

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

GUSTAVO VINÍCIOS MUNHOZ GARCIA

Comportamento de herbicidas pré-emergentes em palhadas de
diferentes plantas de cobertura

PIRACICABA
2022

GUSTAVO VINÍCIOS MUNHOZ GARCIA

Comportamento de herbicidas pré-emergentes em palhadas de
diferentes plantas de cobertura

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências do 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 Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

PIRACICABA

2022

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)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Munhoz-Garcia, Gustavo Vinícios

Comportamento de herbicidas pré-emergentes em palhadas de diferentes plantas de cobertura / Gustavo Vinícios Munhoz-Garcia; Orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2022.

102 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 da Universidade de São Paulo.

1. Herbicida pré-emergente 2. Lixiviação 3. Palhada 4. Radioisótopos 5. Sorção-Dessorção I. Título.

CDU 632.954 : 630*44

Elaborada por:

Adriana Bueno Moretti

CRB-8/2842

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

*Dedico a mim:
pela força, perspicácia, resiliência e por estar sempre
à postos para novos desafios.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família.

A mim.

Aos meus amigos, especialmente à Vanessa Takeshita.

Ao meu orientador, professor e amigo, Prof. Valdemar Tornisielo.

À toda a equipe do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do CENA/USP.

Aos funcionários do CENA/USP.

À Comissão de Pós-Graduação e todos seus funcionários, em especial à Cleide, Marcos e Magali.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura e à Universidade de São Paulo.

À banca examinadora.

À FAPESP (Processo 2020/12644-3) pela concessão da bolsa e recursos.

Ao CNPq pela concessão de auxílios ao PPG-Ciências e ao CENA.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Apoio de Pessoal de Ensino Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Há escolas que são gaiolas e há escolas que são asas

Escolas que são gaiolas existem para que os pássaros desaprendam a arte do voo.

Pássaros engaiolados são pássaros sob controle.

Engaiolados, o seu dono pode levá-los para onde quiser.

Pássaros engaiolados sempre têm um dono.

Deixaram de ser pássaros.

Porque a essência dos pássaros é o voo.

Escolas que são asas não amam pássaros engaiolados.

O que elas amam são pássaros em voo.

Existem para dar aos pássaros coragem para voar.

Ensinar o voo, isso elas não podem fazer, porque o voo já nasce dentro dos pássaros.

O voo não pode ser ensinado.

Só pode ser encorajado.

Rubem Alves

RESUMO

Munhoz-Garcia, G. V. **Comportamento de herbicidas pré-emergentes em palhadas de diferentes plantas de cobertura.** 2022. 102 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

A palhada presente em sistemas tropicais de cultivo contribui para o controle de plantas daninhas. Ao mesmo tempo em que, quando associada ao controle químico, pode resultar na redução da eficácia do produto. Herbicidas pré-emergentes como diclosulam e diuron são aplicados diretamente sobre o solo ou sobre a palhada. Ao serem aplicados no ambiente, esses herbicidas estão sujeitos a processos de transporte, retenção e degradação. A palhada pode ser uma barreira para que o herbicida atinja o banco de sementes do solo, reduzindo a eficácia do produto. E geralmente, essa retenção é atribuída à uma barreira física, sem considerar as possíveis interações químicas entre palhada e herbicida. Com isso, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da palhada na retenção e mobilidade de ^{14}C -diclosulam e ^{14}C -diuron, assim como os mecanismos envolvidos nessa interação. Para avaliar esses parâmetros, foram realizados estudos com técnicas radiométricas, espectroscópicas e microscópicas, em diferentes tipos de palhada (nabo-forrageiro – NF, trigo-mourisco – TM, aveia-preta – AP). A retenção de diuron e diclosulam é influenciada pelo tipo e quantidade de palhada ($p < 0,05$). Altas taxas de sorção de diuron (~45%) e diclosulam (~28%) foram observadas em palhada de AP. Enquanto menores quantidades de diclosulam (~22%) e diuron (~33%) foram sorvidas na palhada de NF. Maior sorção e menor dessorção foram observadas na palhada de AP, com maior lipofilicidade. Em quantidades $2,5 \text{ t ha}^{-1}$ cerca de 81-100% do diclosulam e 76-93% do diuron foram capazes de transpor a palhada. Com o aumento da quantidade de palhada (2,5 para 5 t ha^{-1}), ocorre a redução de 14 - 20% da lixiviação do diclosulam e 23 - 30% do diuron. Análises por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram alterações nas estruturas anatômicas da palhada de NF e TM após a sorção, resultado do processo de hidratação. Enquanto para AP, espaços porosos estão presentes aumentando a sorção e aprisionamento físico das moléculas. Foram encontradas alterações químicas na interação palhada-herbicida, como as ligações de aminas alifáticas e haloalcanos (C-Cl e C-F). Essa barreira química é resultante da interação entre os compostos da palhada (como celulose, hemicelulose, lignina) com radicais do herbicida. Dessa forma, o processo de retenção de herbicidas pré-emergentes na palhada se caracteriza como físico e químico, influenciado por aspectos químicos, físicos e anatômicos da palhada. Evidenciando os mecanismos de interação entre herbicidas e materiais orgânicos na redução da disponibilidade dessas moléculas no ambiente. Materiais orgânicos como a palhada podem atuar reduzindo o risco ambiental de herbicidas. Mas, também pode reduzir a eficácia de controle do herbicida contra o banco de sementes do solo.

Palavras-chave: Mobilidade. Retenção. Plantio-direto. Risco ambiental. Interação química.

ABSTRACT

Munhoz-Garcia, G. V. **Behavior of preemergent herbicides in the straw of different cover crops**. 2022. 102 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

The straw present in tropical cropping systems contributes to weed control. At the same time, when associated with chemical control, it can result in reduced product efficacy. Pre-emergent herbicides such as diclosulam and diuron are applied directly to the soil or to the straw. When applied to the environment, these herbicides are subject to transport, retention, and degradation processes. Straw can be a barrier for the herbicide to reach the soil seed bank, reducing the efficacy of the product. And usually, this retention is attributed to a physical barrier, without considering the possible chemical interactions between straw and herbicide. Therefore, the objective of this work was to evaluate the influence of straw on the retention and mobility of ^{14}C -diclosulam and ^{14}C -diuron, as well as the mechanisms involved in this interaction. To evaluate these parameters, studies were conducted with radiometric, spectroscopic, and microscopic techniques on different types of straw (forage turnip - FT, buckwheat - BW, and black oat - BO). The retention of diuron and diclosulam is influenced by the type and amount of straw ($p < 0.05$). High sorption rates of diclosulam (~28%) and diuron (~45%) were observed in BO straw. While lower amounts of diclosulam (~22%) and diuron (~33%) were sorbed in FT straw. Higher sorption and lower desorption were observed in the BO straw, with higher lipophilicity. At 2.5 t ha^{-1} about 81 - 100% of diclosulam and 76 - 93% of diuron were able to pass through the straw. With increasing the amount of straw (2.5 to 5 t ha^{-1}) a reduction of 14 - 20% of diclosulam and 23 - 30% of diuron leaching occurs. Scanning electron microscopy analysis showed changes in the anatomical structures of the FT and BW straw after sorption, a result of the hydration process. While for AP, porous spaces are present increasing sorption and physical trapping of the molecules. Chemical changes were found in the straw-herbicide interaction, such as aliphatic amine bonds and haloalkanes (C-Cl and C-F). This chemical barrier results from the interaction between straw compounds (such as cellulose, hemicellulose, and lignin) with herbicide radicals. Thus, the retention process of pre-emergent herbicides in straw is characterized as physical and chemical, influenced by chemical, physical and anatomical aspects of the straw. Evidencing the mechanisms of interaction between herbicides and organic materials in reducing the availability of these molecules in the environment. Organic materials such as straw can act to reduce the environmental risk of herbicides. But it can also reduce the control efficacy of the herbicide against the soil seed bank.

Keywords: Mobility. Retention. No-till system. Environmental risk. Chemical interaction.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 Efeito da palhada no controle de plantas daninhas em pré-emergência	17
2.2 Diclosulam e diuron no controle de plantas daninhas em pré-emergência	22
2.3 Comportamento de herbicidas no ambiente.....	23
2.4 Efeito da matéria orgânica no comportamento de herbicidas.....	26
2.5 Interações do herbicida com a palhada e a chuva	28
REFERÊNCIAS	31
3. COMO A PALHADA DE PLANTAS DE COBERTURA INTERFERE NA RETENÇÃO E DISPONIBILIDADE DE HERBICIDAS NO AMBIENTE?	46
3.1 Introdução.....	48
3.2 Material e Métodos	51
3.2.1 Cultivo das plantas de cobertura e preparo da palhada	51
3.2.2 Substância teste.....	51
3.2.3 Estudos de sorção-dessorção.....	51
3.2.4 Modelo da sorção-dessorção	54
3.2.5 Caracterização química e estrutural da palhada	55
3.2.6 Estudo de lixiviação.....	55
3.2.7 Modelo da lixiviação	57
3.3 Resultados e Discussão	58
3.3.1 Processo de sorção dos herbicidas na palhada	58
3.3.2 Dessorção dos herbicidas na palhada	61
3.3.3 Caracterização estrutural da palhada no processo de sorção	66
3.3.4 Interações químicas entre palhada e herbicida	69
3.3.5 Composição da palhada e efeito do tamanho do fragmento na retenção de diuron e diclosulam.	71
3.3.6 Lixiviação de diclosulam e diuron em diferentes palhadas.....	73
3.4 Conclusão.....	78
Referências	79
ANEXOS.....	91
Anexo A	93
Anexo B	100

1. INTRODUÇÃO

O investimento na tecnificação do campo e na otimização dos recursos de produção resultou no aumento da produtividade agrícola mundial (FAO, 2022). Diversas possibilidades de manejo das áreas cultivadas podem ser empregadas, principalmente no Brasil, com distintos cenários de produção. Estes, variam de acordo com as culturas a serem implantadas na safra e safrinha, os insumos necessários e as formas de empregar esses insumos. Com a intensificação da produção, ocorre a necessidade do manejo de plantas daninhas (Chauhan, 2019). Nesse manejo, o controle químico utilizando herbicidas é uma prática bastante difundida entre os produtores devido sua praticidade e eficiência. Assim como a adoção do sistema de plantio-direto (SPD).

O SPD e o uso de culturas de cobertura são fatores principais da agricultura conservacionista (Abdollahi et al., 2014). A implementação do SPD como alternativa conservacionista ao sistema convencional de cultivo foi um grande marco na agricultura brasileira. No sistema convencional ocorre o preparo do solo por operações de aração e gradagem. Isso remove os restos culturais da superfície do solo e favorece a degradação do solo (Zhao et al., 2017). Já no sistema de plantio direto não ocorrem as operações de preparo do solo. No SPD há o revolvimento mínimo, a cobertura do solo com palhada/plantas de cobertura e a manutenção dos restos culturais, reduzindo os processos de degradação do solo (Abdollahi et al., 2014). O último censo do IBGE, realizado em 2017 aponta que cerca de 33 milhões de hectares foram cultivados em SPD no Brasil (IBGE, 2017). Esse sistema de cultivo também é adotado em nível mundial, nos Estados Unidos (42 milhões de ha), Canadá (19 milhões de ha) e Austrália (14 milhões de ha) (FAO, 2019).

A aplicação de herbicidas pré-emergentes no SPD pode ser associada ao uso de plantas de cobertura e formação de palhada para o controle de plantas daninhas neste sistema (Osipitan et al., 2019). Nesses casos, a aplicação ocorre sobre a palhada, que se constitui numa barreira para o herbicida atingir o solo e exercer o controle do banco de sementes (Monquero et al., 2008). Em alguns casos esses herbicidas são aplicados no momento da dessecação da cultura de cobertura, o que também resulta na redução da quantidade de ingrediente ativo (i.a.) que atinge o banco de sementes (Macedo et al., 2020). Essa palhada pode ser decorrente de um sistema de integração de culturas (como o Sistema Santa Fé), do cultivo de plantas

de coberturas (cultivo de aveia-preta na entre-safra) ou restos culturais da cultura anterior (rotações de culturas comerciais como soja-milho, algodão-soja).

O papel da palhada no controle de plantas daninhas é evidenciado para diversas palhadas como, aveia-preta, braquiária, nabo-forrageiro e várias outras (Oliveira et al., 2001; Balbinot Junior et al., 2003; Gravena et al., 2004; Corrêa et al., 2004; Braz et al., 2006; Noce et al., 2008; Queiroz et al., 2010; Lima et al., 2014; Bulan et al., 2015; Wittwer et al., 2017; Mennan et al., 2020). Seu efeito no controle de plantas daninhas ocorre por aspectos químicos, através da liberação de compostos alelopáticos; físicos, pela barreira formada na superfície do solo e biológico, pelo aumento da macro e microfauna que atuam na degradação das sementes (Arévalo, 1998; Theisen; Vidal, 1999; Zablotowicz et al., 2007; Bellapart, 2016; Rehman et al., 2019; Osipitan et al., 2019; Gerhards; Shappert, 2020). O SPD possui limitações referentes ao manejo de plantas daninhas, como a quantidade de palhada no sistema necessária para o controle significativo de espécies invasoras (Gravena et al., 2004). Além disto, a interceptação de herbicidas pré-emergentes pela palhada pode contribuir com estas limitações. Esses herbicidas podem ficar retidos na palhada e expostos às condições adversas, que provocando redução na eficácia agrônômica (Banks; Robinson, 1986; Rodrigues et al., 2000; Cavenaghi et al., 2007; Rossi et al., 2013).

Herbicidas pré-emergentes como diclosulam e diuron são registrados isolados ou em mistura com outros ingredientes ativos. O diclosulam possui um amplo espectro de ação e controla espécies de difícil controle, como *Conyza bonariensis*, *Digitaria insularis*, *Bidens pilosa*, *Amaranthus viridis*, *Euphorbia heterophylla*, *Sida rhombifolia*, *Spermacoce latifolia* e *Ipomoea grandifolia*. O diuron também apresenta um bom espectro de controle de plantas daninhas problemáticas, como *Brachiaria plantaginea*, *Eleusine indica*, *Leonurus sibiricus* e *Commelina benghalensis* (Brasil, 2022). Ambos os herbicidas vêm sendo empregados no manejo de plantas daninhas em culturas no sistema de plantio direto, como soja, cana-de-açúcar e algodão. Muitas vezes esses herbicidas podem ser aplicados sobre a palhada da cultura anterior ou de uma cultura de cobertura, como a aveia-preta, nabo-forrageiro e trigo-mourisco.

Ao serem aplicados no ambiente, os herbicidas estão sujeitos a processos de transporte, retenção e degradação (Lavorenti, 2019). E por isso, esses processos necessitam ser estudados (Doran; Parking, 1994). A retenção, através da sorção-dessorção, regula a quantidade de herbicida disponível na solução do solo. Esse

processo é importante para a disponibilidade do herbicida aos outros processos, como o transporte e a degradação (Silva et al., 2014). As propriedades físico-químicas do herbicida interagem com as características do ambiente, determinando a dinâmica ambiental e eficácia do herbicida (Christoffoleti et al., 2009; Guimarães et al., 2022).

Quando os herbicidas são aplicados sobre a palhada, eles ficam expostos à volatilização e fotodegradação, até serem lixiviados para o solo pela água da chuva ou irrigação (Locke; Bryson, 1997; Maciel; Velini, 2005; Simoni et al., 2006; Tropaldi et al., 2021). Evidenciando a ação da palhada como uma barreira física para o herbicida. Essa barreira aumenta com o aumento da quantidade de palhada no sistema, reduzindo a concentração de herbicida que atinge a região do banco de sementes (Monquero et al., 2008). Embora o processo de retenção de herbicidas na palhada seja atribuído apenas a uma barreira física, supõe-se que a palhada também atue como uma barreira química para o herbicida através do processo de retenção do produto na palhada (Clark et al., 2019). Essa retenção pode ocorrer por interações químicas ou aprisionamento físico do herbicida (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2016a; Sizmur et al., 2017; Zbair et al., 2020).

A interação desses herbicidas com a matéria orgânica (MO) do solo e/ou com a palhada na superfície pode apresentar problemas no manejo de plantas daninhas. Várias pesquisas a respeito da interação de herbicidas com a MO do solo, avaliaram o comportamento de herbicidas em função da adição de MO no solo (Prata et al., 2001; Regitano et al., 2001; Mendes et al., 2019; Takeshita, 2019; Takeshita et al., 2020), mas não caracterizam a interação específica do herbicida com a palhada. Por isso, o papel da palhada na retenção dos herbicidas ainda não é bem compreendido. O que estimula a necessidade de novos estudos e discussões acerca do mecanismo de retenção de herbicidas na palhada.

Neste sentido, este trabalho tem por objetivo compreender melhor a relação da palhada com o controle de plantas daninhas, bem como a mobilidade de herbicidas no solo na presença da palhada. Ainda, elencar os principais fatores que influenciam a capacidade do herbicida em transpor a palhada. Para responder aos questionamentos e hipóteses comentadas nessa seção, será apresentado o artigo científico intitulado “Como a palhada das plantas de cobertura interfere na retenção e disponibilidade de herbicidas pré-emergentes?” que propõe os mecanismos de retenção de diclosulam em diuron em diferentes palhadas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Efeito da palhada no controle de plantas daninhas em pré-emergência

A manutenção da palhada sobre o solo contribui para o controle de plantas daninhas (Tabela 2.1). É possível encontrar casos eficientes de controle de plantas daninhas apenas com o uso da palhada. Por exemplo, a palhada de aveia-preta pode controlar até 99% da infestação de capim-marmelada (Fornarolli et al., 1998). A palhada de nabo-forrageiro e trigo-mourisco chegam a controlar mais de 70% da comunidade infestante de uma área (Sturm et al., 2018; Shappert et al., 2019). Em outros casos, a palhada pode não apresentar uma alta eficácia no controle, como a palhada de cana-de-açúcar em *Ipomoea hederifolia*, *Brachiaria plantaginea*, *B. decumbens* e *Rottboellia exaltata* (Correia et al., 2013a; 2013b) (Tabela 2.1). Esse controle ocorre principalmente nos estádios iniciais de desenvolvimento da cultura e não dispensa o uso de outros métodos integrados para o controle de plantas daninhas (Alonso-Ayuso et al., 2018; Randrianjafizanaka et al., 2018). Essa variação do efeito da palhada sobre as plantas daninhas e o banco de sementes ocorre em função da interação dos aspectos físicos, químicos e biológicos da palhada com as características biológicas das plantas daninhas da área. Outros resultados do efeito de diferentes tipos de palhada no controle de plantas daninhas podem ser consultados na Tabela 1 do Anexo A.

Na Figura 2.1 são apresentados os aspectos da dinâmica da palhada no controle de plantas daninhas. A interação com outros fatores inerentes ao ambiente e as características biológicas das espécies de plantas daninhas também estão representados no esquema.

Embora o efeito da luz na germinação das sementes seja muito variável (Marcos Filho, 2015), é necessário entender esse aspecto biológico e sua relação com o controle exercido pela palhada. O fotoblastismo corresponde à resposta e sensibilidade da semente à luz. Sementes que necessitam de maior quantidade de luz para germinar são chamadas de fotoblásticas positivas, já sementes que necessitam de menos ou nenhuma quantidade de luz, são chamadas de fotoblásticas negativas (Figura 2.1a). Algumas sementes são indiferentes à luz e germinam na presença ou ausência de luminosidade, chamadas de fotoblásticas neutras, como o leiteiro (*Euphorbia heterophylla*) e o capim-marmelada (*B. plantaginea*) (Salvador et al., 2007).

