que não sofram uma forte concorrência das moléculas de solvente (GILES et al., 1960). Nesses casos, quanto maior a concentração do pesticida, menor o potencial de sorção e a porcentagem absorvida (MARCHESE, 2007). Ocorre frequentemente que as isotermas de adsorção do tipo L sejam muito próximas das curvas C, que podem ser interpretadas com descrições aproximadas (CALVET, 1989).

Os valores de 1/n encontrados, próximos a um, são comparáveis com os valores reportados na literatura para os ingredientes ativos alachlor (SCHWAB; SPLICHAL; BANKS, 2006), metolachlor (SINGH; KLOEPPEL; KLEIN, 2001). Em geral, os herbicidas metolachlor, alachlor e acetochlor apresentam isotermas do tipo L (WEBER; PETER, 1982; WEBER; MCKINNON; SWAIN, 2003, DORADO et al., 2005). Segundo Weber e Peter (1982), as acetanilidas são provavelmente adsorvidas à matéria orgânica de maneira planar através de ligações do tipo H entre o átomo de oxigênio do grupo carboxila da molécula e o átomo de hidrogênio dos grupos carboxila e hidroxila das superfícies orgânicas e através de ligações de transferência de cargas entre o núcleo aromático das moléculas de acetanilidas e os anéis aromáticos nas superfícies da matéria orgânica, daí as isotermas em forma de L.

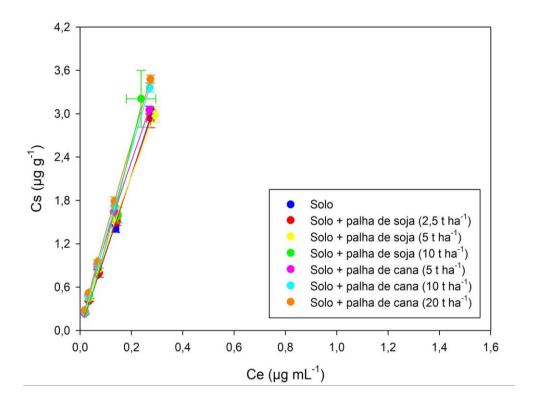
A porcentagem de ¹⁴C-propisochlor adsorvido variou entre 40,30% (± 0,45) a 46,03% (± 0,38), sendo que, o aumento da quantidade adsorvida foi proporcional ao aumento da massa de palhada adicionada (Tabela 5). No estudo de lixiviação, o acúmulo de ¹⁴C-propisochlor também foi proporcional ao aumento da massa de palhada adicionada à superfície. Desta forma, uma vez que, a mobilidade dos herbicidas é geralmente inversamente proporcional a sorção, é possível que a sorção do ¹⁴C-propisochlor tenha contribuído para a retenção do produto na palhada e, portanto, para a diminuição da lixiviação. Por outro lado, o fato das porcentagens sorvidas nos tratamentos controle, 2,5 t ha-¹ e 5 t ha-¹ de palha de soja não terem sido significativamente diferentes indica que a retenção do produto não se deve exclusivamente pela sorção deste na palhada.

A quantidade dessorvida de ¹⁴C-Propisochlor, expressa como porcentagem da quantidade adsorvida, foi calculada para cada um dos tratamentos (Tabela 6) a fim de avaliar a reversibilidade da adsorção. Entre 26,16% a 31,91% do total de ¹⁴C-Propisochlor adsorvido retornou para a solução do solo, indicando baixo potencial de dessorção. Como não houve diferença significativa entre os valores de dessorção

entre os tratamentos, é possível afirmar que a as variáveis tipo de palhada e quantidade de palhada não interferiu na dessorção do propisochlor.

A isoterma de Freundlich também ajustou satisfatoriamente aos dados de dessorção do propisochlor (Figura 6), constatado pelos altos valores de R2 (Tabela 6). Os valores de Kf_(des) foram maiores que seus respectivos Kf_(s), esta diferença indica que o processo de dessorção envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção. O mesmo comportamento foi reportado por Dal Bosco, Scherer e Altevogt (2011) para o herbicida alachlor.

Figura 6 - Isotermas de desorção e dessorção de Freundlich para o 14C-propisochlor em solo, solo + palha de soja e solo + palha de cana. Barras representam o erro padrão da média (n = 2) de Ce (concentração em equilíbrio) e Cs (concentração no solo). Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019



Para compostos orgânicos, como os pesticidas, é comum verificar que a energia de ligação na dessorção é maior que a energia de ligação na sorção, este fenômeno é conhecido como histerese (DAL BOSCO; SCHERER; ALTEVOGT, 2011; DING et al., 2002; REDDY; LOCKE; GASTON, 1998; CLAY; KOSKINEN, 1990).

O índice de histerese (H) é a relação entre o grau de linearidade da sorção e o grau de linearidade da dessorção e é usado para avaliar a reversibilidade no processo de sorção-dessorção. Quanto maior este índice (>1), maior a histerese e maior será a irreversibilidade do processo de sorção (ZHU; SELIM, 2000). Conforme os resultados apresentados na Tabela 6 observa-se que os valores de H foram próximos a 1, desta forma, não foi possível confirmar o fenômeno de histerese nos tratamentos.

Tabela 5 - Parâmetros da sorção e dessorção do propisochlor em solos sem adição de palhada (controle) e com adição de palha de cana-de-açúcar e com adição da palha de soja. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Tratamentos	K _d (sorção)	Koc (sorção)	K _{f (sorção)}	- 1/n _(sorção)	R^2	Sorção (%)	
Tratamentos		(L kg ⁻¹)		- I/II (sorçao)	IX-		
Controle - Solo	3,39 (<u>+</u> 0,06)d	200,38 (± 3,52)a	3,25 (± 0,10)c	1,0361 (<u>+</u> 0,03)b	0,9984	40,30 (± 0,45)d	
Solo + 2,5 t ha ⁻¹ palha de soja	3,51 (<u>+</u> 0,11)cd	198,33 (± 6,45)a	3,23 (± 0,20)c	0,9274 (<u>+</u> 0,03)a	1,0000	41,15 (± 0,83)cd	
Solo + 5 t ha ⁻¹ palha de soja	3,61 (<u>+</u> 0,01)cd	195,50 (± 0,29)a	3,36 (± 0,07)bc	0,9459 (<u>+</u> 0,04)ab	0,9996	41,90 (± 0,01)cd	
Solo + 10 t ha ⁻¹ palha de soja	3,75 (<u>+</u> 0,06)bc	187,46 (± 2,94)a	3,37 (± 0,12)bc	0,9007 (<u>+</u> 0,01)a	0,9996	42,75 (± 0,43)bc	
Solo + 5 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	3,70 (<u>+</u> 0,07) c	200,82 (± 4,03)a	3,37 (± 0,01)bc	0,9029 (<u>+</u> 0,00)a	0,9999	42,48 (± 0,46)bc	
Solo + 10 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	4,00 (<u>+</u> 0,07)ab	200,29 (± 3,52)a	3,75 (± 0,09)ab	0,9329 (<u>+</u> 0,01)a	0,9998	44,42 (± 0,43)ab	
Solo + 20 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	4,28 (<u>+</u> 0,06)a	185,88 (± 2,55)a	3,89 (± 0,10)a	0,9400 (<u>+</u> 0,01)a	0,9998	46,03 (± 0,38)a	
<i>p</i> valor	0,0002	0,0266 ^{ns}	0,0023	0,0094	-	0,0002	
DMS	0,2951	15,6675	0,3941	0,0910	-	1,9947	

DMS: diferença mínima significativa

ns: não significativo

Tabela 6 - Parâmetros da sorção do 14C-propisochlor em solos sem adição de palhada (controle) e com adição de palha de cana-de-açúcar e com adição da palha de soja. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Tratamentos	K _d (dessorção)	Koc (dessorção)	K _{f (dessorção)}	1/n (dessorção)	H (histerese)	R ²	Dessorção (%)*
		(L kg ⁻¹)					
Controle - Solo	11,35 (<u>+</u> 0,27)a	671,78 (<u>+</u> 15,73)a	10,80 (± 0,35)a	1,0027 (<u>+</u> 0,00)a	1,03	0,9991	30,70 (± 0,35)a
Solo + 2,5 t ha ⁻¹ palha de soja	11,36 (<u>+</u> 0,53)a	642,42 (+ 29,99)a	10,52 (± 1,08)a	0,9884 (<u>+</u> 0,08)a	0,94	0,9997	30,72 (± 1,06)a
Solo + 5 t ha ⁻¹ palha de soja	11,66 (<u>+</u> 0,07)a	632,05 (+ 3,80)a	9,02 (± 0,91)a	0,8938 (<u>+</u> 0,04)a	1,06	0,9997	30,10 (± 0,06)a
Solo + 10 t ha ⁻¹ palha de soja	12,95 (<u>+</u> 1,21)a	647,87 (+ 60,52)a	15,54 (± 8,56)a	1,1192 (<u>+</u> 0,26)a	0,80	0,9925	28,21 (± 1,92)a
Solo + 5 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	12,92 (<u>+</u> 0,10)a	700,59 (+ 5,40)a	9,82 (± 0,87)a	0,8909 (<u>+</u> 0,04)a	1,01	0,9998	28,01 (± 0,18)a
Solo + 10 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	12,02 (<u>+</u> 1,28)a	601,41 (+ 64,03)a	11,83 (± 5,67)a	0,9624 (<u>+</u> 0,34)a	0,97	0,9999	31,91 (± 5,65)a
Solo + 20 t ha ⁻¹ palha de cana-de-açúcar	14,20 (<u>+</u> 0,62)a	616,81 (+ 26,88)a	11,54 (± 0,13)a	0,9267 (<u>+</u> 0,02)a	1,01	1,0000	26,16 (± 0,80)a
<i>p</i> valor	0,0776ns	0,3505ns	0,6364	0,4838	-	-	0,3693 ^{ns}
DMS	3,3373	167,0073	17,5443	0,7502	-	-	10,2462

^{* %} dessorvida em relação ao total sorvido ao solo

DMS: diferença mínima significativa

ns: não significativo

5.3 Eficácia Agronômica

Nos tratamentos sem a aplicação do herbicida com *P. maximum*, pode-se verificar um efeito significativo da presença da palhada na porcentagem de plantas germinadas aos 7, 14, 21, 28 e 35 DASC e também na quantidade de matéria seca. A quantidade de plantas de *P. maximum* diminuíram proporcionalmente com o aumento das quantidades de palhada de cana-de-açúcar (5, 10 e 20 t ha⁻¹). A contagem realizada aos 35 DASC mostrou que a presença de 10 t ha⁻¹ e 20 t ha⁻¹ de palhada na superfície do solo reduziu consideravelmente o número de plantas emergidas, 84% e 95%, e a quantidade de matéria seca, 79% e 98%, quando comparadas com o tratamento sem palhada (Tabela 7). Outros autores também relataram o efeito inibidor da palha de cana-de-açúcar na emergência de plantas daninhas, a presença de 15 t ha⁻¹ de palhada reduziu a emergência de *P. maximum* em 65% (CORREIA; GOMES; PERUSSI, 2012). Correia e Durigan (2004), atribuíram a redução da viabilidade das sementes de *B. decumbens* na presença de cobertura de resíduos vegetais de cana-de-açúcar a fatores físico, químicos e biológicos inerentes a palhada.