Tabela 2.1 – Resultados do controle de plantas daninhas com diferentes tipos de palhada. Dados retirados da literatura

Tipo de palhada	Quantidade (t ha ⁻¹)	Efeito*	Autores
Aveia-preta (<i>Avena strigosa</i>)	1,4 - 2,1	Redução em 53% na densidade de plantas daninhas no ano 1 e 83% no ano 2	Schappert et al. (2019)
	4,0	80% de controle das plantas daninhas totais.	Corrêa et al. (2004)
	4,5	Controle de 97% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	Fornarolli et al. (1998)
	7	Redução de 14% da MS da comunidade infestante no milho em V2.	Rodrigues et al. (2000)
		Controle de 71% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	
		Controle de 35% da população de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).	
	9,0	Controle de 43% da população de Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).	Fornarolli et al. (1998)
		Controle de 99% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	
14	Controle de 98% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	Rodrigues et al. (2000)	
	Controle de 79% da população de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).		
14	Controle de 94% da população de Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).	Rodrigues et al. (2000)	
	Controle de 94% da população de Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).		
Nabo-forrageiro (<i>Raphanus sativus</i>)	1,2 - 1,6	Redução de 79% na densidade de plantas no ano 1 e 71% no ano 2.	Schappert et al. (2019)

	2,2	53,5% de controle das plantas daninhas totais.	Corrêa et al. (2004)
	2,9	Redução em 40% na biomassa das plantas daninhas.	Akbari et al. (2019)
	-	Redução de 77% da biomassa de <i>Stellaria media</i> e 89% em <i>Alopecurus myosuroides</i> .	Sturm et al. (2018)
Trigo-mourisco (<i>Fagopyrum esculentum</i>)	2,6	Redução de 77% da biomassa de morugem (<i>Stellaria media</i>).	Sturm et al. (2018)
	3,4	Redução em 4x a massa seca das plantas daninhas (1200 g m ⁻² para 300 g m ⁻²).	Tursun et al. (2018)
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	5	Redução de 36% da MS para <i>Ipomoea grandifolia</i> .	Negrisola et al. (2007)
	10	Aumento da MS em 57% para <i>Brachiaria decumbens</i> e 16% para <i>Brachiaria plantaginea</i> .	Correia et al. (2013 ^a)
		Aumento de 24% na densidade de plantas de <i>Ipomoea hederifolia</i> aos 14 dias após a simulação de chuvas.	
	Aumento de 78% na densidade de plantas de <i>Ipomoea quamoclit</i> aos 14 dias após a simulação de chuvas.		
	14	55% de controle de <i>Ipomoea hederifolia</i> aos 92 DAA e 10% após 184 DAA.	Monquero et al. (2007)
		60% de controle de <i>Ipomoea quamoclit</i> aos 92 DAA e 15% após 184 DAA.	
15 - 20	Redução na germinação de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).	Oliveira et al. (2009)	
16	Controle satisfatório de <i>Rottboellia exaltata</i> sem necessidade de complementar com herbicida.	Correia et al. (2013b)	
0; 5; 10 e 15	Não diminuiu a densidade de plantas de <i>Rottboellia exaltata</i> .		

*Efeito calculado em relação à testemunha sem o emprego de nenhum método de controle. MS – Massa seca.

Plantas fotoblásticas positivas são mais sensíveis à presença da palhada pelo impedimento da chegada de luz na superfície, dessa forma, ocorre a redução na germinação, como em sementes de buva (*Conyza bonariensis*), picão-branco (*Galinsoga parviflora*) e guanxuma (*Sida sp.*) (Seidel et al., 2019; Witter et al., 2019). Quando a planta é fotoblástica negativa ou neutra, a presença da palhada pode favorecer o ambiente ideal para germinação (Figura 2.1a). Espécies com alto grau de tolerância ao sombreamento, como as cordas-de-viola, podem ter sua germinação estimulada na presença da palhada (Tabela 2.1).

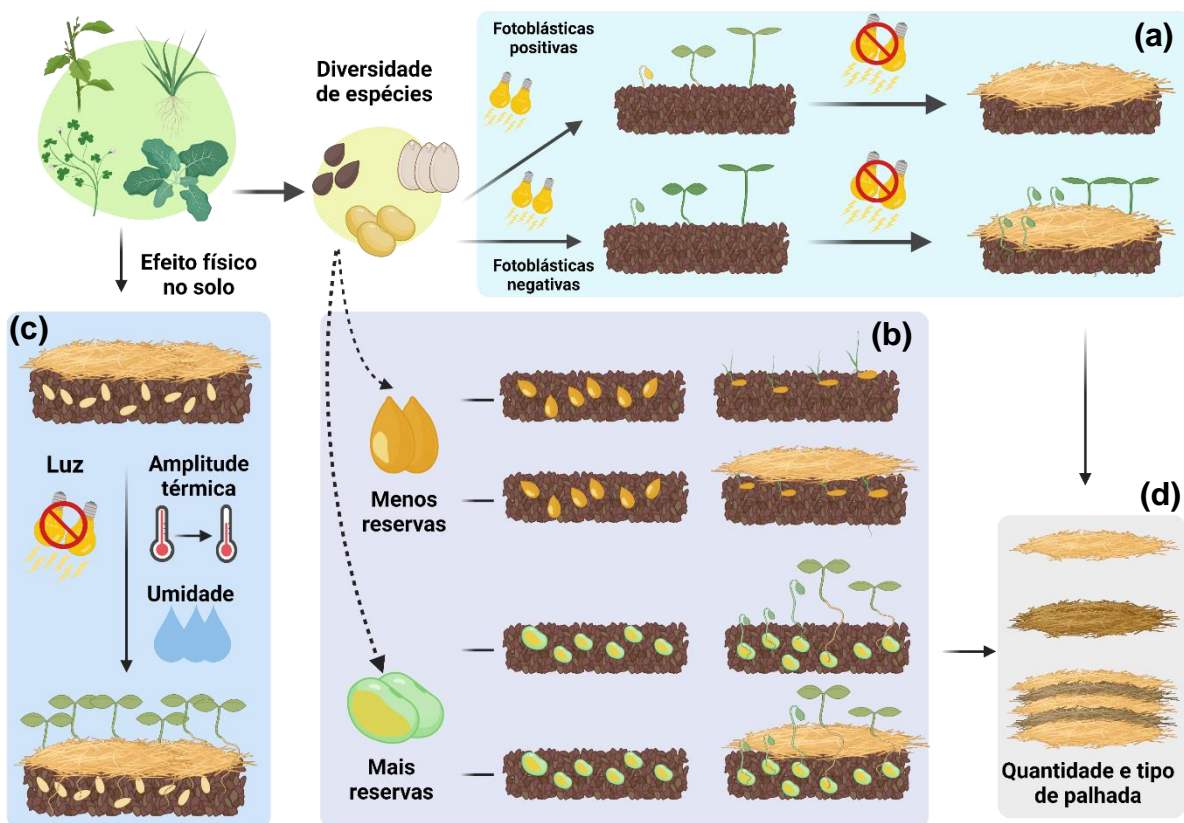


Figura 2.1 – Efeito da palhada no ambiente, no controle de plantas daninhas em pré-emergência e sua relação com características biológicas da espécie-alvo. (a) Influência do fotoblastismo na resposta da espécie à palhada. (b) Relação entre o conteúdo de reservas da semente e o controle exercido pela palhada. (c) Mudanças físicas no ambiente ocasionados pela palhada. (d) Fatores relacionados a palhada que influenciam o controle de plantas daninhas. Fonte: Gustavo V. Munhoz-Garcia (2022).

O tamanho da semente é outra característica biológica que influencia o controle do banco de sementes pela palhada. Espécies que produzem sementes com menores quantidades de reservas, como as gramíneas, são mais sensíveis ao efeito da

palhada (Tabela 2.1, Figura 2.1b) (Machado et al., 2000; Pitelli et al., 2001; Correia; Durigan, 2004). Também ocorrem respostas diferentes à palhada em plantas daninhas do mesmo gênero. Estudos com *E. heterophylla* (sementes grandes) concluíram que a espécie possui menor sensibilidade à palhada e consegue germinar sob quantidades de 20 t ha⁻¹. Enquanto *E. hirta* e *E. hyossifolia* (sementes pequenas) têm germinação inibida por apenas 5 t ha⁻¹ do material (Ferreira et al., 2017).

O controle das plantas daninhas proporcionado pela palhada é decorrente da sua ação física, química e biológica sobre as sementes e plântulas. A redução da amplitude térmica, impedimento da luz e manutenção da umidade do solo são efeitos físicos da palhada no ambiente, que interferem na germinação das sementes de plantas daninhas (Figura 2.1c). Sementes que precisam de uma alta amplitude térmica para superarem a dormência têm a germinação/desenvolvimento reduzido na presença de palhada (Teasdale; Mohler, 1996). Por outro lado, sementes indiferentes à luz e à amplitude térmica podem ser estimuladas pelo ambiente escuro e úmido ocasionado pela camada de palhada na superfície (Salvador, 2007). A resposta de cada espécie também dependerá da quantidade, tipo de palhada presente na área (Figura 2.1d) e o grau de decomposição da palhada.

A quantidade de palhada afeta diretamente o controle da maioria das espécies de plantas daninhas. Quanto maior a quantidade de palhada, maior é a barreira física para a semente ultrapassar e maior é a eficácia de controle (Osipitan et al., 2019). Além disso, a camada de palhada impede a entrada de luz solar e prejudica a fotossíntese, fazendo com que as plântulas morram por esgotamento das reservas da semente (Salvador, 2007); também reduz a amplitude térmica do solo, fazendo com que a germinação e desenvolvimento da plântula seja reduzida (Kahimba et al., 2007). Nem todas as palhadas são eficientes no controle das plantas daninhas, o controle depende do tipo de palhada (Soti; Racelis, 2020). Pois, é preciso considerar aspectos químicos, como a liberação de alelopáticos da palhada; a sensibilidade das espécies a esses alelopáticos e a degradação da palhada (Rugare et al., 2019; Farooq et al., 2020; Mennan et al., 2020). A liberação de alelopáticos se relaciona com a degradação da palhada, que é determinada principalmente pela relação C/N. Palhadas de aveia-preta e cana-de-açúcar possuem maior relação C/N que nabo-forrageiro e trigo-mourisco (Giacomini et al., 2003; Saunders et al., 2015). Palhadas com alta relação C/N são degradadas de maneira mais lenta e permanecem por mais tempo na área (Seidel et al., 2019), proporcionando maior efeito físico sobre as plantas

daninhas/sementes. Por outro lado, a degradação das palhadas com baixa relação C/N resulta na rápida liberação de aleloquímicos, proporcionando uma ação química sobre as sementes e plântulas (Farooq et al., 2011; Tabaglio et al., 2013).

2.2 Diclosulam e diuron no controle de plantas daninhas em pré-emergência

O controle de plantas daninhas em pré-emergência da planta daninha e da cultura é realizado com aplicação de herbicidas direcionados ao solo. Essa modalidade de aplicação permite o controle do banco de sementes e plântulas antes do processo de competição com a cultura. E o posicionamento desses produtos pode reduzir a necessidade de aplicações para controle em pós-emergência da cultura e da planta daninha, como forma de complementar o controle exercido pela palhada (Minozzi et al., 2014; Osipitan et al., 2019). Herbicidas como diclosulam e o diuron podem ser utilizados nessa modalidade de aplicação, em culturas como soja, algodão e cana-de-açúcar. Após a aplicação, esses herbicidas necessitam ser lixiviados para a região do banco de sementes do solo, geralmente nos primeiros 10 cm do perfil do solo. Ao atingir a região do banco de sementes, esses herbicidas são absorvidos pelas sementes ou plântulas e exercem a inibição da enzima acetolactato-sintase (diclosulam) ou a inibição do fotossistema II (diuron).

O diclosulam (N-(2,6-dichlorophenyl)-5-ethoxy-7-fluoro[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine-2-sulfonamide) é um ácido fraco ($pK_a = 4,0$ a 25°C) pertencente aos inibidores da acetolactato-sintase (ALS), do grupo químico das sulfoanilidas triazolopirimidinas. Possui baixa solubilidade em água ($S_w = 6,32 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C), baixa afinidade por compostos lipofílicos ($\text{Log } K_{ow} = 0,85$), sendo classificado como moderadamente móvel no solo (Lewis et al., 2016). O diclosulam é utilizado em grandes culturas, como a soja e cana-de-açúcar para controle folhas largas, como a buva (*C. sumatrensis*), o leiteiro (*E. heterophylla*) e a corda-de-viola (*Ipomoea grandifolia*) (Brasil, 2022). É um produto com alta eficácia contra espécies como *Commelina benghalensis* (93 - 95%) (Oliveira Junior et al., 2002) e *Fallopia convulvulus* (100%) (Golubev, 2021) mesmo não sendo registrado para essas espécies. Entre as gramíneas, possui registro para capim-amargoso (*Digitaria insularis*) e capim-marmelada (*B. plantaginea*) e capim-colchão (*Digitaria horizontalis*) (Brasil, 2022). Gramíneas como *Echinochloa crusgalli* e *Panicum maliceaum spp. ruderale* apresentam baixa sensibilidade a esse herbicida (Golubev, 2021).

Já o diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) faz parte dos inibidores do fotossistema II, do grupo químico das ureias, utilizado em diversas culturas, como cana-de-açúcar, café e algodão. É registrado isolado ou associado a outras moléculas, como a sulfentrazone, hexazinone e o tebuthiuron (Brasil, 2020). É um herbicida não-ionizável, possui baixa solubilidade em água ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C), classificado como uma molécula com média lipofilicidade ($\text{Log } K_{ow} = 2,87$) e baixa mobilidade no solo (Lewis et al., 2016). O diuron é registrado para o controle de folhas largas e gramíneas, como caruru-de-mancha (*Amaranthus viridis*), picão-preto (*Bidens pilosa*), capim-amargoso, capim-colchão, capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*) e capim pé-de-galinha (*Eleusine indica*) (Brasil, 2022).

Pela aplicação ser direcionada ao solo, as características do solo e o sistema de manejo influenciam o comportamento desses produtos no ambiente e, conseqüentemente, a eficácia no controle de plantas daninhas (Prado et al., 2022). Por exemplo, a menor afinidade do diclosulam pela matéria orgânica (MO) do solo ($\text{Log } K_{ow} = 0,89$) pode reduzir a retenção do produto nas camadas superficiais do solo, fazendo com que maiores concentrações do produto atinja a região do banco de sementes, comparado ao diuron ($\text{Log } K_{ow} = 2,87$) (Clark et al., 2019). Por isso, o estudo do comportamento de herbicidas é fundamental para compreender a forma que a interação herbicida-ambiente influencia o controle de plantas daninhas e a dinâmica dessas moléculas no ambiente.

2.3 Comportamento de herbicidas no ambiente

Ao ser aplicado no ambiente, o herbicida está sujeito aos processos de retenção, transporte e transformação (Figura 2.2). A retenção consiste na absorção do herbicida pela planta, à sorção do herbicida no solo e na MO. O transporte conta com o escoamento superficial e subsuperficial, a lixiviação e a volatilização. A transformação do herbicida ocorre pela fotodegradação, hidrólise e biodegradação (Fenner et al., 2013). A sorção é de extrema importância, pois regula a concentração de herbicida disponível na solução do solo. Quantificar o herbicida disponível na solução do solo é essencial para estudar o comportamento e o potencial de risco ambiental do produto (Gianelli et al., 2014). Uma vez disponível, o herbicida está sujeito aos processos de absorção pelas plantas alvo ou dissipação no ambiente (Figura 2.2).

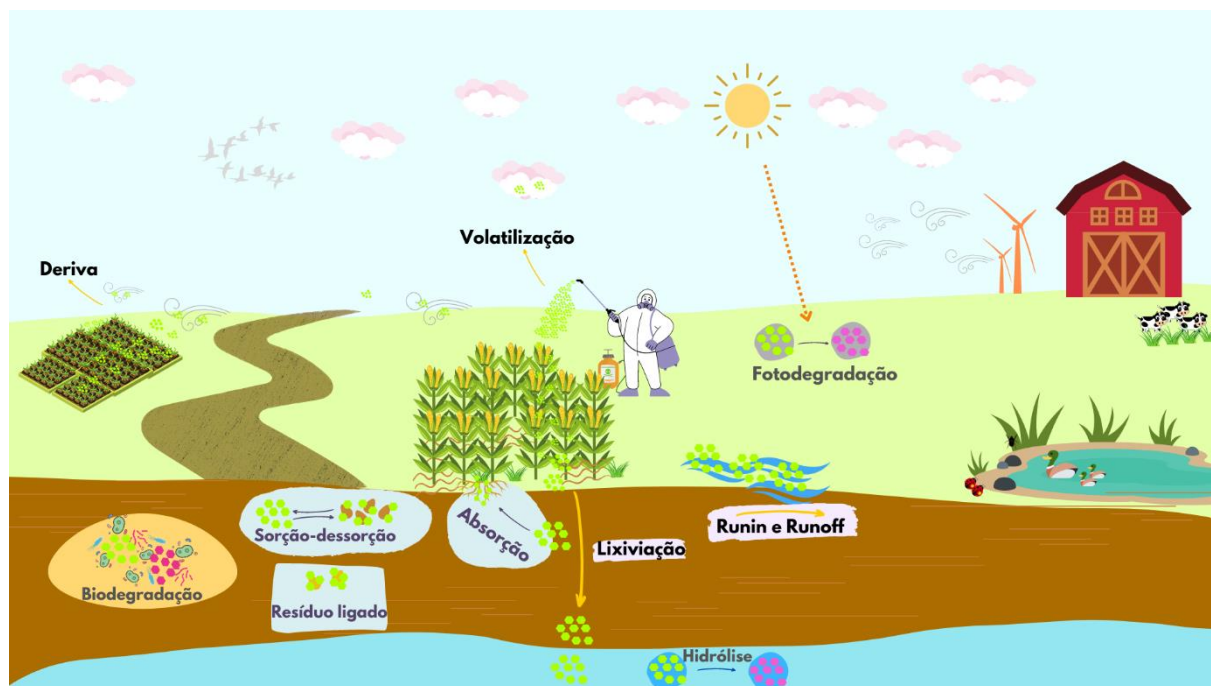


Figura 2.2 – Representação esquemática dos processos de transporte, retenção e transformação de herbicidas no ambiente. Fonte: Gustavo V. Munhoz-Garcia (2022).

Em termos gerais, a retenção possui relação inversamente proporcional ao processo de transporte e direta com a persistência do herbicida no solo (Lehmann et al., 1992; Guo et al., 2000; Silva et al., 2022; Mielke et al., 2022). Dessa maneira, herbicidas que apresentam alta sorção no solo são menos lixiviados e degradados. Podendo apresentar maior persistência no ambiente, comparado a herbicidas com menor potencial de retenção (Sharipov et al., 2021). Essa retenção pode favorecer o transporte por escoamento superficial e subsuperficial, transportando o herbicida retido nos sedimentos, como ocorre para diclosulam, diuron, glifosato e ametrina (Wasenbeeck et al., 2001; Dores et al., 2009; Lupi et al., 2019; Trovato et al., 2020). Por outro lado, a baixa retenção do herbicida favorece a lixiviação e a contaminação de águas subsuperficiais, aumentando o risco ambiental no uso do produto (Willkommen et al., 2021).

É delicado afirmar e inferir que esses processos ocorrerão apenas com base nas tendências e relações matemáticas existentes entre eles. Pois são resultados da interação do herbicida com o ambiente e influenciados pelas características físico-químicas dos herbicidas, pelas propriedades do solo e pelas condições ambientais.

2.3.1 Propriedades físico-químicas dos herbicidas

As propriedades físico-químicas atuam como uma impressão digital das moléculas e são responsáveis pela caracterização do herbicida e em relação a outros compostos. Elas determinam o comportamento dos herbicidas no ambiente e permitem pré-estabelecer possíveis riscos de contaminação ambiental (Lavorenti, 2019). A solubilidade em água, o coeficiente de partição octanol-água, a constante de dissociação ácido-base e a pressão de vapor são as principais características físico-químicas do herbicida que determinam seu comportamento no ambiente.

Solubilidade em água (S_w) – solubilidade se refere à quantidade máxima de um soluto que se dissolve em um solvente, à determinada temperatura. Neste caso, a água. É um reflexo da polaridade da molécula, determinada pelas forças intermoleculares (ligações de hidrogênio, dipolo permanente e dipolo induzido) (Atkins et al., 2018; Wang et al., 2019). Herbicidas com alta S_w tendem a ser mais lixiviados pela facilidade da interação com a água, favorecendo o carreamento do produto na solução do solo (Mahanta et al., 2021). Como observado para hexazinone (S_w 33000 mg L⁻¹), mesotrione (S_w 1500 mg L⁻¹), tebuthiuron (S_w 2500 mg L⁻¹) e imazapyr (S_w 9740 mg L⁻¹) (Faria et al., 2018; Guimarães et al., 2019; Wang et al., 2019; Yavari et al., 2021).

Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} ou $\text{Log } K_{ow}$) – É a razão da concentração de uma substância, num sistema de duas fases imiscíveis em equilíbrio (n-octanol e água) (Pando, 2019). Quanto maior o valor de K_{ow} (ou $\text{Log } K_{ow}$), maior a afinidade do herbicida por compostos lipofílicos e maior o potencial de acúmulo em materiais hidrofóbicos (Liu et al., 2021). Como em tecidos gordurosos de animais, ceras das superfícies vegetais e coloides do solo (Buah-Kwofie; Humphries, 2021). Conseqüentemente, há menor mobilidade do herbicida e menor o potencial de lixiviação no solo.

Constante de dissociação ácido-base (pK_a ou pK_b) – Descreve o grau de ionização de um ácido ou uma base em solução. Indicando a forma química que o herbicida estará presente na solução do solo. O pK_a indica a constante de dissociação ácida das moléculas herbicidas, ou seja, o potencial de liberação de prótons (íons positivos) para a solução. Já o pK_b é a constante de dissociação básica através da liberação de elétrons (íons negativos) para a solução. Por isso, o pH do solo é um fator chave que regula os processos de dissipação desses herbicidas nessa matriz.

Herbicidas que não ionizam em solução são chamados de não-iônicos e não são afetados pelo pH do solo.

Pressão de vapor (PV) – É a pressão exercida pelo vapor do herbicida em equilíbrio dinâmico com a fase líquida daquela solução. Isso significa que a velocidade com que as moléculas deixam a fase líquida é igual à velocidade com que elas retornam. Sob outra perspectiva, a pressão de vapor se refere à facilidade com que as moléculas de um líquido escapam das forças que as mantêm juntas (Atkins et al., 2018). Reflete no potencial de volatilização do herbicida (Lavorentti et al., 2019). Portanto, quanto maior a pressão de vapor de um composto, mais fracas são as forças intermoleculares que unem as suas moléculas (Atkins et al., 2018). Herbicidas com alta pressão de vapor (em temperatura ambiente) passam mais facilmente para o estado gasoso e são volatilizados, como o clomazone, metolachlor, trifluralina e atrazina (Rice et al., 2002; Gish et al., 2009).

2.4 Efeito da matéria orgânica no comportamento de herbicidas

A transição do plantio convencional para o sistema de plantio direto foi um dos grandes marcos da agricultura brasileira e influenciou no posicionamento de herbicidas pré-emergentes (Melhorança, 2001; Kliemann et al., 2006). A quantidade de ingrediente ativo que atinge o solo depende do posicionamento do produto dentro do sistema de cultivo. Produtos como a trifluralina por exemplo, precisam ser recomendados com muita cautela em sistemas de plantio direto na presença de palhada, devido à redução na dose que atinge o banco de sementes (Matte et al., 2021).

O plantio direto contribui para a redução das perdas de solo, da contaminação destes solos e da lixiviação dos produtos para águas subterrâneas (Gish et al., 1995). Embora a MO em sistemas de plantio-direto seja responsável pela redução da mobilidade de herbicidas no solo, produtos como o aminocyclopyrachlor por exemplo, (alta S_w e alto potencial de lixiviação) devem ser posicionados de maneira cuidadosa nesses sistemas. Já que possui baixa retenção mesmo com altas quantidades de materiais orgânicos (Silva et al., 2018; Takeshita et al., 2020). Esse cuidado no uso de herbicidas é necessário para manter/aumentar a sustentabilidade do sistema de produção, buscando o uso racional e sustentável dos insumos.

Materiais orgânicos, como a palhada, são materiais de origem vegetal, em diferentes graus de decomposição, distribuídos no perfil do solo, compondo a MO do

solo (Theng et al., 1989; Takeshita et al., 2019). Quando frações não dissociadas dos herbicidas iônicos e os herbicidas não iônicos estão em solução, a MO se constitui um dos principais materiais sortivos dessas espécies químicas (Werner et al., 2013). A quantidade, a qualidade e a estrutura química da MO influenciam o comportamento de herbicidas no solo (Cassigneul et al., 2015; Kessler et al., 2015; Silva et al., 2020). É comum associar altos teores de MO com maior atividade microbiana e rápida dissipação do herbicida. Mas, em alguns casos, altos teores ou a adição de MO pode reduzir a degradação e aumentar a persistência do herbicida no ambiente (Marín-Benito et al., 2019).

A MO da área está diretamente relacionada à retenção de herbicidas no solo (Sharipov et al., 2021). Fazendo com que a lixiviação seja menor em solos com maiores teores de MO ou materiais orgânicos, como a palhada (Kaur et al., 2020). Indicando a importância desse material na redução do risco ambiental de herbicidas em áreas agrícolas. A MO pode estar distribuída no perfil do solo e/ou sobre a superfície, como ocorre em sistemas tropicais de cultivo intensivo, com uso de rotação/sucessão de culturas e plantio direto. Os restos culturais e a palhada se decompõem em MO distribuída no perfil do solo e matéria orgânica dissolvida (MOD). A MO no perfil do solo, na maioria dos casos, aumenta a retenção do produto. Já a palhada, reduz a quantidade de ingrediente ativo que atinge o solo e se distribui nesse perfil (Marín-Benito et al., 2018; Takeshita et al., 2020). Esses tipos de MO presentes no solo interagem com o herbicida. Essas interações podem resultar na mudança da dinâmica ambiental e eficácia do herbicida (Sun et al., 2012; Glaspie et al., 2021).

A redução da mobilidade de herbicidas com o uso de diferentes materiais orgânicos é relatada em estudos com diferentes herbicidas e está diretamente relacionada com o teor e qualidade de MO e carbono orgânico (CO) do sistema (Bedmar et al., 2011; Liu et al., 2020). A qualidade é decorrente do tipo e grau de decomposição da MO, responsável pela mudança na estrutura química desses materiais orgânicos (Barbosa et al., 2021). A retenção de herbicidas como oxyfluorfen e atrazina aumenta com o aumento das estruturas alifáticas da MO (Piccolo et al., 2008; Barbosa et al., 2021). Isso ocorre por ligações de grupos funcionais como $-NH_2$, $-COOH$ e $-C=O$ da MO e radicais do herbicida (Senesi et al., 2001; Négre et al., 2001; Barbosa et al., 2021). Outros herbicidas, como metolachlor, possuem mais afinidade por cadeias aromáticas (Cassigneul et al., 2015). Herbicidas não-iônicos e mais hidrofóbicos ficam retidos em materiais com maior hidrofobicidade, enquanto

herbicidas iônicos e polares, são mais retidos em materiais iônicos ou hidrofílicos (Wang et al., 2018; Wu et al., 2020; Wu et al., 2021).

Vários mecanismos estão envolvidos na retenção dos herbicidas, como atrações eletrostáticas, partição hidrofóbica, força de van der Waals, ligações de hidrogênio, aprisionamento físico em poros do material (Wang et al., 2018). Por exemplo, as interações com cadeias aromáticas ocorrem por forças de van der Waals entre grupos aromáticos do MO e do herbicida, assim como ligações $\pi - \pi$ (Laird; Koskinen, 2008). Mecanismos resultantes da interação entre o solo e materiais orgânicos também são responsáveis pela retenção de herbicidas (Saini et al., 2021). A formação de complexos organo-minerais da MO com minerais do solo contribui para a sorção de herbicidas catiônicos, como o paraquat. Nesse mecanismo, a interação da MO com minerais de cargas negativas, na dupla camada eletrônica do mineral, aumenta os sítios de sorção, reduzindo a mobilidade do herbicida (Mellage et al., 2022). Esses mecanismos contribuem para a retenção do herbicida e, supostamente, podem ocorrer em materiais orgânicos como a palhada, que em sistemas tropicais de cultivo se constituem como a primeira barreira para herbicidas pré-emergentes atingirem o solo.

2.5 Interações do herbicida com a palhada e a chuva

A água da chuva possui diversas funções no agroecossistema, como a manutenção da umidade do solo, que é um fator de extrema importância para os estudos de comportamento de herbicidas no ambiente (Toffoli et al., 2009). É responsável por carrear o herbicida para o perfil do solo, seja da superfície do solo ou da palhada (Toffoli et al., 2009; Clark et al., 2019). Herbicidas aplicados sobre a palhada sem a presença da chuva, não atingem o solo, comprometendo o controle de plantas daninhas (Carbonari et al., 2008; Khalil et al., 2019) (Figura 2.3). A quantidade de herbicida que transpõe a palhada se relaciona com o intervalo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência da primeira chuva. Quanto maior esse intervalo, menores quantidades de i.a. é lixiviada da palhada (Clark et al., 2019).

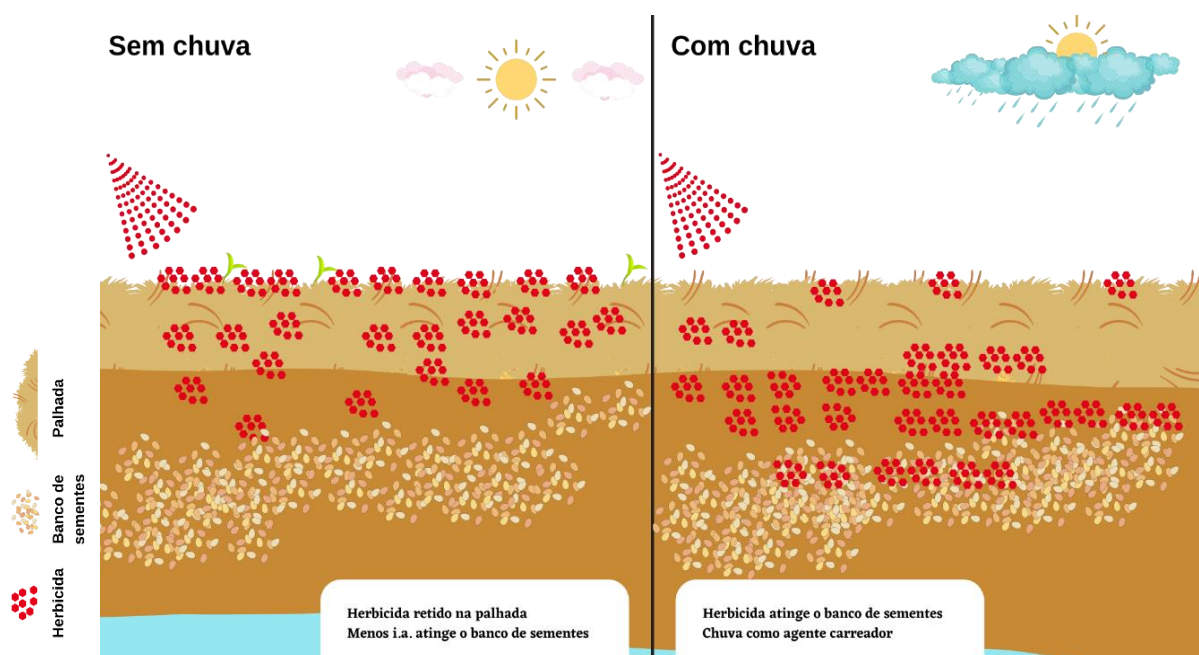


Figura 2.3 – Efeito da chuva como agente carreador dos herbicidas aplicados em sistemas de cultivo com palhada ou restos culturais. Fonte: Gustavo V. Munhoz-Garcia (2022).

As propriedades físico-químicas do produto são um dos fatores responsáveis pela determinação da quantidade de chuva necessária para a remoção do herbicida da palhada (transposição). Herbicidas pré-emergentes aplicados sobre a palhada, como atrazina (S_w 25 mg L⁻¹ e log K_{ow} 2,7) e indaziflam (S_w 2,8 mg L⁻¹ e log K_{ow} 2,8), precisam de maiores quantidades de água (20 mm ou mais) para que cerca de 100% seja lixiviado; em comparação com herbicidas com maior solubilidade e menor afinidade pela matéria orgânica, como o metribuzin (S_w 10700 mg L⁻¹ e log K_{ow} 1,75) (Araldi et al., 2015; Lewis et al., 2016; Clark et al., 2019). Esses herbicidas são mais facilmente lixiviados da palhada que o diuron (S_w 35,6 mg L⁻¹ e log K_{ow} 2,87) e o clomazone (S_w 1202 mg L⁻¹ e log K_{ow} 2,56) (Araldi et al., 2015).

O intervalo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência da chuva também afeta o comportamento do herbicida. Intervalos de 1 e 7 dias resultam em menores quantidades de ingrediente ativo lixiviado da palhada para a solução do solo (Clark et al., 2019). Em estudos com o tebuthiuron aplicado em palhada de cana-de-açúcar, Toffoli e colaboradores (2009) constataram redução na concentração do herbicida que transpõe a palhada, com o aumento do intervalo entre a aplicação e a primeira chuva. Esse fato pode resultar numa maior persistência do herbicida no

ambiente (Ferri; Vidal, 2003). Uma possível explicação para esse comportamento é que a palhada retém o produto e pode liberar esse produto de maneira controlada ao ambiente. Outra hipótese é que a estabilidade da ligação entre o herbicida e a palhada seja maior em condições secas, comparada a condições com maior umidade, através de interações hidrofóbicas. E que quando a água está presente, atua como um carreador do herbicida, arrastando o produto para o solo.

A quantidade de palhada determina o comportamento e eficácia dos herbicidas nos sistemas de cultivo. Mesmo herbicidas com menor afinidade por compostos lipofílicos, como o diclosulam, podem ter seu comportamento afetado pela palhada principalmente se não houver chuva para carrear o produto até o solo (Carbonari et al., 2008). Estudos mostram que cerca de 10 t ha⁻¹ de palhada de milho e de cana-de-açúcar reduzem a eficácia do diclosulam e diuron (Prado et al., 2013; Minozzi, 2014). Por outro lado, a palhada também é capaz de reduzir o risco ambiental do uso de herbicidas através da retenção e redução da disponibilidade desses produtos no ambiente (Kesstra et al., 2019; Trovato et al., 2020; Vaz et al., 2021).

Alguns tipos de palhadas podem reter mais herbicidas que outros. Uma das explicações para esse fato está relacionada à capacidade de retenção de água da palhada (Maciel; Velini, 2005). Quanto maior a retenção de água da palhada, mais herbicida diluído nessa água fica preso nos poros do material orgânico. Também pode ocorrer a formação de caminhos preferenciais da água na palhada, reduzindo o processo de transposição (Maciel; Velini, 2005). Outra explicação se deve ao potencial de cobertura do solo e agregação das partículas de palhada. Palhadas que cobrem menos o solo, interceptam menos herbicida (Clark et al., 2019); assim como a desagregação das frações do material orgânico aumentam a mobilidade de herbicidas (Hochman et al., 2021). Uma terceira hipótese é que a composição da palhada interfira na retenção do herbicida. Estudos com a sorção de compostos orgânicos em diferentes materiais sugerem que cada composto interage de uma maneira com os constituintes dos materiais (Carpio et al., 2021). Ao integrar todos esses fatores, chegamos a um paradoxo onde a lixiviação, a retenção e a degradação são importantes para a eficácia do herbicida e sustentabilidade do sistema de produção; ao mesmo tempo em que esses processos podem resultar em menores concentrações de herbicida na solução do solo e redução no controle das plantas daninhas.

REFERÊNCIAS¹

- Abdollahi, L., & Munkholm, L. J. (2014). Tillage system and cover crop effects on soil quality: I. Chemical, mechanical, and biological properties. *Soil Science Society of America Journal*, 78(1), 262-270. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.07.0301>
- Acharya, S. P., Johnson, J., & Weidhaas, J. (2020). Adsorption kinetics of the herbicide safeners, benoxacor and furilazole, to activated carbon and agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*, 89, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.022>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Akbari, P., Herbert, S. J., Hashemi, M., Barker, A. V., & Zandvakili, O. R. (2019). Role of cover crops and planting dates for improved weed suppression and nitrogen recovery in no till systems. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 50(14), 1722-1731.
- Alonso-Ayuso, M., Gabriel, J. L., García-González, I., Del Monte, J. P., & Quemada, M. (2018). Weed density and diversity in a long-term cover crop experiment background. *Crop Protection*, 112, 103-111.
- Angers, D. A., & Recous, S. (1997). Decomposition of wheat straw and rye residues as affected by particle size. *Plant and Soil*, 189(2), 197–203. <https://doi.org/10.1023/A:1004207219678>
- Araldi, R., Velini, E. D., Gimenes Cotrick Gomes, G. L., Tropaldi, L., de Freitas e Silva, I. P., & Carbonari, C. A. (2015). Performance of herbicides in sugarcane straw. *CIENCIA RURAL*, 45(12), 2106–2112. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20141244>
- Arévalo, R. A. (1998). Manejo de plantas daninhas em áreas de colheita de cana crua. *STAD*, 3, 26-28.
- Balbinot Junior, A. A., da Fonseca, J. A., Tôrres, A. N. L., & Bavaresco, A. (2003). Palha de ervilhaca em cobertura morta do solo afeta a incidência de plantas daninhas e a produtividade do milho. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, 2(1), 42-49.
- Banks, P. A., & Robinson, E. L. (1986). Soil reception and activity of acetochlor, alachlor, and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. *Weed Science*, 34(4), 607-611.
- Barbosa, D. R., García, A. C., de Souza, C. D. C. B., & do Amaral Sobrinho, N. M. B. (2021). Influence of humic acid structure on the accumulation of oxyfluorfen in tropical soils of mountain agroecosystems. *Environmental Pollution*, 284, 117380.

¹ Referências formatadas de acordo com as normas da American Psychological Association (APA)

- Barriuso, E., Baer, U., & Calvet, R. (1992). Organic-Chemicals in the Environment - Dissolved Organic-Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide By Soils. *Journal of Environmental Quality*, 21(3), 359–367.
- Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C., & Dowdy, R. H. (1994). Atrazine Desorption from Smectites A RAZINE IS A WIDELY USED HERBICIDE in COITI (Lea. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1632–1638.
- Bedmar, F., Daniel, P. E., Costa, J. L., & Gimenez, D. (2011). Sorption of acetochlor, s-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), 1990–1996. <https://doi.org/10.1002/etc.602>
- Belapart, D. Efeito da palha de cana-de-açúcar no regime térmico do solo e no controle de plantas daninhas (2016). Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/143757>>.
- Bending, G. D., & Turner, M. K. (1999). Interaction of biochemical quality and particle size of crop residues and its effect on the microbial biomass and nitrogen dynamics following incorporation into soil. *Biology and Fertility of Soils*, 29(3), 319–327. <https://doi.org/10.1007/s003740050559>
- Binh, Q. A., & Nguyen, H. H. (2020). Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, 11(May), 100520. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100520>
- Braz, A. J. B. P., Procópio, S. O., Cargnelutti Filho, A., Silveira, P. M., Kliemann, H. J., Cobucci, T., & Braz, G. B. P. (2006). Emergência de plantas daninhas em lavouras de feijão e de trigo após o cultivo de espécies de cobertura de solo. *Planta daninha*, 24, 621-628.
- Brito, L. F., Galvão, J. C. C., Giehl, J., Coelho, S. P., Campos, S. de A., Barrella, T. P., Dos Santos, T. R., Mendonça, B. F., & de Jesus, E. V. (2019). Decomposition of cover crop mulch and weed control under a no-till system for organic maize. *Bioscience Journal*, 35(5), 1339–1348. <https://doi.org/10.14393/BJ-v35n5a2019-41836>
- Buah-Kwofie, A., & Humphries, M. S. (2021). Organochlorine pesticide accumulation in fish and catchment sediments of Lake St Lucia: Risks for Africa's largest estuary. *Chemosphere*, 274, 129712
- Buchanan, A. L., & Hooks, C. R. R. (2018). Influence of winter cover crop mulch on arthropods in a reduced tillage Cucurbit system. *Environmental Entomology*, 47(2), 292–299. <https://doi.org/10.1093/ee/nvy004>
- Bulan, M. T. S., Stoltenberg, D. E., & Posner, J. L. (2015). Buckwheat species as summer cover crops for weed suppression in no-tillage vegetable cropping systems. *Weed science*, 63(3), 690-702. <http://dx.doi.org/10.1614/WS-D-14-00088.1>
- Campiglia, E., Mancinelli, R., Radicetti, E., & Caporali, F. (2010). Effect of cover crops and mulches on weed control and nitrogen fertilization in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Crop Protection*, 29(4), 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2009.12.001>

- Carbonari, C. A. (2009). Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/105397>>
- Carpio, M. J., Sánchez-Martín, M. J., Rodríguez-Cruz, M. S., & Marín-Benito, J. M. (2021). Effect of organic residues on pesticide behavior in soils: a review of laboratory research. *Environments*, 8(4), 32.
- Machado, J. C., Carvalho, N. D., & Nakagawa, J. (2000). *Sementes: ciência, tecnologia e produção*.
- Cassigneul, A., Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., Etievant, V., Dumény, V., Justes, E., 2015. Nature and decomposition degree of cover crops influence pesticide sorption: quantification and modeling. *Chemosphere*, 119, 1007-1014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.082>
- Cavenaghi, A. L., Rossi, C. V. S., Negrisola, E., Costa, E. A. D., Velini, E. D., & Toledo, R. E. B. (2007). Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Planta Daninha*, 25, 831-837.
- Chauhan, B. S., Ali, H. H., & Florentine, S. (2019). Seed germination ecology of *Bidens pilosa* and its implications for weed management. *Scientific Reports*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52620-9>
- Chen, S. Y., Zhang, X. Y., Pei, D., Sun, H. Y., & Chen, S. L. (2007). Effects of straw mulching on soil temperature, evaporation and yield of winter wheat: Field experiments on the North China Plain. *Annals of Applied Biology*, 150(3), 261–268. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2007.00144.x>
- Christoffoleti, P. J.; López-Ovejero, R. F.; Damin, V.; Carvalho, S. J. P.; Nicolai, M. (2009). Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. Piracicaba: CP, 2, 72.
- Clark, S. L., Da Silva, P. V., Dayan, F. E., Nissen, S. J., & Sebastian, D. J. (2019). The influence of winter annual grass litter on herbicide availability. *Weed Science*, 67(6), 702–709. <https://doi.org/10.1017/wsc.2019.45>
- Cooke, C. M., Shaw, G., & Collins, C. D. (2004). Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution*, 132(3), 541–552. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.027>
- Corrêa, J. C., & Sharma, R. D. (2004). Produtividade do algodoeiro herbáceo em plantio direto no Cerrado com rotação de culturas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 39, 41-46.
- Correia, N. M., & Durigan, J. C. (2004). Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 22, 11-17.
- Correia, N. M., Camilo, E. H., & Santos, E. A. (2013a). Sulfentrazone efficiency on *Ipomoea hederifolia* and *Ipomoea quamoclit* as influenced by rain and sugarcane straw. *Planta Daninha*, 31, 165-174.