Nos tratamentos com *D. insulari*s não foi verificado efeito significativo da palhada no controle da planta daninha, exceto no tratamento com 10 t ha-1 de palha de soja (Tabela 8). Apesar do início do experimento, aos 7 DASC, nos tratamentos sem aplicação do herbicida, a quantidade de plantas germinadas no tratamento sem palha ter sido superior aos demais tratamentos, essa diferença foi diminuindo ao longo do experimento. Nos 35 DASC a porcentagem de germinação nos tratamentos com 2,5 e 5 t ha-1 de palha de soja foi superior a 80%, sendo estatisticamente igual ao resultado obtido no tratamento sem palha. Mesmo no tratamento com 10 t ha-1 de palhada, apesar da diferença ter sido significativa, indicando controle da planta daninha ao final do período avaliativo, 65,87% das plantas daninhas germinaram. Em condições de campo esta situação demandaria um controle complementar desta planta daninha.

O propisochlor foi eficiente no controle de ambas as plantas daninhas nos tratamentos sem palhada. Os resultados de número de plantas emergidas indicaram um controle de 99,58% de *P. maximum* e 100% de *D. insularis*.

A aplicação de propisochlor nos tratamentos com palhada de soja apresentou um efeito significativo na porcentagem de germinação e na quantidade de matéria seca de *D. insularis*, quando comparado com os tratamentos sem a aplicação do herbicida (Tabela 8). Em todos os tratamentos o controle foi próximo a 100% (96,83% no tratamento com 2,5 t ha-1 de palha de soja, 100% no tratamento com 5 t ha-1 e 10 t ha-1 de palha de soja). Como apresentado anteriormente no estudo de lixiviação, boa parte do propisochlor tende a ficar retido na palha de soja (39,48% no tratamento com 2,5 t ha-1, 61,02% no tratamento com 5 t ha-1 e 64,40% no tratamento com 10 t ha-1), porém é possível que a quantidade que atinge o solo seja o suficiente para o controle satisfatório das plantas daninhas. Outra hipótese é que, apesar de retido, como foi verificado no estudo de adsorção, o produto não se encontra completamente adsorvido a palhada estando, portanto, livre para ser absorvido pela planta daninha. Logo, é possível que o herbicida remanescente na palhada seja absorvido pelas plântulas sobreviventes quando elas estavam crescendo através da camada de palha.

A porcentagem de germinação e a quantidade de matéria seca de *P. maximum* não foram diferentes entre os tratamentos com e sem aplicação de propisochlor sobre a palha de cana-de-açúcar (Tabela 7). No tratamento com 20 t ha-1 de palha de cana-de-açúcar, apenas a presença da palhada foi o suficiente para reduzir drasticamente a porcentagem de germinação da planta daninha (para 2,87% no tratamento sem aplicação do herbicida e 3,69% no tratamento com aplicação do herbicida).

No tratamento com 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, apesar da porcentagem de germinação não ter sido diferente entre os tratamentos com e sem propisochlor, a quantidade de matéria seca no tratamento com propisochlor foi sete vezes menor do que no tratamento sem aplicação (Tabela 7). Ou seja, apesar de terem germinado a mesma quantidade de plantas nos dois tratamentos, as plantas do tratamento com propisochlor eram menos vigorosas.

O menor controle de *P. maximum* foi obtido no tratamento com 5 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar (65,83% sem propisochlor e 65,41% com propisochlor, quando comparados ao tratamento controle sem palhada e sem herbicida) (Tabela 7). Estes dados indicam que, na presença da palhada, o produto não atingiu o solo. Este dado pode ser confirmado pelos resultados obtidos no estudo de lixiviação onde 77,88% do produto ficou retido na palhada mesmo após a simulação de 200 mm de precipitação. Quando retido pelos resíduos vegetais presentes no campo, as perdas dos herbicidas podem ocorrer devido a fotodegradação, volatilização e adsorção pela palhada

(CORREIA; DURIGAN; MELO, 2007). Segundo o estudo de adsorção apresentado neste trabalho, houve um aumento significativo na adsorção do propisochlor quando adicionado 5 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar, desta maneira, o produto não estaria livre para a absorção da plântula da planta daninha. Por outro lado, esta quantidade de palha não foi o suficiente para controlar satisfatoriamente o *P. maximum*.

Outros autores estudaram o efeito de palhada na eficácia de herbicidas. Correia, Gomes e Perussi (2012), reportou que o S-metolachlor foi eficiente no controle de *Brachiaria decumbens* e *P. maximum* na presença de até 15 t ha-1 de palha de cana-de-açúcar. Por outro lado, Teasdale et al. (2003) encontrou que metolachlor teve baixas concentrações no solo quando aplicado sobre resíduos culturais de *Vicia villosa*, o que resultou em um baixo controle de *Panicum dichotomiflorum*. Diversos fatores podem influenciar os resultados em estudo com palhada, por exemplo, o tamanho da palhada utilizada e a quantidade e a frequência da precipitação após a aplicação. Alguns autores relatam que a remoção de herbicida dos resíduos das culturas por chuvas depende da intensidade, quantidade e tempo após a aplicação do herbicida (DAO, 1995; MYERS; WAGGER; LEIDY, 1995; LOWDER; WEBER, 1979).

Tabela 7 - Porcentagem de germinação e massa de matéria seca da planta daninha *Pannicum maximum* nos tratamentos com e sem palhada de cana-de-açúcar, com e sem aplicação de propisochlor. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020

Trotomontos com D		Germinação (%)					Matária acca (Markari)
Tratamentos com Pa	annicum maximum	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	35 dias	Matéria seca (Kg ha-1)
Sem palha cana-de-açúcar	Sem propisochlor	39,34 (±14,17) b	87,30 (±10,99) c	95,90 (±12,01) c	97,54 (±12,30) c	98,36 (±10,96) c	207,47 (±52,99) c
5 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Sem propisochlor	9,43 (±4,71) a	26,23 (±8,47) b	30,74 (±6,74) b	31,97 (±4,73) b	33,61 (±4,13) b	50,91 (±10,86) b
10 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Sem propisochlor	1,64 (±1,34) a	5,33 (±5,25) a	12,70 (±4,90) a	13,52 (±4,10) a	13,93 (±4,92) a	43,53 (±13,14) ab
20 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Sem propisochlor	1,23 (±2,46) a	1,64 (±3,28) a	2,46 (±2,84) a	2,87 (±2,46) a	2,87 (±2,46) a	3,9 (±2,30) ab
Sem palha cana-de-açúcar	Com propisochlor	0,41 (±0,82) a	0,55 (±0,19) a				
5 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Com propisochlor	4,51 (±3,64) a	31,97 (±10,06) b	32,79 (±8,14) b	30,74 (±8,61) b	34,02 (±11,31) b	44,14 (±4,63) ab
10 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Com propisochlor	0,00 (±0,00) a	5,33 (±4,71) a	6,15 (±4,71) a	6,15 (±6,19) a	8,20 (±6,69) a	6,05 (±4,49) ab
20 t ha ⁻¹ palha cana-de-açúcar	Com propisochlor	0,00 (±0,00) a	2,87 (±3,38) a	3,69 (±4,31) a	3,69 (±4,31) a	3,69 (±4,31) a	5,76 (±5,89) ab
p va	lor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000
DM	S	13,55	16,90	16,18	16,17	16,85	47,18

DMS: diferença mínima significativa

ns: não significativo

Tabela 8 - Porcentagem de germinação e massa de matéria seca da planta daninha *Digitaria insularis* nos tratamentos com e sem palhada de soja, com e sem aplicação de propisochlor. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2020

Tratamentos	s com <i>Digitaria</i>		Germinação (%)				
insularis		7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	35 dias	Matéria seca (Kg ha ⁻¹)
Sem palha soja	Sem propisochlor	81,75 (±7,94) d	89,68 (±10,80) b	96,03 (±12,26) c	98,41 (±9,35) c	100,00 (±11,15) b	35,69 (±21,52) c
2,5 t ha ⁻¹ palha soja	Sem propisochlor	28,57 (±19,22) b	73,81 (±29,02) b	77,78 (±25,06) bc	84,92 (±22,80) bc	83,33 (±21,90) b	22,64 (±3,23) bc
5 t ha ⁻¹ palha soja	Sem propisochlor	56,35 (±17,65) c	82,54 (±37,56) b	86,51 (±34,62) bc	85,71 (±33,99) bc	88,89 (±38,18) b	29,65 (±13,29) c
10 t ha ⁻¹ palha soja	Sem propisochlor	36,51 (±10,53) bc	49,21 (±11,74) b	55,56 (±12,83) b	59,52 (±15,85) b	65,87 (±13,56) b	18,69 (±8,11) abc
Sem palha soja	Com propisochlor	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a
2,5 t ha ⁻¹ palha soja	Com propisochlor	1,59 (±3,17) a	1,59 (±3,17) a	1,59 (±3,17) a	2,38 (±4,76) a	3,17 (±4,49) a	1,46 (±1,63) ab
5 t ha ⁻¹ palha soja	Com propisochlor	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a
10 t ha ⁻¹ palha soja	Com propisochlor	0,79 (±1,59) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a	0,79 (±1,59) a	0,00 (±0,00) a	0,00 (±0,00) a
p v	/alor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000
D	MS	24,42	43,97	39,88	38,32	40,8	22,34

DMS: diferença mínima significativa

ns: não significativo

6. Conclusões

A adição de palha de cana-de-açúcar e de soja na superfície do solo reteve quantidades significativas de ¹⁴C-propisochlor, mesmo após a simulação de uma situação extrema de precipitação. A massa de palhada adicionada à superfície do solo foi diretamente proporcional a quantidade de produto acumulada nos resíduos vegetais. A mesma tendência foi verificada na sorção do produto, ou seja, a sorção do ¹⁴C-propisochlor aumentou proporcionalmente com o acréscimo da palhada. Desta forma, é possível concluir que o aumento da sorção do herbicida tenha contribuído na retenção deste na palhada. Por outro lado, o fato da sorção não ter aumentado na mesma proporção da quantidade retida, indica que a sorção não é o principal fator responsável pelo acúmulo do herbicida nos resíduos vegetais.

Apesar da grande quantidade de produto retido na palhada de soja, a eficácia do propisochlor no controle da planta daninha *D. insularis* não foi comprometida. Por outro lado, embora o acúmulo e a sorção de ¹⁴C-propisochlor nas palhadas de soja e cana-de-açúcar não terem apresentado diferenças, o resultado na eficácia do herbicida foi diferente. Na presença de palha de cana-de-açúcar, o controle da germinação de *P. maximum* não foi significante. Em contrapartida, a simples presença da palha de cana-de-açúcar apresentou um controle expressivo, porém não suficiente, do *P. maximum*, Em condições de campo esta situação demandaria um controle complementar desta planta daninha.

Referências

ACCINELLI, C. et al. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 33, n. 6, p. 495-500, jun. 2001.

ALLETTO, L.; COQUET, Y.; JUSTES, E. Effects of tillage and fallow period management on soil physical behavior and maize development. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 102, n. 1, p. 74-85, dez. 2011.

ALLETTO, L. et al. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, n. 2, p. 367-400, jan. 2010.

ALLETTO, L. et al. Tillage and fallow period management effects on the fate of the herbicide isoxaflutole in an irrigated continuous-maize field. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 153, p. 40-49, jun. 2012.

ALLETTO, L. et al. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 128, n. 1, p. 97-103, apr. 2013.

ASLAM, S. et al. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: a soil column experiment. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 71, n. 2, p. 278-291, feb. 2015.

ASSIS, E. C. et al. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 893-899, oct./dec. 2011.

BALINOVA, A. M. Acetochlor-a comparative study on parameters governing the potential for water pollution. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 645-658, feb. 1997.

BALL, D. A. Weed seedbank response to tillage, herbicides, and crop rotation sequence. **Weed Science**, Cambridge, v. 40, n. 4, p. 654-659, oct./dec., 1992.