- Correia, N. M., Gomes, L. P., & Perussi, F. J. (2013b). Emergence of *Rottboellia exaltata* influenced by sowing depth, amount of sugarcane straw on the soil surface, and residual herbicide use. *Acta Scientiarum. Agronomy*, *35*, 145-152.
- Dao, T. H. (1991). Field Decay of Wheat Straw and its Effects on Metribuzin and S-Ethyl Metribuzin Sorption and Elution from Crop Residues. *Journal of Environmental Quality*, *20*(1), 203–208. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000010032x>
- Deng, H., Feng, D., He, J., Li, F., Yu, H., & Ge, C. (2017). Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *ECOLOGICAL ENGINEERING*, *99*, 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.021>
- Ding, G., Novak, J. M., Herbert, S., & Xing, B. (2002). Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, *48*(9), 897–904. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00188-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00188-1)
- Doran, J. W., & Parkin, T. B. (1994). Defining and assessing soil quality. *Defining soil quality for a sustainable environment*, *35*, 1-21.
- Dores, E. F., Spadotto, C. A., Weber, O. L., Carbo, L., Vecchiato, A. B., & Pinto, A. A. (2009). Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, *197*(1), 175-183.
- Faria, A. T., Souza, M. F., Rocha de Jesus Passos, A. B., da Silva, A. A., Silva, D. V., Zanuncio, J. C., & Rocha, P. R. R. (2018). Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. *Environmental Earth Sciences*, *77*(5), 1-12.
- Farooq, M., Jabran, K., Cheema, Z. A., Wahid, A., & Siddique, K. H. (2011). The role of allelopathy in agricultural pest management. *Pest management science*, *67*(5), 493–506. <https://doi.org/10.1002/ps.2091>
- Farooq, N., Abbas, T., Tanveer, A., & Jabran, K. (2020). Allelopathy for Weed Management. *Reference Series in Phytochemistry*, 505–519. https://doi.org/10.1007/978-3-319-96397-6_16
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L. P., & Elsner, M. (2013). Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science*, *341*(6147), 752-758.
- Ferreira, D. T. D. R. G., da Silva, V. M., da Silva, I. C., de Araújo Neto, J. C., de Souza, R. C., & Ferreira, V. M. (2017). Germinação de três *Euphorbiaceae* influenciada pela luz e níveis de palhada. *Revista Agro@mbiente On-line*, *11*(3), 215-222.
- Ferri, M. V. W., & Vidal, R. A. (2003). Persistência do herbicida acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. *Ciência Rural*, *33*, 399-404.
- Fornarolli, D. A., Rodrigues, B. N., Lima, J. D., & Valério, M. A. (1998). Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine. *Planta Daninha*, *16*, 97-107.

- García-Jaramillo, M., Trippe, K. M., Helmus, R., Knicker, H. E., Cox, L., Hermosín, M. C., Parsons, J. R., & Kalbitz, K. (2020). An examination of the role of biochar and biochar water-extractable substances on the sorption of ionizable herbicides in rice paddy soils. *Science of the Total Environment*, 706, 135682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135682>
- Gerhards, R., & Schappert, A. (2020). Advancing cover cropping in temperate integrated weed management. *Pest Management Science*, 76(1), 42–46. <https://doi.org/10.1002/ps.5639>
- Giacomini, S. J., Aita, C., Hübner, A. P., Lunkes, A., Guidini, E., & Amaral, E. B. D. (2003). Liberação de fósforo e potássio durante a decomposição de resíduos culturais em plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38, 1097-1104.
- Gianelli, V. R., Bedmar, F., & Costa, J. L. (2014). Persistence and sorption of imazapyr in three Argentinean soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(1), 29-34.
- Gish, T. J., Prueger, J. H., Kustas, W. P., Daughtry, C. S. T., McKee, L. G., Russ, A., & Hatfield, J. L. (2009). Soil moisture and metolachlor volatilization observations over three years. *Journal of Environmental Quality*, 38(5), 1785-1795.
- Gish, T. J., Shirmohammadi, A., Vyravipillai, R., & Wienhold, B. J. (1995). Herbicide leaching under tilled and no-tillage fields. *Soil Science Society of America Journal*, 59(3), 895-901.
- Glaspie, C. F., Jones, E. A., Penner, D., Pawlak, J. A., & Everman, W. J. (2021). Effect of clay, soil organic matter, and soil pH on initial and residual weed control with flumioxazin. *Agronomy*, 11(7), 1326.
- Godoy, M. C., Meschede, D. K., Carbonari, C. A., Correia, M. R., & Velini, E. D. (2007). Effect of Pennisetum americanum mulch in the metribuzin efficacy on the control of *Ipomoea grandifolia* and *Sida rhombifolia*. *Planta Daninha*, 25(1), 79–86. <https://doi.org/10.1590/s0100-83582007000100009>
- Golubev, A. S. (2021). Weed control with diclosulam in soybean. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 187-193.
- Gravena, R., Rodrigues, J. P. R. G., Spindola, W., Pitelli, R. A., & Alves, P. L. C. A. (2004). Controle de plantas daninhas através da palha de cana-de-açúcar associada à mistura dos herbicidas trifloxysulfuron sodium+ ametrina. *Planta Daninha*, 22, 419-427.
- Guimarães, A. C. D., de Paula, D. F., Mendes, K. F., de Sousa, R. N., Araújo, G. R., Inoue, M. H., & Tornisielo, V. L. (2022). Can soil type interfere in sorption-desorption, mobility, leaching, degradation, and microbial activity of the 14C-tebuthiuron herbicide? *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100074>
- Guimarães, A. C. D., Mendes, K. F., Campion, T. F., Christoffoleti, P. J., & Tornisielo, V. L. (2019). Leaching of herbicides commonly applied to sugarcane in five agricultural soils. *Planta Daninha*, 37.

- Guo, L., Jury, W. A., Wagenet, R. J., & Flury, M. (2000). Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43(1), 45-62.
- Haramoto, E. R., Lowry, C. J., & Pearce, R. (2019). Cover crops are not affected by tobacco soil residual herbicides but also do not provide consistent weed management benefits. *Weed Technology*, 383–393. <https://doi.org/10.1017/wet.2019.123>
- Hochman, D., Dor, M., & Mishaël, Y. (2021). Diverse effects of wetting and drying cycles on soil aggregation: Implications on pesticide leaching. *Chemosphere*, 263, 127910.
- Hu, M., Liu, L., Hou, N., Li, X., Zeng, D., & Tan, H. (2021). Insight into the adsorption mechanisms of ionizable imidazolinone herbicides in sediments: Kinetics, adsorption model, and influencing factors. *Chemosphere*, 274, 129655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129655>
- Ignatowicz-Owsieniuk, K., & Skoczko, I. (2002). Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties. *POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES*, 11(4), 339–344.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2017). *Censo Agropecuário 2017: resultados definitivos*. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/censoagropecuario/censo-agropecuario-2017>>.
- Jing, X., Li, Q., Qiao, X., Chen, J., & Cai, X. (2021). Effects of accumulated straw residues on sorption of pesticides and antibiotics in soils with maize straw return. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126213>
- Joshi, V., Suyal, A., Srivastava, A., & Srivastava, P. C. (2019). Role of organic amendments in reducing leaching of sulfosulfuron through wheat crop cultivated soil. *Emerging Contaminants*, 5, 4–8. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.12.002>
- Kahimba, F. C., Ranjan, R. S., Froese, J., Entz, M., & Nason, R. (2008). Cover crop effects on infiltration, soil temperature, and soil moisture distribution in the Canadian Prairies. *Applied engineering in agriculture*, 24(3), 321-333.
- Kaur, P., Kaur, H., & Bhullar, M. S. (2020). Influence of organic amendments on dissipation and leaching potential of penoxsulam under laboratory conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(9), 2074-2086.
- Kessler, K. C., Nissen, S. J., Meiman, P. J., & Beck, K. G. (2015). Litter reduction by prescribed burning can extend downy brome control. *Rangeland Ecology & Management*, 68(4), 367-374.
- Kesstra, S. D., Rodrigo-Comino, J., Novara, A., Giménez-Morera, A., Pulido, M., Di Prima, S., & Cerdà, A. (2019). Straw mulch as a sustainable solution to decrease runoff and erosion in glyphosate-treated clementine plantations in Eastern Spain. An assessment using rainfall simulation experiments. *Catena*, 174, 95-103.

- Khalil, Y., Flower, K., Siddique, K. H. M., & Ward, P. (2019). Rainfall affects leaching of pre-emergent herbicide from wheat residue into the soil. *PLoS ONE*, *14*(2), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210219>
- Khorram, M. S., Wang, Y., Jin, X., Fang, H., & Yu, Y. (2015). Reduced mobility of fomesafen through enhanced adsorption in biochar-amended soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *34*(6), 1258–1266. <https://doi.org/10.1002/etc.2946>
- Kliemann, H. J., Pereira, A.J.B.B., Marques, P.S. (2006). Taxas de decomposição de resíduos de espécies de cobertura em Latossolo Vermelho distroférrico. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, *36* (1), 21-28.
- Kuśmierk, K., Sankowska, M., & Światkowski, A. (2014). Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, *52*(1–3), 178–183. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.780984>
- Laird, D. A., & Koskinen, W. C. (2008). Triazine soil interactions. *The triazine herbicides*, *50*, 275-299.
- Lavorentti, A., (2019). Características físico-químicas dos contaminantes orgânicos e implicações ambientais. In: Tornisielo, V.L., Vilca, F.Z., Guimarães, A.C.D., Mendes, K.F. (Eds.), *Contaminantes orgânicos: da análise à biorremediação*. Piracicaba, FEALQ, 1, 19-46.
- Lehmann, R. G., Miller, J. R., Fontaine, D. D., Laskowski, D. A., Hunter, J. H., & Cordes, R. C. (1992). Degradation of a sulfonamide herbicide as a function of soil sorption. *Weed Research*, *32*(3), 197-205.
- Lennartz, B., & Louchart, X. (2007). Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environmental Pollution*, *146*(1), 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.040>
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D., Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *22*(4), 1050-1064. [10.1080/10807039.2015.1133242](https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242)
- Li, H., Cao, Y., Wang, X., Ge, X., Li, B., & Jin, C. (2017). Evaluation on the Production of Food Crop Straw in China from 2006 to 2014. *Bioenergy Research*, *10*(3), 949–957. <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9845-4>
- Lima, S. F., Timossi, P. C., Almeida, D. P., & da Silva, U. R. (2014). Palhada de braquiária ruziziensis na supressão de plantas daninhas na cultura da soja. *Agrarian*, *7*(26), 541-551.
- Liu, J., Zhou, J. H., Guo, Q. N., Ma, L. Y., & Yang, H. (2021). Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds. *Chemosphere*, *262*, 127830.
- Liu, L., Rao, L., Hu, J., Zhou, W., Li, B., & Tang, L. (2021). Effects of different factors on the adsorption–desorption behavior of Glyamifop and its migration characteristics in agricultural soils across China. *Microchemical Journal*, *170*, 106646.

- Liu, Yihua, Xu, Z., Wu, X., Gui, W., & Zhu, G. (2010). Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.105>
- Liu, Yuxue, Lonappan, L., Brar, S. K., & Yang, S. (2018). Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of the Total Environment*, 645, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.099>
- Lunardi, V. B., Edi Soetaredjo, F., Foe, K., Nyoo Putro, J., Permatasari santoso, S., Gede Wenten, I., Irawaty, W., Yuliana, M., Ju, Y. H., Elisa Angkawijaya, A., & Ismadji, S. (2022). Pesticide elimination through adsorption by metal-organic framework and their modified forms. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 17(October 2021), 100638. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100638>
- Lupi, L., Bedmar, F., Puricelli, M., Marino, D., Aparicio, V. C., Wunderlin, D., & Miglioranza, K. S. (2019). Glyphosate runoff and its occurrence in rainwater and subsurface soil in the nearby area of agricultural fields in Argentina. *Chemosphere*, 225, 906-914.
- Maciel, C.D.G., Velini, E.D., 2005. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. *Planta daninha*, 23(3), 471-481. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582005000300011>
- Mahanta, K., Rajkhowa, D. J., & Verma, H. (2021). Leaching Behavior of Herbicides Concerning Depth and Texture of Soil. *Vigyan Varta An International E-Magazine for Science Enthusiasts*, 2 (11), 54-57, 2582-9467.
- Malardo, M. R., Monquero, P. A., dos Santos, P. H., Ribeiro, N. M., da Silva, P. V., & Silva Hirata, A. C. (2017). Influence of the sowing depth and amount of sugarcane straw on the emergence of *Chloris polydactyla* and *Eleusine indica* and their control by herbicides applied pre-emergence. *SEMINA-CIENCIAS AGRARIAS*, 38(3), 1187–1200. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2017v38n3p1187>
- Marcos Filho, J. (2015). *Fisiologia de sementes de plantas cultivadas*. Londrina: Abrates.
- Marín-Benito, J. M., Barba, V., Ordax, J. M., Sánchez-Martín, M. J., & Rodríguez-Cruz, M. S. (2018). Recycling organic residues in soils as amendments: effect on the mobility of two herbicides under different management practices. *Journal of environmental management*, 224, 172-181.
- Marín-Benito, J. M., Herrero-Hernández, E., Ordax, J. M., Sánchez-Martín, M. J., & Rodríguez-Cruz, M. S. (2021). The role of two organic amendments to modify the environmental fate of S-metolachlor in agricultural soils. *Environmental Research*, 195, 110871.
- Matte, W. D., Cavalieri, S. D., Pereira, C. S., Ikeda, F. S., & Costa, W. B. (2019). Residual activity of diclosulam applied to soybean on cotton crop in succession. *Planta daninha*, 37.
- Melhorança, A. L. (2001). Herbicidas no sistema plantio direto. *Embrapa Agropecuária Oeste-Documentos (INFOTECA-E)*.

- Mellage, A., Zakai, G., Efrati, B., Pagel, H., & Schwartz, N. (2022). Paraquat sorption- and organic matter-induced modifications of soil spectral induced polarization (SIP) signals. *Geophysical Journal International*, 229(2), 1422-1433.
- Mendes, K. F., de Sousa, R. N., Goulart, M. O., & Tornisielo, V. L. (2020). Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three ³H- and ¹⁴C-labelled pesticides in soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(3), 1373–1386. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07128-2>
- Mendes, K. F., Olivatto, G. P., de Sousa, R. N., Junqueira, L. V., & Tornisielo, V. L. (2019). Natural biochar effect on sorption–desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. *Geoderma*, 347(December 2018), 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.03.038>
- Mennan, H., Jabran, K., Zandstra, B. H., & Pala, F. (2020). Non-chemical weed management in vegetables by using cover crops: A review. *Agronomy*, 10(2), 1–16. <https://doi.org/10.3390/agronomy10020257>
- Mielke, K. C., Mendes, K. F., de Sousa, R. N., & de Paula Medeiros, B. A. (2022). Degradation Process of Herbicides in Biochar-Amended Soils: Impact on Persistence and Remediation. *Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants*, 3.
- Minozzi, G. B., Monquero, P. A., & Pereira, P. A. (2014). Eficácia de diferentes manejos das plantas daninhas na cultura da soja transgênica. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 9(3), 406-412.
- Momesso, L., Crusciol, C. A. C., Soratto, R. P., Vyn, T. J., Tanaka, K. S., Costa, C. H. M., Neto, J. F., & Cantarella, H. (2019). Impacts of nitrogen management on no-till maize production following forage cover crops. *Agronomy Journal*, 111(2), 639–649. <https://doi.org/10.2134/agronj2018.03.0201>
- Monquero, P. A., Amaral, L. R., Binha, D. P., Silva, P. V., Silva, A. C., & Martins, F. R. A. (2008). Mapas de infestação de plantas daninhas em diferentes sistemas de colheita da cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 26(1), 47–55. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582008000100005>
- Monquero, P. A., Amaral, L. R., Silva, A. C., Silva V, P., & Binha, D. P. (2007). Efficacy of herbicides in different amounts of sugar cane straw on *Euphorbia heterophylla* control. *Planta Daninha*, 25(3), 613–619. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582007000300022>
- Negrisola, E., Velini, E. D., Rossi, C. V. S., Correia, T. M., & Costa, A. G. F. (2007). Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. *Planta Daninha*, 25, 621-628.
- Noce, M. A., De Souza, I. F., Karam, D., França, A. C., & Maciel, G. M. (2008). Influência da palhada de gramíneas forrageiras sobre o desenvolvimento da planta de milho e das plantas daninhas. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 7(03).
- Ogeda, T. L., & Petri, D. F. S. (2010). Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, 33(7), 1549–1558. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000700023>

- Oliveira Junior, R. S., Constantin, J., Meschede, D. K., & Maciel, C. D. G. (2002). Controle de plantas daninhas e seletividade de diclosulam aplicado em pré-emergência na cultura da soja. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 3(1), 69-74.
- Oliveira, A. R. D., & Freitas, S. D. P. (2009). Palha de cana-de-açúcar associada ao herbicida trifloxysulfuron sodium+ ametryn no controle de *Rottboellia exaltata*. *Bragantia*, 68, 187-194.
- Oliveira, M. C., Osipitan, O. A., Begcy, K., & Werle, R. (2020). Cover crops, hormones and herbicides: Priming an integrated weed management strategy. *Plant Science*, 301, 110550. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2020.110550>
- Oliveira, M. F. D., Alvarenga, R. C., Oliveira, A. C. D., & Cruz, J. C. (2001). Efeito da palha e da mistura atrazine e metolachlor no controle de plantas daninhas na cultura do milho, em sistema de plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36, 37-41.
- Osipitan, O. A., Dille, J. A., Assefa, Y., Radicetti, E., Ayeni, A., & Knezevic, S. Z. (2019). Impact of cover crop management on level of weed suppression: A meta-analysis. *Crop Science*, 59(3), 833–842. <https://doi.org/10.2135/cropsci2018.09.0589>
- Pacheco, L. P., Monteiro, M. M. D. S., Petter, F. A., Nóbrega, J. C. A., Santos, A. S. Dos, Pacheco, L. P., Monteiro, M. M. D. S., Petter, F. A., Nóbrega, J. C. A., & Santos, A. S. Dos. (2017). Biomass and Nutrient Cycling By Cover Crops in Brazilian Cerrado in the State of Piauí. *Revista Caatinga*, 30(1), 13–23. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1983-21252017000100013&lng=en&nrm=iso&tlng=en
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., & Vasudevan, S. (2018). OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261(January), 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005>
- Pando, C. R. F. (2018). *Estudos de Solubilidade e Coeficientes de Partição de Compostos de Relevância Ambiental* (Doctoral dissertation, Instituto Politecnico de Braganca (Portugal)).
- Pariz, C. M., Andreotti, M., Buzetti, S., Bergamaschine, A. F., Ulian, N. de A., Furlan, L. C., Meirelles, P. R. de L., & Cavasano, F. A. (2011). Straw decomposition of nitrogen-fertilized grasses intercropped with irrigated maize in an integrated crop-livestock system. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(6), 2029–2037. <https://doi.org/10.1590/s0100-06832011000600019>
- Parthasarathy, P., & Narayanan, S. K. (2014). Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3), 676–680. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Piccolo, A., Conte, P., Scheunert, I., Paci, M. (1998). Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *Journal of Environmental Quality*, 27, 1324–1333.