BEDMAR F, et al. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 30, n 9, p. 1990-1996, jun. 2011.

BERRY, D. F.; BOYD, S. A. Decontamination of soil through enhanced formation of bound residues. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 19, n. 11, p. 1132-1133, nov.1985.

BOAHEN, P., ADDO-DARTEY, B., DELALI-DOGBE, G., ASARE-BOADI, E., TRIOMPHE, B., DAAMGARD-LARSEN, S., ASHBURNER, J. **Conservation agriculture as practiced in Ghana**. African Conservation Tillage Network, CIRAD and FAO. Nairobi, Kenya: World Agroforestry Center, 2007. 45 p. (Conservation Agriculture in Africa Series).

- BOLLAG, J.-M.; LIU, S.-Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment**: processes, impacts and modeling. Madison: SSSA, jan. 1990. v. 2, p. 169-211.
- BOYD, S. A.; XIANGCAN, J.; LEE, J.-F. Sorption of nonionic organic compounds by corn residues from a no-tillage field. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 19, n. 4, p. 734-738, oct. 1990.
- BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, Oxford, v. 18, n. 9-10, p. 1691-1706, sep./oct. 1989.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 83, p. 145-177, nov. 1989.
- CARMONA, R. Problemática e manejo de bancos de sementes de invasoras em solos agrícolas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 10, n. 1-2, p. 5-16, jan. 1992.
- CARBONARI, C. A. et al. Dynamics of sulfentrazone applied to sugarcane crop residues. **Weed Science**, Cambridge, v. 64, n. 1, p. 201-206, jan. 2016.
- CARTER, A. D. Leaching mechanisms. In: BROOKS, G.T., ROBERTS, T. R. **Pesticide Chemistry and Bioscience**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999. chap. 7, p. 291-301.
- CARTER, A. D. et al. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 113-122, jan. 2000.
- CAVENAGHI, A. L. et al. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccarum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25 n. 4 p. 831-837, out./dez. 2007.
- CAVERS, P. B. Seed banks in arable land. In: LECK, M. A., PARKER, V. T., SIMPSON, R. L. **Ecology of soil seedbanks**. San Diego: Academic Press, 1989. chap. 14, p. 309-328.
- CEREJEIRA, M. J. et al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, London, v. 37, n. 5, p. 1055-1063, mar. 2003.
- CERRI, C. C. et al. Greenhouse gas mitigation options in Brazil for land-use change, livestock and agriculture. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 1, p. 102-116, jan./feb. 2010.
- CHEMALE, V. M. Avaliação de cultivares de soja (*Glycine max (L.) Merrill*) em competição com *Euphorbia heterophylla L.* sob três densidades e dois períodos de ocorrência. 1982. 98 p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982.

- CHIRUKURI, R.; ATMAKURU, R. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 138, p. 932-939, nov. 2015.
- CLEMENTS, D. R. et al. Tillage effects on weed seed return and seedbank composition. **Weed Science**, Cambridge, v. 44, n. 2, p. 314-322, apr./jun. 1996.
- CLAY, S. A.; KOSKINEN, W. C. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. **Weed Science**, Cambridge, v. 38, n. 1, p. 74-80, jan. 1990.
- CLAY, S. A.; KOSKINEN, W. C.; CARLSON, P. Alachlor movement through intact soil columns taken from two tillage systems. **Weed Technology**, Cambridge, v. 5, n. 3, p. 485-489, jul./set. 1991.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar.** Safra 2018/19, n. 3, terceiro levantamento. Brasília, DF: CONAB, dez. 2019.
- CORREIA, N.M.; DURIGAN, J. C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 11-17, mar. 2004.
- CORREIA, N. M.; DURIGAN J. C.; MELO, W. J. Envelhecimento de resíduos vegetais sobre o solo e os reflexos na eficácia de herbicidas aplicados em pré-emergência. **Bragantina**, Campinas, v. 66, n. 1, p. 101-110, 2007.
- CORREIA, N. M.; REZENDE, P. D. **Manejo integrado de plantas daninhas na cultura da soja**. Lavras: Editora UFLA, 2002.
- CORREIA, N. M.; GOMES, L. P.; PERUSSI, F. J. Control of Brachiaria decumbens and Panicum maximum by S-metolachlor as influenced by the occurrence of rain and amount of sugarcane straw on the soil. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 34, n. 4, p. 379-387, dez. 2012.
- DAL BOSCO, S. M.; SCHERER, F.; ALTEVOGT, C. G. Nutritional status of patients with Down syndrome in Taquari Valley-RS. **ConScientiae Saúde**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 278-284, abr./jun. 2011.
- DAHIYA, R.; INGWERSEN, J.; STRECK, T. The effect of mulching and tillage on the water and temperature regimes of a loess soil: Experimental findings and modeling. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 96, n. 1-2, p. 52-63, oct. 2007.
- DAO, T. H. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, n. 1, p. 203-208, jan. 1991.
- DAO, T. H. Subsurface mobility of metribuzin as affected by crop residue placement and tillage method. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 6, p. 1193-1198, nov. 1995.

- DEC, J.; BOLLAG, J.-M. Determination of covalent and noncovalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, n. 12, p. 858-874, dez. 1997.
- DERPSCH, R.; FRIEDRICH, T.; KASSAM, A.; LI, H. Current status of adoption of notill farming in the world and some of its main benefits. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, Beijing, v. 3, p. 1–25, jan. 2010.
- DEVAULT, D. A. et al. Study of a vertical profile of pre-emergence herbicide contamination in middle Garonne sediments. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, London, v. 90, n. 3-6, p. 311-320, nov. 2010.
- DING, G. et al. Effect of cover crop management on soil organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 130, n. 3-4, p. 229-239, feb. 2006.
- DING, G. et al. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 9, p. 897-904, set. 2002.
- DORADO, J. et al. 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**, Washington, DC, v. 53, n. 13, p. 5359-5365, may 2005.
- DURIGAN, J. C.; TIMOSSI, P. C.; LEITE, G. J. Controle químico da tiririca (*Cyperus rotundus*), com e sem cobertura do solo pela palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 127-135, jan./mar. 2004.
- EDWARDS, J. H.; THURLOW, D. L.; EASON, J. T. Influence of tillage and crop rotation on yields of corn, soybean, and wheat. **Agronomy Journal**, Madison, v. 80, n. 1, p. 76-80, mar. 1988.
- EL-NAHHAL, Y. Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments. **Environmental Pollution**, Barking, v. 124, n. 1, p. 33-38, jul. 2003.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance propisochlor. **EFSA Journal**, Parma, v. 8, n. 9, p. 1769, mar. 2010.
- FAO. **FAOSTAT 2020**: banco de dados sobre alimentação e agricultura da FAO. Disponível em: http://faostat.fao.org/site/340/default.aspx. Acesso em: 1 jan. 2020.
- FAWCETT, R. S.; CHRISTENSEN, B. R.; TIERNEY, D. P. The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water: a review and analysis. **Journal of Soil and Water Conservation**, Ankeny, v. 49, n. 2, p. 126-135, mar. 1994.
- FERRI, M. V. W. et al. Activity, adsorption, and lixiviation of acetochlor in soil under no tillage and conventional tillage: influence of straw coverage. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, p. 627-640, feb. 2007.

- FLECK, N. G.; CANDEMIL, C. R. G. Interferência de plantas daninhas na cultura da soja (*Glycine max (L.) Merrill*). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 27-32, jan. 1995.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 1, p. 25-45, jan.1996.
- FUERST, E. P. Understanding the mode of action of the chloroacetamide and thiocarbamate herbicides. **Weed Technology**, Cambridge, v. 1, n. 4, p. 270-277, oct. 1987.
- GANNON, T. W. et al. Sorption of simazine and S-metolachlor to soils from a chronosequence of turf grass systems. **Weed Science**, Cambridge, v. 61, n. 3, p. 508-514, jul. 2013.
- GARBARINI, D. R.; LION, L. W. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 20, n. 12, p. 1263-1269, dez. 1986.
- GASTON, L. A.; BOQUET, D. J.; BOSCH, M. A. Fluometuron wash-off from cover crop residues and fate in a loessial soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 166, n. 10, p. 681-690, oct. 2001.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 3-14, apr. 2000.
- GILLES, C. H. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 2, p. 3973-3993, dez. 1960.
- GIORI, F. G. et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Oxford, v. 49, n. 5, p. 352-360, mar. 2014.
- GRAVENA, R. et al. Controle de plantas daninhas através da palha de cana-de-açúcar associada à mistura dos herbicidas trifloxysulfuron sodium + ametrina. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 419-427, jul./set. 2004.
- HALL, J. K.; MURRAY, M. R.; HARTWIG, N. L. Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, n. 4, p. 439-445, oct. 1989.
- HASKINS, B. **Using pre-emergent herbicide in conservation farming systems**. New South Wales, Australia: Department of Primary Industries, NSW Government, apr. 2012. 20 p.
- HASSETT, J. J.; BANWART, W. L. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: SAWHNEY, B. L.; BROWN, K. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: SSSA, jan. 1989. p. 31-44.

- HILLER, E.; KRASCSENITS, Z.; ČERŇANSKÝ, S. Sorption of acetochlor, atrazine, 2, 4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 80, n. 5, p. 412-416, abr. 2008.
- HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. **Pesticide properties in the environment**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 1995. 162 p.
- HUANG, L. Q.; FRINK, C. R. Distribution of atrazine, simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in Connecticut. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 43, n. 1, p. 159-164, jul. 1989.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS IBAMA. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Brasília, DF, 2019. Disponível em: http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos. Acesso em: 18 dez. 2019.
- INOUE, M. H. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 825-833, dez. 2010.
- INOUE, M. H. et al. Atividade residual de herbicidas pré-emergentes aplicados em solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 10, n. 3, p. 232-242, mar. 2011.
- ISENSEE, A. R.; NASH, R. G.; HELLING, C. S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 19, n. 3, p. 434-440, jul. 1990.
- JOHNSON, R. M.; SIMS, J. T. Influence of surface and subsoil properties on herbigide sorption by Atlantic Coastal Plain soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 155, n. 5, p. 339-348, may 1993.
- JORDAN, G. L.; HARVEY, R. G. Response of processing peas (*Pisum sativum*) and annual weeds to acetanilide herbicides. **Weed Science**, Cambridge, v. 26, n. 4, p. 313-317, jul. 1978.
- KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. In: WARE, G. W. et al. **Reviews of environmental contamination and toxicology**. New York: Springer, 2006. chap. 5, p. 149-217.
- KILE, D. E. et al. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 29, n. 5, p. 1401-1406, may 1995.
- KOLPIN, D. W.; SCHNOEBELEN, D. J.; THURMAN, E. M. Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. **Groundwater**, Worthington, v. 42, n. 4, p. 601-608, dez. 2005.