- Pittman, K. B., Barney, J. N., & Flessner, M. L. (2019). Horseweed (*Conyza canadensis*) Suppression from Cover Crop Mixtures and Fall-Applied Residual Herbicides. *Weed Technology*, 33(2), 303–311. <https://doi.org/10.1017/wet.2018.111>
- Pitelli, R. A., Durigan, J. C., & Rossello, R. D. (2001). Ecologia das plantas daninhas no sistema de plantio direto. ROSSELLO, RD *Siembra directa en el cono sur*. Montevideo: PROCISUR, 203-210.
- Prado, A. B. C. A., Obara, F. E. B., Brunharo, C. A. G., Melo, M. S. C., Christoffoleti, P. J., & Alves, M. C. (2013). Dinâmica de herbicidas aplicados em pré-emergência sobre palha de cana-de-açúcar em diferentes regimes hídricos. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 12(2), 179-187.
- Prado, R., Palma-Bautista, C., Vázquez-García, J. G., & Alcántara-de la Cruz, R. (2022). Influence of Herbicide Environmental Behavior on Weed Management. In *Interactions of Biochar and Herbicides in the Environment* (pp. 53-77). CRC Press.
- Prata, F., Lavorenti, A., Regitano, J. B., & Tornisielo, V. L. (2001). Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36, 975-981.
- Queiroz, L. R., Galvão, J. C. C., Cruz, J. C., Oliveira, M. F., & Tardin, F. D. (2010). Supressão de plantas daninhas e produção de milho-verde orgânico em sistema de plantio direto. *Planta Daninha*, 28, 263-270.
- Randrianjafizanaka, M. T., Autfray, P., Andrianaivo, A. P., Ramonta, I. R., & Rodenburg, J. (2018). Combined effects of cover crops, mulch, zero-tillage and resistant varieties on *Striga asiatica* (L.) Kuntze in rice-maize rotation systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 256(January), 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.12.005>
- Regitano, J. B., Alleoni, L. R. F., & Tornisielo, V. L. (2001). Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. *Scientia Agricola*, 58, 801-807.
- Rehman, S., Shahzad, B., Bajwa, A. A., Hussain, S., Rehman, A., Cheema, S. A., Abbas, T., Ali, A., Shah, L., Adkins, S., & Li, P. (2019). Utilizing the Allelopathic Potential of Brassica Species for Sustainable Crop Production: A Review. *Journal of Plant Growth Regulation*, 38(1), 343–356. <https://doi.org/10.1007/s00344-018-9798-7>
- Ren, L., Lin, D., & Yang, K. (2019). Correlations and nonlinear partition of nonionic organic compounds by humus-like substances humificated from rice straw. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51406-3>
- Rice, C. P., Nochetto, C. B., & Zara, P. (2002). Volatilization of trifluralin, atrazine, metolachlor, chlorpyrifos, α -endosulfan, and β -endosulfan from freshly tilled soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 4009-4017.
- Rodrigues, B. N., Lima, J. D., Yada, I. F., Ulbrich, A. V., & Fornarolli, D. A. (2000). Influência da cobertura morta na retenção do imazaquin em plantio direto de soja. *Planta Daninha*, 18, 231-239.

- Rodríguez-Liébna, J. A., & Peña, A. (2020). Differences in the sorption kinetics of various non-ionisable pesticides in a limited number of agricultural soils from the Mediterranean basin. *Journal of Environmental Management*, 276(August). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111336>
- Rossi, C. V. S., Velini, E. D., Luchini, L. C., Negrisoni, E., Correa, M. R., Pivetta, J. P., & Silva, F. M. L. (2013). Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Planta daninha*, 31, 223-230.
- Rugare, J. T., Pieterse, P. J., & Mabasa, S. (2019). Effect of short-term maize–cover crop rotations on weed emergence, biomass and species composition under conservation agriculture. *South African Journal of Plant and Soil*, 36(5), 329–337. <https://doi.org/10.1080/02571862.2019.1594419>
- Sadegh-Zadeh, F., Abd Wahid, S., & Jalili, B. (2017). Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. *Advances in Environmental Technology*, 3(2), 119–132. <https://doi.org/10.22104/AET.2017.1740.1100>
- Saini, A., Kaur, P., Singh, K., & Bhullar, M. S. (2021). Influence of soil properties, temperature and pH on adsorption-desorption of imazamox on Indian aridisols. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 1-20.
- Sakulthaew, C., Watcharenwong, A., Chokeyaroenrat, C., & Rittirat, A. (2021). Leonardite-Derived Biochar Suitability for Effective Sorption of Herbicides. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04974-4>
- Salvador, F. L. (2007). Germinação e emergência de plantas daninhas em função da luz e da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11136/tde-20042007-151155/en.php>>
- Schappert, A., Schumacher, M., & Gerhards, R. (2019). Weed control ability of single sown cover crops compared to species mixtures. *Agronomy*, 9(6), 294.
- Seidel, E. P., Caetano, J. H. S., Karpinski, A. S., & Reis, W. (2019). Residual dry matter, weeds and soil aggregates after winter cover crop. *Journal of Experimental Agriculture International*, 32(2), 1-11.
- Senesi, N., Loffredo, E., D'Orazio, V., Brunetti, G., Miano, T. M., & La Cava, P. (2001). Adsorption of pesticides by humic acids from organic amendments and soils. *Humic substances and chemical contaminants*, 129-153.
- Sharipov, U., Kočárek, M., Jursík, M., Nikodem, A., & Borůvka, L. (2021). Adsorption and degradation behavior of six herbicides in different agricultural soils. *Environmental Earth Sciences*, 80(20), 1-14.
- Shi, X., Zhang, W., Bian, C., & Li, B. (2021). Adsorption–Desorption and Migration Behaviors of Oxaziclomefone in Different Agricultural Soils in China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03457-y>

- Silva, A. G. B., Lisboa, I. P., Cherubin, M. R., & Cerri, C. E. P. (2019). How Much Sugarcane Straw is Needed for Covering the Soil? *Bioenergy Research*, 12(4), 858–864. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10008-7>
- Silva, A.D., D'antonio, L., Vivian, R., Oliveira Jr, R.S., 2014. Comportamento de herbicidas no solo. In: Monquero, P. A (Ed.), Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas. São Carlos: RiMa. 2014.
- Silva, C. C., de Freitas Souza, M., de Jesus Passos, A. B. R., Silva, T. S., da Silva Borges, M. P., dos Santos, M. S., & Silva, D. V. (2022). Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. *Geoderma Regional*, 28, e00481.
- Silva, G. S., Silva, A. F. M., Mendes, K. F., Pimpinato, R. F., & Tornisielo, V. L. (2018). Influence of Sugarcane Straw on Aminocyclopyrachlor Leaching in a Green-Cane Harvesting System. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3818-x>
- Silva, P. V. da, Alves, R. B., Malardo, M. R., Duarte, P. H. N., Ribeiro, N. M., Dias, R. de C., Monquero, P. A., & Christoffoleti, P. J. (2019). Efeito da palha de cana-de-açúcar e da precipitação na eficácia de indaziflam. *Revista de Ciências Agrárias*, 42(4), 191–200.
- Silva, P.V., Tronquini, S.M., Barbosa, G.C., Dias, R.C., Veiga, J.P.S., Inacio, E.M., 2020. Eficácia do herbicida flumioxazin no controle de *Euphorbia heterophylla*, na aplicação sobre diferentes tipos de palha e simulações de chuva: Controle de *Euphorbia heterophylla* com flumioxazin. *Revista de Ciências Agrárias*, 43(3), 324-332. <https://doi.org/10.19084/rca.20815>
- Silva, T. S., Souza, M. de F., da Silva Teofilo, T. M., dos Santos, M. S., Formiga Porto, M. A., Martins Souza, C. M., dos Santos, J. B., & Silva, D. V. (2019). Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. *Chemosphere*, 236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.064>
- Simoni, F., Victoria Filho, R., San Martin, H. A. M., Salvador, F. L., Aalves, A. S. R., & Bremer Neto, H. (2006). Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 24, 769-778.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Soti, P., & Racelis, A. (2020). Cover crops for weed suppression in organic vegetable systems in semiarid subtropical Texas. *Organic Agriculture*, 10(4), 429-436.
- Sturm, D. J., Peteinatos, G., & Gerhards, R. (2018). Contribution of allelopathic effects to the overall weed suppression by different cover crops. *Weed Research*, 58(5), 331-337.
- Sun, K., Gao, B., Ro, K. S., Novak, J. M., Wang, Z., Herbert, S., & Xing, B. (2012). Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, 163, 167-173.

- Tabaglio, V., Marocco, A., & Schulz, M. (2013). Allelopathic cover crop of rye for integrated weed control in sustainable agroecosystems. *Italian Journal of Agronomy*, 8(1), e5-e5.
- Takeshita, V., Mendes, K. F., Alonso, F. G., & Tornisielo, V. L. (2019). Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of herbicides in soil. *Planta Daninha*, 37, 1–17. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582019370100110>
- Takeshita, V., Mendes, K. F., Bompadre, T. F. V., Alonso, F. G., Pimpinato, R. F., & Tornisielo, V. L. (2020). Aminocyclopyrachlor sorption–desorption and leaching in soil amended with organic materials from sugar cane cultivation. *Weed Research*, 60(5), 363-373.
- Tan, G., Sun, W., Xu, Y., Wang, H., & Xu, N. (2016a). Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 211, 727–735. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147>
- Teasdale, J.R., Mohler, C.L. (1993). Light transmittance, soil temperature, and soil moisture under residue of hairy vetch and rye. *Agronomy Journal*, 85(3), 673 – 680. <https://doi.org/10.2134/agronj1993.00021962008500030029x>
- Thakur, A., Singh, H., Jawandha, S. K., & Kaur, T. (2012). Mulching and herbicides in peach: Weed biomass, fruit yield, size, and quality. *Biological Agriculture & Horticulture*, 28(4), 280–290. <https://doi.org/10.1080/01448765.2012.745687>
- Theisen, G., & Vidal, R. A. (1999). Viabilidade de sementes de papuã (*Brachiaria plantaginea*) e a cobertura do solo com palha. *Ciência Rural*, 29, 449-452.
- Toffoli, G. R., Velini, E. D., Negrisoni, E., Cavenaghi, A. L., & Martins, D. (2009). Performance of tebuthiuron applied on sugarcane straw. *Planta Daninha*, 27(4), 815–821. <https://doi.org/10.1590/s0100-83582009000400020>
- Tropaldi, L., Carbonari, C.A., Brito, I.P.F., Matos, A.K.A., Moraes, C.P., Velini, E.D., 2021. Dynamics of Clomazone Formulations Combined with Sulfentrazone in Sugarcane (*Saccharum spp.*) Straw. *Agriculture*, 11(9), 854. <https://doi.org/10.3390/agriculture11090854>
- Trovato, V. W., Portilho, I. I. R., Barizon, R. R. M., & Scorza Júnior, R. P. (2020). Herbicide runoff from a soil with different levels of sugarcane straw coverage in Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 15(1), 25–35. <https://doi.org/10.5132/eec.2020.01.04>
- Tursun, N., Işık, D., Demir, Z., & Jabran, K. (2018). Use of living, mowed, and soil-incorporated cover crops for weed control in apricot orchards. *Agronomy*, 8(8), 150.
- Vaz, L. R. L., Barizon, R. R. M., de Souza, A. J., & Regitano, J. B. (2021). Runoff of hexazinone and diuron in green cane systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(3), 1-11.
- Wang, B., Liu, C., Chen, Y., Dong, F., Chen, S., Zhang, D., & Zhu, J. (2018). Structural characteristics, analytical techniques and interactions with organic contaminants of dissolved organic matter derived from crop straw: a critical review. *RSC advances*, 8(64), 36927-36938.

- Wang, W., Liang, Y., Yang, J., Tang, G., Zhou, Z., Tang, R., ... & Cao, Y. (2019). Ionic liquid forms of mesotrione with enhanced stability and reduced leaching risk. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(19), 16620-16628.
- Werner, D., Garratt, J. A., & Pigott, G. (2013). Sorption of 2, 4-D and other phenoxy herbicides to soil, organic matter, and minerals. *Journal of Soils and Sediments*, 13(1), 129-139.
- Willkommen, S., Pfannerstill, M., Ulrich, U., Guse, B., & Fohrer, N. (2019). How weather conditions and physico-chemical properties control the leaching of flufenacet, diflufenican, and pendimethalin in a tile-drained landscape. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 278, 107-116.
- Atkins, P., Jones, L., & Laverman, L. (2018). *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman Editora.
- Witter, A. P. W., Nohatto, M. A., Borges, B. L., Kaseker, J. F., Rosa, E. F. F., Madeira, L. G., & Fermiano, A. P. (2019). Fitossociologia e supressão de plantas daninhas sob efeito da solarização e cobertura com capim-elefante. *Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável*, 9(1), 56-63.
- Wittwer, R. A., Dorn, B., Jossi, W., & Van Der Heijden, M. G. A. (2017). Cover crops support ecological intensification of arable cropping systems. *Scientific Reports*, 7(February), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep41911>
- Wu, D., Ren, C., Jiang, L., Li, Q., Zhang, W., & Wu, C. (2020). Characteristic of dissolved organic matter polar fractions with variable sources by spectrum technologies: Chemical properties and interaction with phenoxy herbicide. *Science of the Total Environment*, 724, 138262.
- Wu, D., Ren, C., Wu, C., Li, Y., Deng, X., & Li, Q. (2021). Mechanisms by which different polar fractions of dissolved organic matter affect sorption of the herbicide MCPA in ferralsol. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125774.
- Yavari, S., Kamyab, H., Asadpour, R., Yavari, S., Sapari, N. B., Baloo, L., ... & Chelliapan, S. (2021). The fate of imazapyr herbicide in the soil amended with carbon sorbents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-9.
- Zablotowicz, R.M., Locke, M.A. and Gaston, L.A. (2007) Tillage and Cover Effects on Soil Microbial Properties and Fluometuron Degradation. *Biology and Fertility of Soils*, 44, 27-35. <https://doi.org/10.1007/s00374-007-0175-0>
- Zhao, L., Hou, R., & Wu, F. (2018). Effect of tillage on soil erosion before and after rill development. *Land degradation & development*, 29(8), 2506-2513. <https://doi.org/10.1002/ldr.2996>

3. COMO A PALHADA DE PLANTAS DE COBERTURA INTERFERE NA RETENÇÃO E DISPONIBILIDADE DE HERBICIDAS NO AMBIENTE?

Resumo - Herbicidas pré-emergentes como diclosulam e diuron são aplicados diretamente sobre o solo ou sobre a palhada. Quando são retidos pela palhada, menores quantidades de ingrediente ativo atingem o banco de sementes, reduzindo a eficácia do produto. Geralmente, essa retenção é atribuída à uma barreira física, desconsiderando interações químicas entre palhada e herbicida. Esse estudo caracteriza a retenção de herbicidas pré-emergentes em diferentes palhadas. Os processos de sorção-dessorção e lixiviação de ^{14}C -diclosulam e ^{14}C -diuron das palhadas de nabo-forrageiro (*Raphanus sativus* - NF), trigo-mourisco (*Fagopyrum esculentum* - TM) e aveia-preta (*Avena strigosa* - AP) foram avaliados por técnicas radiométricas. Alterações químicas e morfológicas na palhada foram caracterizadas por métodos espectroscópicos e microscópicos. Ocorreram perdas de biomassa após o processo de sorção. A palhada de AP apresentou estruturas porosas, enquanto NF e TM apresentaram desestruturação superficial após a sorção. Estes resultados indicaram que o aprisionamento nas porosidades pode contribuir com a retenção dos herbicidas nas palhadas. Fragmentos de palhada menores que 1 mm aumentaram a sorção dos herbicidas devido à alta área superficial específica. O diclosulam tende a ser 100% lixiviado quando aplicado sobre $2,5 \text{ t ha}^{-1}$ de palhada de NF e TM. Com o aumento da quantidade de palhada houve uma redução na lixiviação dos herbicidas. Interações entre grupos C-Cl, C-F e C-N dos herbicidas com a palhada caracterizam uma barreira química. A retenção de diclosulam e diuron em diferentes tipos de palhada reduz a quantidade de ingrediente ativo que atinge o solo e pode reduzir a eficácia desses produtos, bem como o risco ambiental. A presente pesquisa sugere que simultâneos mecanismos (aprisionamento ou interação química) estejam envolvidos no processo de sorção-dessorção de herbicidas distintos, como o diclosulam e o diuron, na matriz palhada, interferindo diretamente na disponibilidade dos herbicidas no ambiente.

Palavras-chave: sorção-dessorção; lixiviação; comportamento de herbicidas; interação química; risco ambiental.

HOW DOES COVER CROP STRAW INTERFERES IN THE PROCESS OF HERBICIDE RETENTION AND AVAILABILITY IN THE ENVIRONMENT?

Abstract - Pre-emergent herbicides such as diclosulam and diuron are applied directly to the soil or onto the straw. When they are retained by the straw, smaller amounts of active ingredient reach the seed bank, reducing the efficacy of the product. Generally, this retention is attributed to a physical barrier, disregarding chemical interactions between the straw and herbicide. The current study characterizes the retention of pre-emergent herbicides in different straws. The sorption-desorption and leaching processes of ^{14}C -diclosulam and ^{14}C -diuron from forage turnip (*Raphanus sativus* - FT), buckwheat (*Fagopyrum esculentum* - BW), and black oat (*Avena strigosa* - BO) straws were evaluated by radiometric techniques. Chemical and morphological alterations in the straw were characterized by spectroscopic and microscopic methods. Biomass losses occurred after the sorption process. The BO straw showed porous structures, while FT and BW showed surface disruption after sorption. These results indicate that entrapment in the porosities may contribute to herbicide retention in the straws. Straw fragments smaller than 1 mm increased the sorption of the herbicides due to the high specific surface area. Diclosulam tends to be 100% leached when applied on 2.5 t ha^{-1} of FT and BW straw. With the increase in the amount of straw, there was a reduction in the leaching of herbicides. Interactions between C-Cl, C-F, and C-N groups of herbicides with straw characterize a chemical barrier. The retention of diclosulam and diuron in different types of straw reduces the amount of active ingredient that reaches the soil and can reduce both the effectiveness of these products, as well as the environmental risk. The present research suggests that simultaneous mechanisms (entrapment or chemical interaction) are involved in the sorption-desorption process of different herbicides, such as diclosulam and diuron, in the straw matrix, directly interfering in the availability of herbicides in the environment.

Keywords: sorption-desorption; leaching; herbicide behavior; chemical interaction; environmental risk.

3.1 Introdução

Os herbicidas são essenciais para a manutenção da produtividade do agroecossistema, pois as plantas daninhas podem ocasionar perdas entre 30-94% caso não sejam controladas (Aktar et al., 2009; Soltani et al., 2018; Dille et al., 2020; Landau et al., 2021). O sistema de plantio-direto (SPD) possibilita o uso de métodos integrados de controle, como a rotação de culturas e o uso de plantas de cobertura junto à aplicação de herbicidas, aumentando a eficiência no controle de plantas daninhas (Schramski et al., 2020; Ribeiro et al., 2021). Os países com maior área cultivada em SPD são USA e Brasil, com cerca de 42 e 33 milhões de hectares (ha), respectivamente. Seguidos pelo Canadá com 19 milhões e Austrália com 14 milhões de ha (FAO, 2019). Nesse sistema há a manutenção da palhada na superfície do solo, que contribui no controle do banco de sementes, mas não dispensa totalmente o uso de herbicidas (Haramoto et al., 2019; Pittman et al., 2019). Herbicidas pré-emergentes, como diclosulam e diuron, são aplicados direcionados ao solo e vêm sendo empregados no manejo de plantas daninhas, em culturas como a soja, o algodão e a cana-de-açúcar cultivadas em NTS.

O diclosulam é um herbicida ácido fraco ($pK_a = 4,0$ a $25^\circ C$) que atua na inibição da enzima acetolactato-sintase (ALS), pertencente ao grupo químico das sulfoanilidas triazolopirimidinas, registrado para as culturas da soja e cana-de-açúcar (Brasil, 2022). Possui baixa solubilidade em água ($S_w = 6,32 \text{ mg L}^{-1}$ a $20^\circ C$) e baixa afinidade por compostos lipofílicos ($\log K_{ow} = 0,85$ em pH 7) (Lewis et al., 2016; PubChem CID 3081304, Kim et al., 2016). Já o diuron é um herbicida não-iônico, inibidor do fotossistema II, do grupo químico das ureias, registrado para culturas como cana-de-açúcar, algodão e café (Brasil, 2022). Possui baixa solubilidade em água ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$ a $35^\circ C$) e maior afinidade por compostos lipofílicos ($\log K_{ow} = 2,87$) (Lewis et al., 2016, PubChem CID 3120, Kim et al., 2016). Após a aplicação, esses herbicidas estão sujeitos à processos de degradação, transporte e retenção (Lavorentti, 2019). Materiais orgânicos como a palhada e restos culturais presentes no SPD, podem atuar como uma barreira entre herbicida e solo (Silva et al., 2020). Reduzindo a quantidade de herbicida disponível para a absorção pelas plantas e degradação. Do ponto de vista agrônomo, ao serem interceptados por diferentes tipos e quantidades de palhada, menores concentrações de herbicida estão disponíveis na solução do solo, prejudicando o controle de plantas daninhas (Monquero et al., 2007; Clark et al., 2019; Khalil et al., 2019). Por outro lado, a redução na concentração do ingrediente ativo

(i.a.) no perfil do solo reduz o potencial de contaminação ambiental (Silva et al., 2018; Joshi et al., 2019). Por isso, a presença de materiais orgânicos na área de cultivo pode ser considerado um fator que reduz a contaminação ambiental por herbicidas, ao mesmo tempo que prejudica a eficácia de através da retenção (Sadegh-Zadeh et al., 2017; Takeshita et al., 2019).

A sorção-dessorção e a lixiviação são processos que regulam a concentração do herbicida no solo. Esses processos são influenciados por fatores físicos e químicos envolvidos na interação pesticida e material orgânico (Jensen et al., 2018; García-Jaramillo et al., 2020; Dorado et al., 2021). Por exemplo, após a aplicação do herbicida a palhada atua como uma barreira física, sendo necessária a água da chuva ou da irrigação para carrear o herbicida para o solo (Tofoli et al., 2009). Fatores como as características físico-químicas do herbicida, tempo de contato do herbicida-palhada, a quantidade de chuva, o tipo e quantidade de palhada, o grau de decomposição da matéria orgânica, a composição do material, a hidrofobicidade e a aromaticidade também estão envolvidos nos mecanismos de retenção de herbicidas e poluentes em materiais orgânicos (Dao et al., 1991; Ignatowicz-Owsieniuk et al., 2002; Bedmar et al., 2011; Araldi et al., 2015; Cassigneul et al., 2015; Li et al., 2017a; Clark et al., 2019; García-Jaramillo et al., 2020; Ren et al., 2020; Dorado et al., 2021).

A afinidade da molécula herbicida com os sítios de sorção do material adsorvente regula a sorção e a dessorção do composto (Barriuso et al., 1994; Ding et al., 2002; Shi et al., 2022). A rápida interação adsorvente e adsorvato é relatada em processos de sorção-dessorção de herbicidas como pendimethalin, trifluralina, isoproturon, 2,4-D, MCPA, diuron e outros compostos orgânicos em diferentes materiais, como solo, biochar e frações húmicas da matéria orgânica (Cooke et al., 2004; Kuśmierk et al., 2014; Pandiarajan et al., 2018; Sousa et al., 2018; Spuler et al., 2018; Acharya et al., 2020; Binh et al., 2020; Rodríguez-Liébna et al., 2020). Esses sítios de sorção que são rapidamente preenchidos ao entrar em contato com o adsorvato, possuem alta energia de ligação e compõem a fração resistente à dessorção (Ding et al., 2002). Essa fração contribui para a redução da concentração do produto na solução e pode ser um dos fatores que contribuem para a histerese nas interações de herbicidas com materiais orgânicos.

A sorção de herbicidas na matéria orgânica ocorre por mecanismos complexos (Abdel-Aty et al., 2014). Alguns estudos apontam que o preenchimento dos poros do material orgânico, as ligações de hidrogênio, as interações eletrostáticas e

hidrofóbicas são mecanismos responsáveis pela retenção de diclosulam e diuron em biochar (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2016a; Sizmur et al., 2017; Zbair et al., 2020). Embora os mecanismos de retenção de herbicidas na palhada ainda sejam indefinidos, é necessário caracterizá-los para elucidar a disponibilidade desses produtos no ambiente após a aplicação (Mendes et al., 2021).

O objetivo desta pesquisa foi investigar os mecanismos de retenção de herbicidas pré-emergentes em diferentes tipos de palhada, sob condições controladas. De forma complementar, foram estudadas as interações químicas do herbicida com a palhada, assim como o efeito desse material como uma barreira física. Especificamente nós perguntamos “Podemos desconsiderar o tipo de palhada ao avaliar a retenção de herbicidas? A composição da palhada possui alguma relação com a sorção-dessorção dos produtos? Existem interações químicas no processo de retenção ou a palhada é apenas uma barreira física para o herbicida? A retenção dos herbicidas na palhada pode interferir na disponibilidade destes compostos no ambiente, e no seu risco ambiental?”.

Levando em conta que a composição química da matéria orgânica do solo influencia a retenção de herbicidas e poluentes orgânicos, nós supomos que a palhada atue como uma barreira química para o herbicida, além de sua ação na interceptação do produto como barreira física. Nós supomos também que aspectos físicos e estruturais da palhada influenciam a sorção-dessorção e lixiviação dos herbicidas testados. Ainda supomos que o diclosulam, mesmo com baixa afinidade pela matéria orgânica, pode ser retido pela palhada. Nossas hipóteses se baseiam em diferenças na sorção-dessorção dos herbicidas em função dos tipos de palhada. E que existe o efeito dos tipos e quantidades de palhada no processo de lixiviação. Essas hipóteses foram testadas através de estudos de sorção-dessorção e lixiviação de diclosulam e diuron, em palhadas de nabo-forrageiro (*Raphanus sativus* – NF), trigo-mourisco (*Fagopyrum esculentum* – TM) e aveia-preta (*Avena strigosa* – AP), por técnicas radiométricas, microscópicas e espectroscópicas.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Cultivo das plantas de cobertura e preparo da palhada

As plantas de cobertura (NF, TM e AP) foram cultivadas em vasos em câmara de crescimento de plantas até atingirem o florescimento (Figura S1, anexo B). O solo utilizado foi classificado como PVAd - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico, os resultados das análises químicas e físicas estão dispostos na tabela S1 (Anexo B). As plantas foram cortadas rente ao solo, colhidas, secas em estufa de circulação de ar por 72 h a $45 \pm 2^\circ\text{C}$ e armazenadas em sacos de papel *craft* até a realização dos ensaios de lixiviação e sorção-dessorção dos herbicidas. Foram realizadas análises de composição da palhada.

As palhadas foram trituradas e passadas nas peneiras com malha de 1 e 2 mm, com objetivo de homogeneizar o material. Foi utilizada a fração da palhada em tamanho entre 1 e 2 mm (Angers; Recous, 1997; Bending; Turner, 1999; Tarafdar et al., 2001; Jing et al., 2021) (Figura 3.1).

3.2.2 Substância teste

As soluções de trabalho foram compostas pelos herbicidas ^{14}C -diclosulam com atividade específica de $2,55 \text{ MBq mg}^{-1}$ e ^{14}C -diuron com atividade específica $5,74 \times 10^3 \text{ MBq mg}^{-1}$, ambos com pureza radioquímica $\geq 95\%$, como recomendado pela OECD (2000). Também foram utilizados os herbicidas (diuron e diclosulam) técnicos para ajustar a dose equivalente à dose recomendada a nível de campo (pureza $\geq 95\%$). A radioatividade utilizada nos estudos de lixiviação foi cerca de $0,66 - 2,0 \text{ kBq}$ por unidade experimental e $0,83 - 1,6 \text{ kBq}$ por unidade experimental nos experimentos de sorção-dessorção.

3.2.3 Estudos de sorção-dessorção

O estudo foi adaptado das diretrizes estabelecidas para estudos de sorção-dessorção em solo pela OECD – 106, “Adsorption and desorption using the batch equilibrium” (OECD, 2000). Neste estudo a proporção adsorvente/solução utilizada foi 1:50, determinada em testes prévios de acordo as diretrizes da OECD (2000). O tempo de equilíbrio também foi determinado em testes preliminares, tendo ambos os herbicidas atingido o equilíbrio em 24 h (Tabela S2, anexo B).

Para a determinação das isotermas de sorção-dessorção, o delineamento experimental foi o inteiramente aleatorizado com duas repetições para cada tratamento, em esquema fatorial 3×5 , contendo 3 tipos de palhada (NF, TM e AP) na quantidade equivalente a $2,5 \text{ t ha}^{-1}$ e 5 doses dos herbicidas (D, $\frac{1}{2}$ D, $\frac{1}{4}$ D, 2 D, 4 D). Foram realizados experimentos independentes para cada herbicida (diclosulam e diuron). As doses utilizadas para o diclosulam (D: $35 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e diuron (D: $2250 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) consistiram em doses equivalentes às recomendadas a nível de campo para grandes culturas, como soja e cana-de-açúcar, calculadas com base na massa de palhada utilizada.

Cada unidade experimental foi constituída de um tubo de Teflon (50 mL) acrescido de 190 g de palhada. Os tubos foram pesados, em sequência foram adicionados 10 mL de solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 1:50 (palhada/solução). O estudo também contou com tratamentos controle sem a adição de palhada, apenas com ^{14}C -herbicida e solução de CaCl_2 para determinar a estabilidade do ingrediente ativo durante o experimento.

Os tubos foram agitados em mesa horizontal (TE 140, Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) a 180 rpm em sala escura e temperatura controlada ($20 - 25^\circ\text{C}$) durante 24 h. Posteriormente, os tubos foram centrifugados (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brasil) a 4500 rpm durante 15 min a 10°C . Foram retiradas alíquotas de $500 \mu\text{L}$ do sobrenadante e pipetados em frascos de cintilação com solução cintiladora para quantificação da radioatividade em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) (Tri-Carb 2910 TR LSA counter (PerkinElmer) por 5 minutos. A porcentagem de ^{14}C -herbicida sorvida foi calculada pela diferença entre quantidade de produto inicial e a quantidade do produto presente no sobrenadante. O pH da solução foi mensurado após o processo de sorção e esteve próximo 6,5 para todos os tratamentos.

O estudo de dessorção foi realizado após o estudo de sorção, sob as mesmas condições, utilizando a mesma unidade experimental. Após a coleta das alíquotas da sorção, o sobrenadante foi descartado e os tubos foram pesados novamente. Foi adicionada uma nova solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nos frascos. O procedimento ocorreu da mesma forma que para a sorção. A porcentagem de produto dessorvido foi calculada em relação à quantidade de produto sorvido na palhada e a quantidade do produto presente no sobrenadante.

Outro estudo de sorção foi realizado para avaliar a influência do tamanho do fragmento da palhada no processo de sorção de diclosulam e diuron. Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 3×3 com duas repetições. As variáveis consistiram em três tamanhos de fragmentos de palhada (<1 mm, entre 1 e 2 mm e >2 mm) separados por peneiras e três tipos de palhada (NF, TM e AP) (Figura 3.1). Foi realizado um experimento para cada herbicida (doses: diclosulam 35 g i.a. ha⁻¹ e diuron 2250 g i.a. ha⁻¹). Os experimentos foram conduzidos da mesma forma que no estudo da determinação das isotermas de sorção. A porcentagem de sorção dos herbicidas foi calculada pela diferença entre quantidade de produto inicial e a quantidade do produto presente na solução.



Figura 3.1 – Palhada de nabo-forrageiro (1), aveia-preta (2) e trigo-mourisco (3) fragmentadas em tamanhos > 2 mm (a) entre 1 e 2 mm (b) e < 1mm (c).

3.2.4 Modelo da sorção-dessorção

Para os cálculos e expressão dos resultados foram utilizados os modelos de sorção e dessorção descritos abaixo.

O coeficiente de distribuição de sorção (K_d , mL g⁻¹) foi calculado pela equação 1 (Takeshita et al., 2020):

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

- K_d é o coeficiente de distribuição de sorção (mL g⁻¹);
- C_s é a concentração (µg g⁻¹) de herbicida adsorvido no solo após o equilíbrio;
- C_e é a concentração de herbicida (µg mL⁻¹) após o equilíbrio.

O coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{OC}) foi calculado pela Eq.2 (Takeshita et al., 2020):

$$K_{OC} = \frac{K_d}{CO} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

- K_{OC} é o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (mL g⁻¹)
- K_d é o coeficiente de distribuição de sorção (mL g⁻¹).
- CO é o teor de carbono orgânico do material (%)

Os coeficientes de sorção K_f e $1/n$ foram calculados a partir da equação 3 pelo modelo de Freundlich (Lunardi et al., 2022):

$$C_s = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

- C_s é a concentração (µg g⁻¹) de herbicida adsorvido no solo após o equilíbrio;
- K_f é a constante de equilíbrio Freundlich (µg^(1-1/n) mL^{1/n} g⁻¹ ou mL g⁻¹ e L kg⁻¹);
- C_e é a concentração de herbicida (µg mL⁻¹) após o equilíbrio;
- $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma.

O coeficiente de histerese (H) para as isotermas de dessorção foi determinado considerando a equação 4 (Barriuso et al., 1994; Obregon-Alvaréz et al., 2021; Guimarães et al., 2022):

$$H = \frac{1/n_{dessorção}}{1/n_{sorção}} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde $H \leq 0,7$ representa a irreversibilidade do processo de sorção (Barriuso et al., 1994).

3.2.5 Caracterização química e estrutural da palhada

Para a caracterização da palhada antes e depois da sorção dos herbicidas, os estudos de sorção-dessorção foram realizados da mesma forma como descritos anteriormente, porém, apenas moléculas não-radiomarcadas foram utilizadas.

A caracterização dos grupos funcionais da palhada foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Bruker, Vertex 70, EUA) por meio da reflexão total atenuada (ATR), em resolução de 4 cm^{-1} com 64 scans na faixa de comprimentos de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Os aspectos estruturais da palhada foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras de palhada foram montadas em placas de alumínio sobre fitas de carbono dupla-face e revestidas com camada ouro (Balzers-SCD050, Alemanha); assim, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM IT300-LV, Japão) operado a 20 kV com escalas impressas.

3.2.6 Estudo de lixiviação

O estudo teve como base metodologia proposta pela OECD 312 - "Leaching in Soil Columns" (OECD, 2004) com adaptações para a matriz palhada (Figura 3.2). Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3×2 com 2 repetições. Foram utilizados 3 tipos de palhada (NF, TM e AP) em 2 quantidades (equivalentes a 2,5 e 5,0 t ha^{-1}). Foram realizados experimentos independentes para cada herbicida. Os herbicidas foram utilizados nas doses de campo recomendadas (diclosulam 35 g i.a. ha^{-1} ; diuron 2250 g i.a. ha^{-1}).

Cada unidade experimental constou de uma peneira de plástico (5 cm de diâmetro) utilizada como suporte para a palhada. As palhadas foram contaminadas

com a solução de trabalho (produto técnico + ^{14}C -herbicida) 24 h antes da aplicação das chuvas. Após a contaminação, as palhadas foram secas ao ar em temperatura ambiente. Foram pesadas 5 amostras de 100 mg de cada palhada, queimadas em oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, USA) e analisadas por ECL por 5 minutos para a quantificação da radioatividade aplicada em cada tratamento.

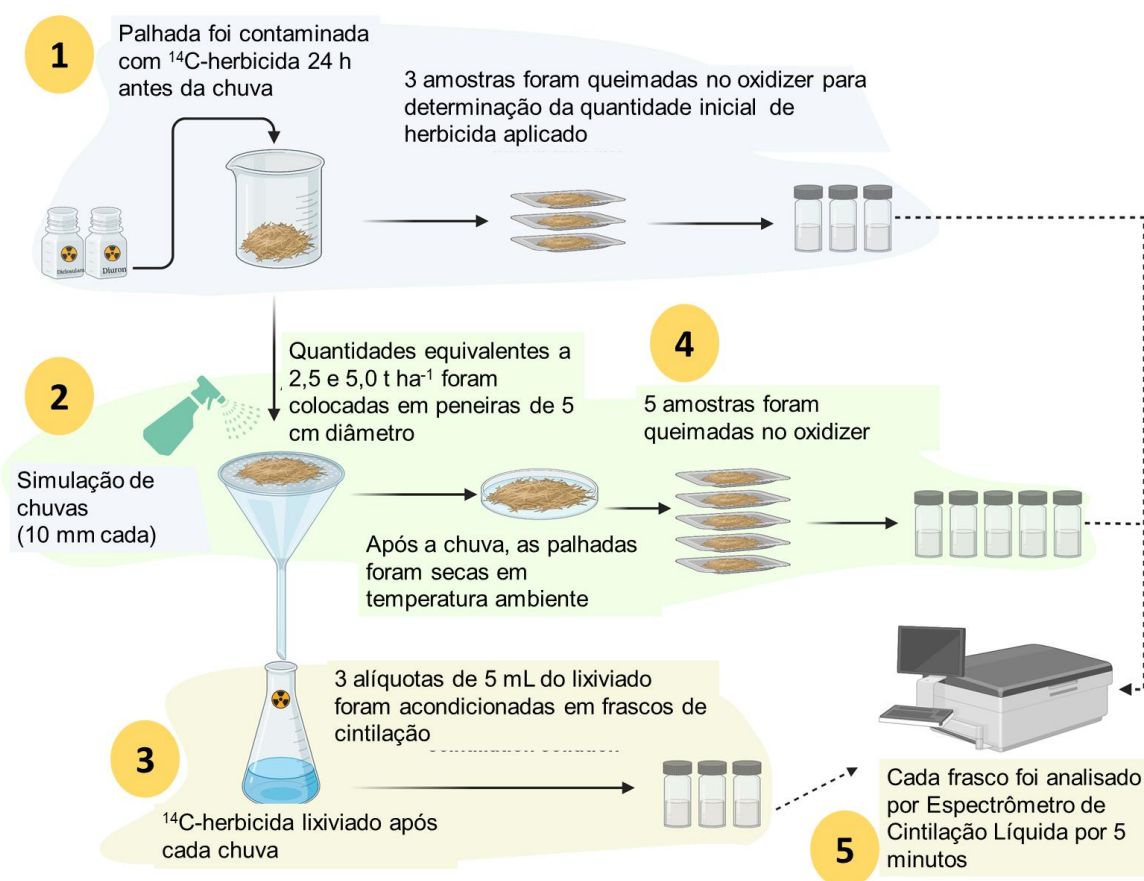


Figura 3.2 – Representação esquemática do experimento de lixiviação de diclosulam e diuron em diferentes tipos de palhada. Fonte: Gustavo V. Munhoz-Garcia (2022).