- KONDA L. N, PÁSZTOR Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propisochlor under field conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 49 n. 8 p. 3859-3863, aug. 2001.
- KONSTANTINOU, 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, n. 3, p. 555-570, jun. 2006.
- KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. **Pesticides in the soil environment**: processes, impacts and modeling. Madison: SSSA, 1990. v. 2, chap. 3, p. 51-77.
- KUVA, M. A. et al. Fitossociologia de comunidades de plantas daninhas em agro ecossistema cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 501-511, jul./set. 2007.
- LAL, R. Global overview of soil erosion. In: BARKER, R. S.; GEE, G. W.; ROSENZWEIG, C. **Soil and water science**: Key to understanding our Global environment. Hoboken: John Wiley & Sons, 1994. v. 41, chap. 5, p. 39-51.
- LAMOREAUX, R. J.; JAIN, R.; HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference**, Weeds, v. 2, p. 1015-1015, 1993.
- LARSON, W. E.; HOLT, R. F.; CARLSON, C. W. Residues for soil conservation. In: OSCHWALD, W. R. **Crop residue management systems**. Madison: SSSA, 1978. v. 31, p. 1-15.
- LEAL, M. R. L. V. et al. Sugarcane straw availability, quality, recoovery and energy use: A literature review. **Biomass Bioenergy**, Oxford, v. 53 p. 11-19, jun. 2013.
- LEWIS, S. H.; SALMELA, H.; OBBARD, D. J. Duplication and diversification of Dipteran Argonaute genes, and the evolutionary divergence of Piwi and Aubergine. **Genome Biology and Evolution**, Oxford, v. 8, n. 3, p. 507-518, mar. 2016.
- LOCKE, M. A.; BRYSON, C. T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, Cambridge, v. 45, p. 307-320, apr. 1997.
- LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas.** Plantio direto e convencional. 6.ed. Nova Odessa: Plantarum, 2006. 339 p.
- LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine retention by crop residues in reduced-tillage systems. **Proceedings of the Southern Weed Science Society**, Tulsa, v. 32, p. 303-307, jan. 1979.
- LOWDER, S. W.; WEBER, J. B. Atrazine efficacy and longevity as affected by tillage, liming, and fertilizer type. **Weed Science**, Cambridge, v. 30, n.3, p. 273-280, may 1982.

MA, Q. L. et al. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbuthylazine in an allophanic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 56, n. 2, p. 159-167, jan. 2000.

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

MATALLO, M. B. et al. Eficácia e seletividade do herbicida propisochlor aplicado em pré e pós-emergência, isolado e em misturas, sobre diferentes híbridos de milho. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 3, n. 2-3, p. 97-103, maio/dez. 2002.

MARÍN-BENITO, J. M. et al. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 499, p. 533-545, nov. 2014.

MARCHESE, L. Sorção / dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

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

MONQUERO, P. A. et al. Profundidade de semeadura, pH, textura e manejo da cobertura do solo na emergência de plântulas de *Rottboellia exaltata*. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 2799-2812, jan. 2012.

MYERS, J. L.; WAGGER, M. G.; LEIDY, R. B. Chemical movement in relation to tillage system and simulated rainfall intensity. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 6, p. 1183-1192, nov. 1995.

NEGRISOLI, E. et al. Influência da palha e da simulação de chuva sobre a eficácia da mistura formulada clomazone + hexazinone no controle de plantas daninhas em área de cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 169-177, mar. 2011.

NOVAK, J. M.; WATTS, D. W.; HUNT, P. G. Long-term tillage effects on atrazine and fluometuron sorption in Coastal Plain soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 60, n. 2-3, p. 165-173, dez. 1996.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. In: OECD **Guidelines for the Testing of Chemicals**. Paris: OECD Publishing, 2000. v. 1, p. 44.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. Test number 312: Leaching in Soil Columns. In: OECD. **Guidelines for the Testing of Chemicals**. Paris: OECD Publishing, 2004. v. 3, p. 15.

OLIVEIRA, A. R.; FREITAS, S. P. Palha de cana-de-açúcar associada ao herbicida trifloxysulfuron sodium + ametryn no controle de *Rottboellia exaltata*. **Bragantia**, Campinas, v. 68, n. 1, p. 187-194, jan. 2009.

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

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

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

PARIS, P. et al. **Monitoraggio nazionale dei pesticidi nelle acque** – Dati 2007–2008. Roma: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), 2010. 79 p. (Rapporto di Sintesi, 114).

PHILLIPS, R. E. et al. No-tillage agriculture. **Science**, Washington, DC, v. 208, n. 4448, p. 1108-1113, jun. 1980.

PHILLIPS, S. H. et al. **No-tillage farming.** 1. ed. Milwaee: Reiman Associates, 1973. 224 p.

PIGNATELLO, J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 30, n. 1, p. 1-11, dez. 1996.

POTTER, T. L. et al. Summer cover crops reduce atrazine leaching to shallow groundwater in southern Florida. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 36, n. 5, p. 1301-1309, set. 2007.

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

PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. **Pesticide Science**, London, v. 36, n. 3, p. 283-286, mar. 1992.

QUISENBERRY, V. L.; PHILLIPS, R. E.; ZELEZNIK, J. M. Spatial distribution of water and chloride macropore flow in a well-structured soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, n. 5, p. 1294-1300, set. 1994.

- RAVIOLA, M.; FERRERO, T.; FIORENZA, A. Le risorse idriche superficial Corsi d'acqua Rapporto sullo stato dell'ambiente in Piemonte nel 2009. **ARPA Rapporto sullo Stato dell'Ambiente in Piemonte,** Torino, v. 1, p. 66-72, jan. 2010.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A.; GASTON, L. A. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, n. 7, p. 501-509, jul. 1997.
- REDDY, K. N.; LOCKE, M. A. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. **Weed Science**, Cambridge, v. 46, n. 4, p. 494-500, jul./aug. 1998.
- RODRIGUES, B. N. et al. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 17, n. 3, p. 445-458, set./dez. 1999.
- 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**. 1. ed. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2008. cap. 11, p. 885-869.
- ROSSI, C. V. S. et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de canade-açúcar (*Saccarum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, n. 1, p. 223-230, mar. 2013.
- RYBERG, K. R. et al. **Trends in pesticide concentrations in urban streams in the United States, 1992-2008**. Washington, DC: US Geological Survey, 2010. 101 p. (Scientific Investigations Report, 5139).
- RUEDELL, J. A soja numa agricultura sustentável. In: SILVA, M. T. B. da. (Ed.). **A soja em rotação de culturas no plantio direto**. Cruz Alta: Fundacep; Fecotrigo, 1998. p. 1-34.
- RUTHERFORD, D. W.; CHIOU, C. T.; KILE, D. E. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 26, n. 2, p. 336-340, feb. 1992.
- SANCHEZ, P. A. Properties and Management of Soils in the Tropics. **Soil Science**, Baltimore, v. 124, n. 3, p. 187, set. 1977.
- SCHWAB, A. P.; SPLICHAL, P. A.; BANKS, M. K. Persistence of atrazine and alachlor in ground water aquifers and soil. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 171, n. 1-4, p. 203-235, mar. 2006.
- SELIM, H. M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, n. 4, p. 1445-1454, jul. 2003.
- SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 123, p. 63-76, aug. 1992.