As palhadas foram acondicionadas nas peneiras em quantidades equivalentes a 2,5 e 5,0 t ha⁻¹ calculadas com base na área da peneira ($1,9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$). Foram aplicadas 6 chuvas de solução de CaCl_2 (0,01 mol L⁻¹) consecutivas equivalentes a 10 mm com aplicadores manuais do tipo spray. Foi coletado o líquido lixiviado separadamente após cada chuva. Para quantificação de herbicida lixiviado, 3 alíquotas de 5 mL da solução lixiviada foram pipetadas em vials contendo 10 mL de solução cintiladora (Insta-gel Plus Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA) e analisadas por ECL por 5 minutos. Após a aplicação das chuvas, as palhadas foram secas ao ar

(temperatura ambiente) por 72 h. Foram pesadas 5 amostras de 100 mg e queimadas em oxidador biológico, submetidas à leitura em ECL por 5 minutos para a quantificação da radioatividade remanescente na palhada (Figura 3.2). A porcentagem de herbicida lixiviado foi calculada em relação a radioatividade inicial aplicada.

A capacidade de retenção de água da palhada foi mensurada pela diferença entre a massa de solução de CaCl_2 aplicada e a massa recuperada em cada repetição. Os resultados são expressos como a média da retenção (mL g^{-1}) em função do tipo e quantidade de palhada ($n = 4$). O balanço de massa (Tabela S3) contou com a radioatividade inicial aplicada aferida pela queima das amostras antes do experimento, a radioatividade lixiviada e a radioatividade remanescente na palhada.

3.2.7 Modelo da lixiviação

Para os cálculos e expressão dos resultados foi utilizado o modelo de regressão não-linear de Mitscherlich descrito na equação abaixo (Tropaldi et al., 2021).

$$Y = A(1 - 10)^{[-c(x+b)]} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde:

- Y é a quantidade de herbicida lixiviado (%).
- A é a máxima assíntota da curva ($0 \leq A \leq 100$), correspondente à quantidade máxima de herbicida lixiviado (%).
- b é o deslocamento lateral da curva.
- c é a concavidade da curva.
- x é a quantidade de chuva aplicada (mm).

3.2.8 Análise estatística

Os dados porcentagem de sorção, dessorção e lixiviação foram submetidos a análise de variância (ANOVA). Quando necessário os dados foram transformados para atender os pressupostos da análise de variância (normalidade e homoscedasticidade). Quando significativas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Foi utilizado o software Origin® 2020 (Versão 9.7.0.185 para Windows, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) para representação dos

dados, construção das isotermas de sorção-dessorção e análise de regressão nos modelos de lixiviação.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Processo de sorção dos herbicidas na palhada

A sorção do diclosulam e diuron (Figura 3.3) foi influenciada pelo tipo de palhada ($p < 0,05$). As palhadas de TM e AP apresentaram a maior sorção do herbicida diclosulam ($27,61 \pm 0,73 - 27,86 \pm 0,42\%$). Enquanto o NF sorveu apenas $22,41 \pm 1,69\%$ do herbicida. A sorção do diuron em palhada de AP foi de $45,45 \pm 0,70\%$, já em TM cerca de $39,36 \pm 1,36\%$ foram sorvidos e $32,90 \pm 0,55\%$ em palhada de NF. O coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico ($K_{OC \text{ sorção}}$) do diclosulam em palhada de NF foi $37,83 \pm 3,69 \text{ mL g}^{-1}$, enquanto em palhada de TM e AP aumentou para $46,16 \pm 0,23 \text{ mL g}^{-1}$ e $49,94 \pm 0,17 \text{ mL g}^{-1}$ respectivamente (Tabela 3.1). Para o diuron, o $K_{OC \text{ sorção}}$ foi maior em palhada de AP ($111,63 \pm 0,50 \text{ mL g}^{-1}$), seguido pela palhada de TM ($90,48 \pm 3,13 \text{ mL g}^{-1}$) e NF ($81,63 \pm 1,64 \text{ mL g}^{-1}$) (Tabela 3.1).

Os valores de $K_{f \text{ sorção}}$ obtidos das isotermas de sorção-dessorção indicam a força da sorção dos herbicidas na palhada (Tabela 3.1, Figura 3.4). De maneira geral tanto para o diuron, quanto para o diclosulam, os valores de $K_{f \text{ sorção}}$ aumentaram com o aumento da porcentagem de sorção e do $K_{OC \text{ sorção}}$. Os valores de $K_{f \text{ sorção}}$ obtidos nessa pesquisa (Tabela 3.1) não são considerados como a capacidade máxima da sorção do herbicida na palhada e sim como a força da sorção existente na interação palhada-herbicida; em função dos princípios adotados na equação de Freundlich para sistemas heterogêneos, que não considera a saturação do material adsorvente (Lima et al., 2021). Os valores de $1/n$ indicam a linearidade da curva e explica o comportamento da sorção do herbicida na palhada (Giles et al., 1960). Valores de $1/n$ próximos a 1,0 representam curvas do tipo C, como os obtidos na sorção do diclosulam e diuron em todas as palhadas ($0,93 - 1,073$) (Tabela 3.1). Esses valores representam um comportamento linear e indicam que à medida em que a concentração do herbicida aumenta, a sorção também aumenta; ou seja, há sítios de sorção disponíveis constantemente até que a sua saturação seja atingida (Giles et al., 1960).

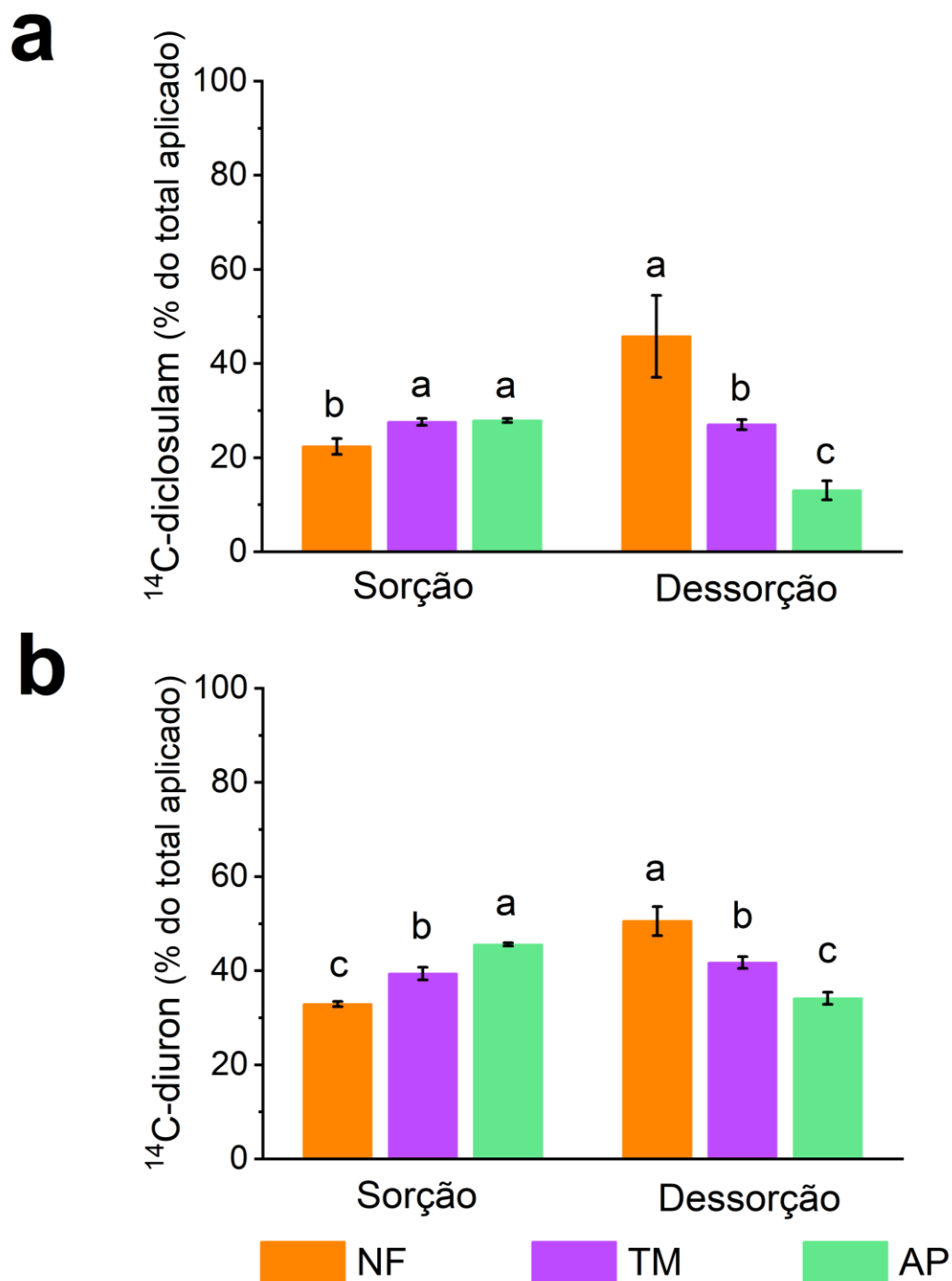


Figura 3.3 – Porcentagem de sorção e dessorção de diclosulam (a) e diuron (b) em diferentes tipos de palhada. As barras representam o erro padrão da média ($n = 2$). Letras minúsculas diferentes nos processos de sorção e dessorção indicam diferenças entre os tipos de palhada (no mesmo herbicida) pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

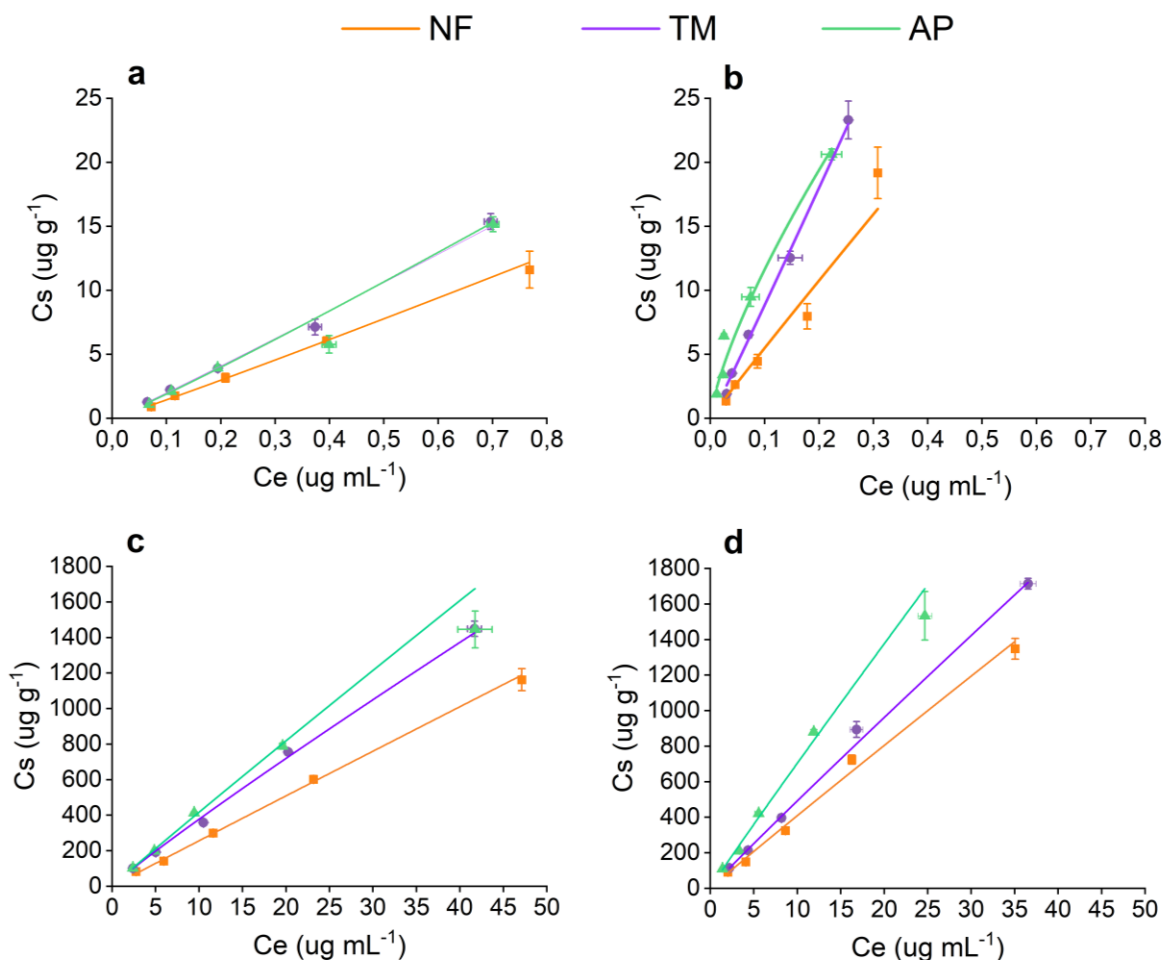


Figura 3.4 – Isotermas de sorção (a e c) e dessorção (b e d) de diclosulam e diuron, respectivamente. Símbolos são os valores pontuais do K_d (C_s/C_e). Linhas são a curva ajustada ao modelo de Freundlich para cada tipo de palhada. Barras representam o erro padrão da média ($n = 2$).

Herbicidas ácidos fracos como o diclosulam (pK_a 4,0) são moléculas que estão dissociadas ($pH_{solo} > pK_{aherbicida}$) em solos agricultáveis (pH 6,0 – 7,0), assim sua capacidade de retenção nos coloides do solo é baixa (Lavorentti et al., 2003; Silva et al., 2014). Em nosso estudo, o pH das soluções estiveram próximos a 6,5, dessa forma, esse fator pode ter contribuído para uma menor retenção do herbicida.

Embora o diclosulam possua baixa afinidade pela matéria orgânica ($\log K_{ow}$ 0,85), os valores de $K_{d\text{ sorção}}$ obtidos neste estudo ($15,24 \pm 1,45 - 20,33 \pm 0,43 \text{ mL g}^{-1}$, Tabela 3.1) são maiores que os reportados por Yoder et al. (2000) em diferentes tipos de solo ($0,04 - 9,75 \text{ mL g}^{-1}$). Em solos enriquecidos com *biochar*, os valores de $K_{oc\text{ sorção}}$ do diclosulam variaram entre 37,93 e 86,20 mL g^{-1} para solos com 0% e 1,0% de *biochar*, respectivamente, de acordo como incremento de matéria orgânica no sistema (Mendes et al., 2019). A explicação que elucida a afinidade do diclosulam pela

palhada (mesmo com baixo Log Kow = 0,89) se baseia nas teorias apresentadas por Smernik e Kookana (2015) e Li et al. (2017). Os resultados de Smernik e Kookana (2015) constataam um aumento dos sítios de sorção de diuron (hidrofóbico) com a remoção de minerais dos materiais orgânicos. E Li et al. (2017) propõem que, em materiais com baixo teor de minerais (como a palhada), a capacidade de sorção de compostos iônicos (como o diclosulam) é reduzida, pois os sítios de sorção possuem mais afinidade com os compostos hidrofóbicos. É preciso ressaltar que em nosso estudo o sistema adotado para os experimentos de sorção-dessorção conta com a palhada sem a presença do solo e sua fração mineral, assumindo que o diclosulam seja mais sorvido em materiais com maior afinidade por compostos minerais.

O diuron é um herbicida não-iônico que apresenta alta retenção no solo e alta afinidade pela matéria orgânica por interações hidrofóbicas (Green; Karickhoff, 1990) o que justifica a maior afinidade pela palhada que o diclosulam (Figura 3.3). De maneira geral, a sorção do diuron é maior em solos com maiores teores de matéria orgânica (Tantarawongsa; Ketrot, 2020). A partição do diuron na interface solo/solução ($K_{d\text{ sorção}}$) varia em função dos tipos de solos em que o diuron é aplicado. Em estudos com 43 tipos de solo, Liyanage et al. (2006) observaram um aumento do $K_{d\text{ sorção}}$ (0,5 - 75,0 mL g⁻¹) em função do aumento do CO (0,2 – 8,3%). Almeida et al. (2020) também encontraram um aumento do $K_{d\text{ sorção}}$ de 0,5 a 28,34 mL g⁻¹ em solos com 0,33 e 4,71% de CO, respectivamente. Os valores de $K_{OC\text{ sorção}}$ (Tabela 1) do diuron nas palhadas de NF (81,63 ± 1,64 mL g⁻¹) TM (90,48 ± 3,13 mL g⁻¹) e AP (111,63 ± 0,50 mL g⁻¹) indicam a retenção do diuron na matéria orgânica. Essa retenção pode estar associada à natureza da MO no sistema e não apenas à quantidade (Wauchope et al., 2002).

3.3.2 Dessorção dos herbicidas na palhada

O processo de dessorção dos herbicidas diuron e diclosulam foi influenciado pelo tipo de palhada ($p < 0,05$). Menores quantidades de diclosulam retornaram para a solução quando foram sorvidos em palhada de AP (13,06%), seguido por TM (27,5%) e NF (45,8%) (Tabela 3.1). Para o diuron, a palhada de aveia-preta também foi responsável pela menor dessorção (34,16%), seguida por trigo-mourisco (41,75%) e nabo-forrageiro (50,56%) (Tabela 3.1). O $K_{d\text{ dessorção}}$ do diclosulam foi maior em palhada de aveia-preta (262,41 mL g⁻¹), valor 3,5x maior que para o diuron nessa

mesma palhada (Tabela 3.1). As isotermas de dessorção de diuron nas palhadas de NF, TM e AP ($1/n$ entre 0,97 e 0,98) são classificadas como curvas do tipo C, assim como para o diclosulam em palhada de NF e TM ($1/n$ entre 0,97 e 1,02) (Tabela 3.1 e Figura 3.4). Curvas do tipo C representam o aumento da dessorção em função do aumento da concentração do herbicida sorvido e se comportam de maneira linear (Giles et al., 1960; Mendes et al., 2019). O comportamento do diclosulam em palhada de AP é representado por uma curva do tipo L, com valor de $1/n$ menor que 1 ($0,74 \pm 0,10$). Curvas do tipo L indicam que a dessorção diminui em função do aumento de herbicida sorvido, ou seja, menos produto retorna para a solução (Giles et al., 1960)

A cinética da sorção e a histerese são fatores que influenciam o retorno do herbicida para a solução. Foi observada uma rápida interação dos herbicidas com a palhada, onde cerca 30-50% dos herbicidas são sorvidos nas primeiras 4h (Figura 3.5, Tabela S2). Após as 4h de contato palhada/herbicida ocorrem pequenas variações na sorção até que os herbicidas atinjam o equilíbrio, nesse caso, em 24h (Figura 2). Com essa a rápida interação adsorvente/adsorvato, os sítios específicos e com alta energia de ligação são preenchidos rapidamente no processo de sorção, resultando em frações do herbicida que não são dessorvidas (Ding et al., 2002).

Os valores da histerese (H) variaram de 0,98 a 1,04 entre as palhadas para o diuron (Tabela 3.1). Já para o diclosulam em palhada de AP, NF e TM os valores de H foram 0,68, 0,92 e 0,98, respectivamente. O cálculo da histerese (H) permite inferir sobre a reversibilidade do processo de sorção. Índices H próximos a 1 indicam que o processo de sorção é reversível e a dessorção ocorre em graus muito próximos aos da sorção (Liu et al., 2010); já valores menores que 1 indicam processo de sorção irreversível, pois a dessorção ocorre com maiores dificuldades de liberação do herbicida sorvido (Barriuso et al., 1994; Liu et al., 2010). Dessa maneira, o processo sorção do diclosulam em palhada de AP possui maior grau de irreversibilidade, enquanto a sorção de ambos os herbicidas é reversível nas demais palhadas (Tabela 3.1, Figura 3.4). A histerese ($H = 0,22 - 0,62$) foi constatada para herbicidas como o azimsulfurom em solos acrescidos de biochar (García-Jaramillo et al., 2020). Processos de sorção irreversíveis com $H < 0,7$ (Barriuso et al., 1994) implicam na redução da disponibilidade do produto no ambiente; através da ligação do herbicida em sítios com alta afinidade e do aprisionamento físico da molécula nas estruturas do sorvato (Ding et al., 2002).