- SENSEMAN, S. A. et al. **Herbicide handbook**. 9. ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.
- SILVA, F. A. M. et al. Dinâmica da água nas palhadas de milho, milheto e soja utilizadas em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 41, n. 5, p. 717-724, maio 2006
- SILVA, A. A. da et al. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A., **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas.** 1. ed. São Carlos: RiMa, 2014. p. 167-216.
- SIMONI, F. et al. Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 24, n. 4, p. 769-778, out./dez. 2006.
- SINGH, K. H.; CHAUHAN, J. S. Morphological descriptor of rapeseed mustard varieties. **Directorate of Rapeseed Mustard Research**, Sewar, jul. 2010. p. 61.
- SINGH, N.; KLOEPPEL, H.; KLEIN, W. Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B,** New York, v. 36 n. 4 p. 397-407, jul. 2001
- SIX, J.; ELLIOTT, E. T.; PAUSTIAN, K. Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no-tillage systems. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 5, p. 1350-1358, set. 1999.
- SCHMIDT, R. R. et al. HRAC classification of herbicides according to mode of action. **Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference**, Weeds, v. 3, p. 1133-1140, 1997.
- SONON, L. S.; SCHWAB, A. P. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. **Weed Science**, Cambridge, p. 461-466, jul./set. 1995.
- SOLOMON, K. R et al. **Praguicidas e o meio ambiente**. 1. ed. São Paulo: ILSI Brasil, 2010. 473 p.
- TEASDALE, J. R. et al. Influence of hairy vetch residue on atrazine and metolachlor soil solution concentration and weed emergence. **Weed Science**, Cambridge, v. 51, n. 4, p. 628-634, jul. 2003.
- TOFOLI, G. R. et al. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 27, n. 4, p. 815-821, out./dez. 2009.
- TONIÊTO, T. A. P. et al. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 64, n. 20, p. 3960-3966, jan. 2016.
- TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W. J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 45, n. 8, p. 3320-3325, aug. 1997.

- TROJAN, M. D.; LINDEN, D. R. Microrelief and rainfall effects on water and solute movement in earthworm burrows. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, n. 3, p. 727-733, may 1992.
- USEPA. **OCSPP Harmonized Test Guidelines.** Serie 835 Fate, transport and transformation test guidelines. Washington, DC, 2008.
- VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22., 2000, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p. 148-164.
- VON OEPEN, B.; KÖRDEL, W.; KLEIN, W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. **Chemosphere**, Oxford, v. 22, n. 3-4, p. 285-304, mar. / abr. 1991.
- WATTS, D. W.; HALL, J. K. Tillage and application effects on herbicide leaching and runoff. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 39, n. 3-4, p. 241-257, nov. 1996.
- WEBER, J. B.; MCKINNON, E. J.; SWAIN, L. R. Sorption and mobility of 14C-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 51, n. 19, p. 5752-5759, aug. 2003.
- WEBER, J. B. Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. In: FAUST, S. D. **Fate of organic pesticides in the aquatic environment.** Washington, DC: American Chemical Society, 1972. v. 111, p. 55–120.
- WEBER, J. B.; BEST, J. A.; GONESE, J. U. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. In: LINN, D. M. et al. **Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil**. Madison: SSSA, 1993. v. 32, chap. 11, p. 153-196.
- WEBER, J. B.; TAYLOR, K. A.; WILKERSON, G. G. Soil and Herbicide Properties Influenced Mobility of Atrazine, Metolachlor, and Primisulfuron-Methyl in Field Lysimeters. **Agronomy Journal**, Madison, v. 98, n. 1, p. 8-18, jan. 2006.
- WEBER, J. B.; TAYLOR, K. A.; WILKERSON, G. G. Soil cover and tillage influenced metolachlor mobility and dissipation in field lysimeters. **Agronomy Journal**, Madison, v. 98, n. 1, p. 19-25, jan. 2006.
- WEBER, J. B.; PETER, C. J. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor. **Weed Science**, Cambridge, v. 30, n. 1, p. 14-20, jan. 1982.
- WESTRA, E. P. et al. Dissipation and leaching of pyroxasulfone and S-metolachlor. **Weed Technology**, Cambridge, v. 28, n. 1, p. 72-81, jan. 2014.

WHITE, P. M.; RICE, C. W. Tillage effects on microbial and carbon dynamics during plant residue decomposition. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 73, n. 1, p. 138-145, jan. 2009.

WIESE, H. Nova apicultura. 6. ed. Porto Alegre: Agropecuária, 1985. 493 p.

WORSHAM, A. D. Role of cover crops in weed management and water quality. In: HARGROVE W. L. **Cover crops for clean water**. 1. ed. Ankeny: Soil and Water Conservation Society, 1991. p. 141-145.

YADAVA, J. S.; SINGH K. H. Manual of Nucleus and Breeder Seed Production in Rapeseed – Mustard. In: INDIAN COUNCIL OF AGRICULTURAL RESEARCH. Directorate of Rapeseed-Mustard Research. **Technical Bulletin No. 12.** Sewar: ICAR, 2001. 84 p.

YENISH, J. P.; DOLL, J. D.; BUHLER, D. D. Effects of tillage on vertical distribution and viability of weed seed in soil. **Weed Science**, Cambridge, v. 40, n. 3, p. 429-433, jul./set. 1992.

ZHU, H.; SELIM, H. M. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 165, n. 8, p. 632-645, aug. 2000.