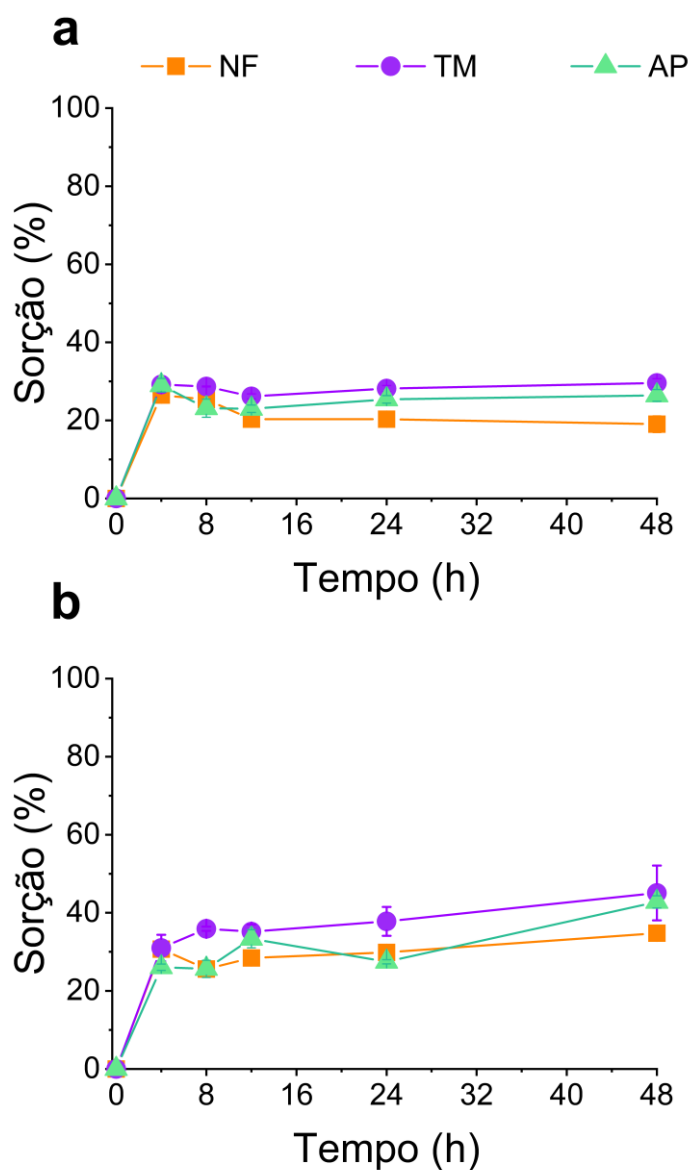


Figura 3.4 – Cinética de sorção de ^{14}C -diclosulam (a) e ^{14}C -diuron (b) em diferentes palhadas, em função do tempo. Barras representam o erro padrão da média ($n=2$). Símbolos podem cobrir as barras.

Vale destacar que a abordagem dos resultados da dessorção e da histerese de maneira detalhada é de extrema importância para os estudos de retenção e transporte de pesticidas no ambiente. Eles ajudam a explicar os mecanismos de sorção-dessorção desses produtos na matriz adsorvente. É comum a descrição dos resultados de forma mecânica, apenas apontando o cálculo do índice H (histerese) ou quantidade de produto dessorvida. Sem considerar os mecanismos envolvidos nesse processo. Outra consideração sobre o processo de dessorção remete aos aspectos

operacionais dos testes recomendados pela OECD (2000). Nesse estudo foi utilizada apenas uma análise da dessorção após 24 horas e a decisão foi baseada na recomendação no método “Adsorption and desorption using the batch equilibrium” – 106, proposto pela OECD (2000). Como o processo de dessorção é caracterizado por uma fase de liberação rápida do produto e outra de liberação lenta, as frações do herbicida podem ser liberadas em pequenas quantidades no período de equilíbrio, dificultando a quantificação (Weber Junior et al., 1998; Ding et al., 2002; Cooke et al., 2004).

A avaliação de apenas um período de dessorção pode subestimar a dessorção total do herbicida, pois esse processo leva dias e até semanas para ser concluído (Lennartz; Louxhart, 2007). Quando a dessorção é mensurada em mais de uma etapa, pode ocorrer a deformação das estruturas do material adsorvente, que acarreta o aumento da liberação do herbicida que estava retido, ou aumento da retenção do herbicida que estava nos poros, sobrestimando a dessorção em uma condição real (Yu et al., 2006). O aprisionamento físico do herbicida em estruturas porosas (como a palhada de AP) também é um fator que pode reduzir a dessorção, entretanto, é difícil mensurar a real contribuição isolada de cada fator na dessorção de herbicidas (Wang; Keller, 2009; Liu et al., 2018; Sakulthaew et al., 2021). Em nossa pesquisa a cinética de dessorção não foi mensurada, pois a dessorção foi avaliada após 24h.

Tabela 3.1 – Parâmetros das isotermas de sorção e dessorção de ^{14}C -diclosulam e ^{14}C -diuron com base no modelo de Freundlich. Os dados indicam o valor do parâmetro \pm erro padrão da média ($n = 2$) K_d – coeficiente de distribuição de sorção. K_{oc} - coeficiente de distribuição de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico. K_f – constante de equilíbrio de Freundlich. $1/n$ – grau de linearidade da isoterma. R^2 adj – coeficiente de determinação. H - histerese.

Parâmetros	^{14}C -diclosulam			^{14}C -diuron			
	NF	TM	AP	NF	TM	AP	
Sorção	Sorção (%) ^a	22,41 \pm 1,69 b*	27,61 \pm 0,73 a	27,86 \pm 0,42 a	32,90 \pm 0,55 c	39,36 \pm 1,36 b	45,45 \pm 0,70 a
	K_d (mL g ⁻¹)	15,24 \pm 1,45	20,08 \pm 0,74	20,33 \pm 0,43	25,81 \pm 0,64	34,21 \pm 1,76	43,86 \pm 1,25
	K_{oc} (mL g ⁻¹)	37,83 \pm 3,69	46,16 \pm 0,23	49,94 \pm 0,17	81,63 \pm 1,64	90,48 \pm 3,13	111,63 \pm 0,50
	K_f (mL g ⁻¹)	16,06 \pm 1,23	21,79 \pm 0,98	22,44 \pm 2,41	26,27 \pm 3,02	44,20 \pm 2,44	44,27 \pm 3,47
	1/n	1,047 \pm 0,04	1,039 \pm 0,02	1,073 \pm 0,06	0,98 \pm 0,04	0,93 \pm 0,02	0,97 \pm 0,04
	R^2 (adj)	0,987	0,995	0,981	0,989	0,993	0,992
Dessorção	Dessorção (%) ^b	45,79 \pm 8,69 a*	27,05 \pm 1,08 b	13,06 \pm 2,03 c	50,56 \pm 3,09 a	41,75 \pm 1,26 b	34,16 \pm 1,27 c
	K_d (mL g ⁻¹)	54,75 \pm 14,41	93,76 \pm 5,94	262,41 \pm 15,39	37,9 \pm 3,86	48,5 \pm 1,39	76,4 \pm 5,59
	K_{oc} (mL g ⁻¹)	135,87 \pm 43,09	215,54 \pm 6,82	654,59 \pm 37,83	94,24 \pm 11,65	111,57 \pm 0,35	187,68 \pm 14,25
	K_f (mL g ⁻¹)	51,24 \pm 11,92	93,55 \pm 16,17	63,57 \pm 19,78	43,3 \pm 5,68	53,2 \pm 1,31	75,9 \pm 6,32
	1/n	0,97 \pm 0,08	1,02 \pm 0,06	0,74 \pm 0,10	0,98 \pm 0,05	0,97 \pm 0,01	0,97 \pm 0,06
	R^2 (adj)	0,929	0,968	0,855	0,982	0,998	0,968
	H	0,926	0,982	0,689	0,986	1,04	0,999

^aPorcentagem em relação ao total aplicado.

^bPorcentagem em relação ao total sorvido na palhada.

*Letras minúsculas indicam diferenças entre as palhadas dentro de cada herbicida pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.3.3 Caracterização estrutural da palhada no processo de sorção

As diferenças estruturais são observadas entre as palhadas antes da sorção (Figura 3.6). Nas palhadas de NF e TM antes do processo de sorção é possível observar estruturas no formato de cadeias e elevações desuniformes (Figura 3.6 a, b). Essas elevações em TM são maiores e mais irregulares que em NF. A palhada de AP pode ser caracterizada como uma estrutura rica em espaços disponíveis para o aprisionamento da água através das fissuras e poros observados nessa palhada (Figura 3.7), aumentando a sorção de herbicidas (Deng et al., 2017). As estruturas da palhada de AP não foram alteradas com o processo de sorção (Figura 3.6 f). Já as palhadas de NF e TM (Figura 3.6 d, e) tiveram suas estruturas degradadas pela redução ou deformação das rugosidades após o processo de sorção. A rugosidade apresentada pelo TM foi totalmente descaracterizada em relação à amostra que não foi submetida ao experimento de sorção (Figura 3.6 e). Em NF ocorreu a formação de estruturas irregulares com cavidades, diferente do observado em TM. Não foram constatadas diferenças estruturais na palhada entre os herbicidas utilizados, indicando que as alterações estruturais ocorridas podem estar relacionadas ao processo de hidratação da palhada durante a sorção.

O aprisionamento físico do herbicida nas estruturas da palhada também é um contribuinte para a retenção do herbicida. Na palhada de AP esse mecanismo pode atuar com maior intensidade devido a característica porosa desse material (Figura 3.7). O aprisionamento físico do herbicida pode aumentar a área de contato do material, expondo os sítios internos na estrutura da palhada, possibilitando uma ação conjunta do aprisionamento do herbicida com as ligações químicas entre adsorvente/adsorvato (Khorram et al., 2015). Isto indica uma fraca sorção nos poros do material, capaz de resultar em processos de sorção reversíveis, contudo, o aprisionamento do herbicida na estrutura porosa mascara a dessorção (Khorram et al., 2015).

Ainda, com os resultados das análises estruturais da palhada, constata-se que há maior a desestruturação superficial nas palhadas de TM e NF. Isso significa uma perda de matéria orgânica, possivelmente na forma de matéria orgânica dissolvida (MOD). Não é possível obter os valores de dessorção do herbicida dessorvido da MOD pois ela é retirada do sistema com a retirada do líquido para a execução da dessorção (de acordo com as normas da OECD 2000).

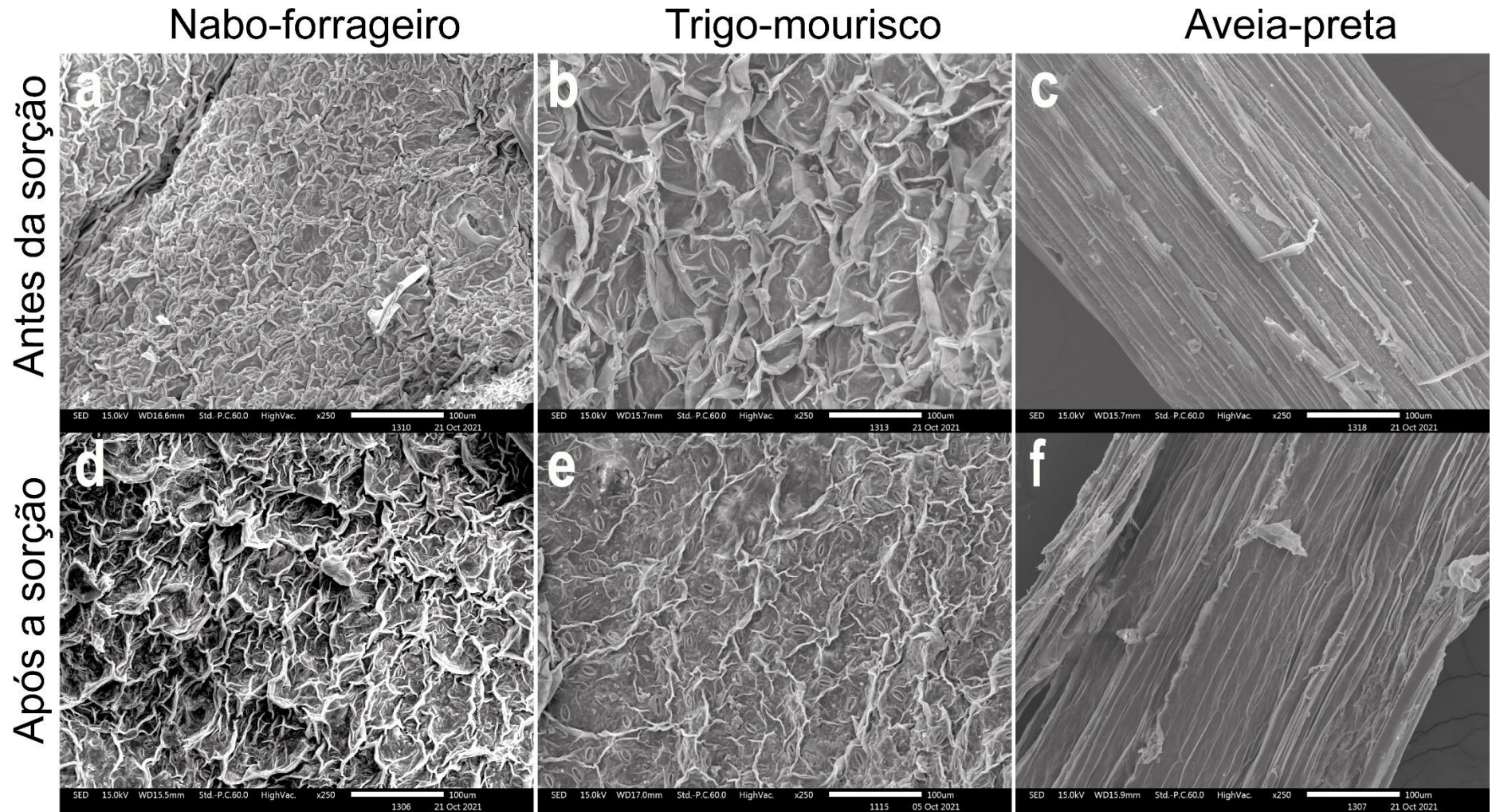


Figura 3.6 – Imagens adquiridas por Microscopia Eletrônica de Varredura das palhadas antes e após o processo de sorção.

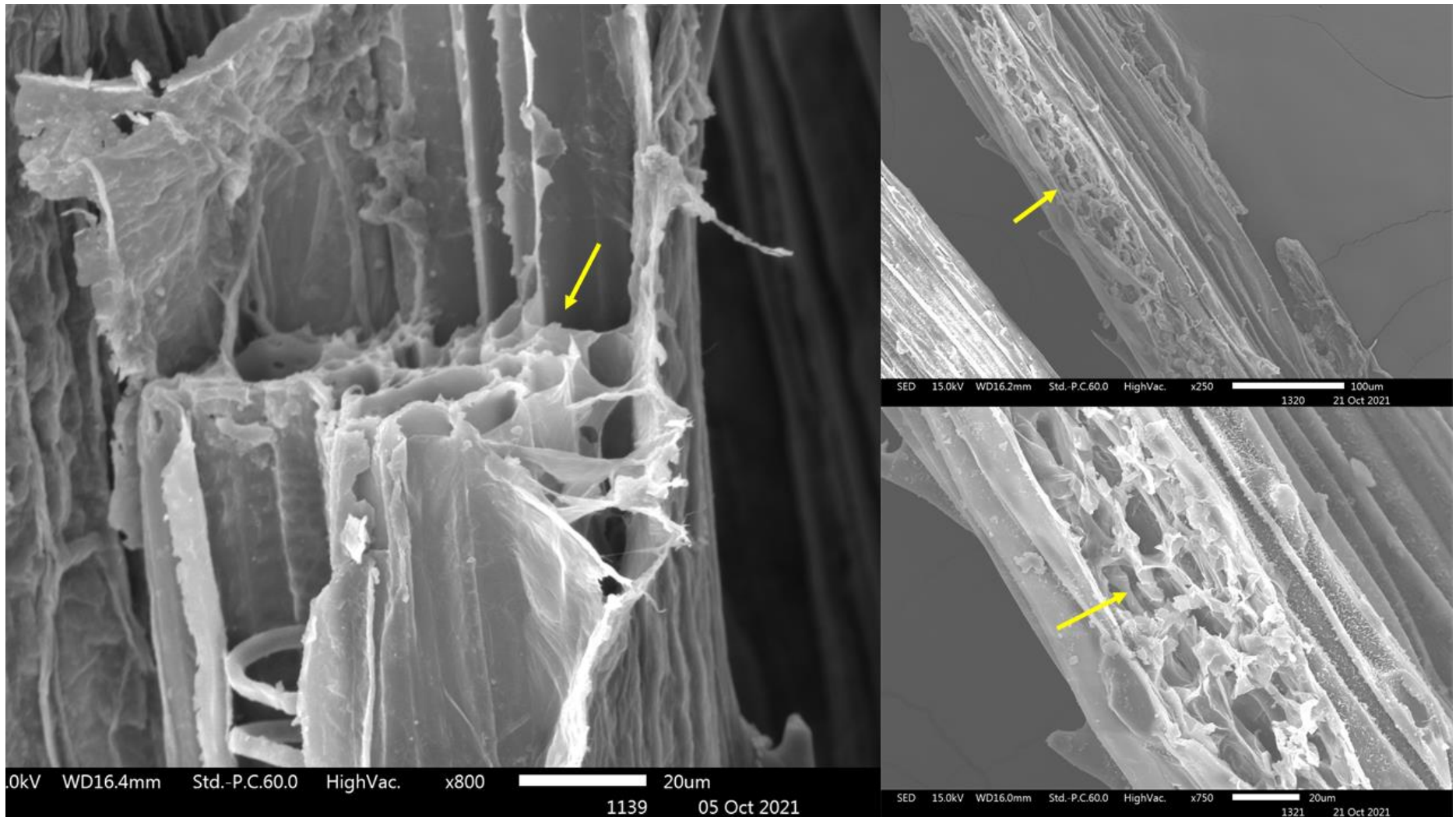


Figura 3.7 – Imagens da porosidade de palhada de aveia-preta obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Flechas amarelas indicam as estruturas porosas que podem atuar na retenção do herbicida.

3.3.4 Interações químicas entre palhada e herbicida

Os picos de transmitância das palhadas antes e após a sorção estão dispostos na figura 5. A caracterização da biomassa vegetal antes da sorção é evidenciada em bandas de absorção em regiões como 3200 a 3500 cm^{-1} referentes ao alongamento de N-H e de O-H de grupos hidroxilas de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lignina (Bezerra et al., 2020). Bandas em 2920 e 2848 cm^{-1} podem estar relacionados ao modo vibracional do tipo estiramento para ligações simples entre C-H (Nandiyanto et al., 2019). A região próxima a 1020 cm^{-1} apresenta um pico intenso referente ao alongamento do grupo C-O presente na superfície das palhadas e o pico em ~1430 cm^{-1} pode estar relacionado com vibrações das ligações -CH₂ e C-H da celulose (Parthasarathy; Narayanan, 2014; Hospodarova et al., 2018). Houve uma perda e desestruturação da palhada após o processo de sorção, evidenciada pela redução dos picos em torno de 1560 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 669 cm^{-1} e 528 cm^{-1} indicou a perdas de compostos nitrogenados, ligações C-H e biomassa vegetal (Nandiyanto et al., 2019). É importante destacar que os dois picos que aparecem na região entre 2362 e 2334 cm^{-1} em todos os espectros das palhadas são resultantes da absorção do CO₂ do ar (Figura 3.8).

Interações químicas do diclosulam com a palhada foram observadas nos espectros de TM pelo aparecimento de uma região com menor transmitância em torno de 1564 a 1515 cm^{-1} e o aumento do pico em torno de 1320 cm^{-1} , resultantes da ligação entre hidrocarbonetos e aminas aromáticas do diclosulam com a superfície da palhada (Smith et al., 2018). Em BO ocorreu o aparecimento de novas bandas de absorção (1159 cm^{-1} e 800 cm^{-1}) referentes a ligação de aminas alifáticas (estiramento de C-N) e ligações de haloalcanos, como C-Cl ou C-F, respectivamente (Kalaichelv; Dhivya, 2017). Após a sorção com o diuron, o espectro da palhada de NF apontou apenas para alterações estruturais pelo dobramento de alquenos (pico em 962 cm^{-1}) e superficiais, pelo deslocamento do pico em torno de 1629 para 1608 cm^{-1} . O espectro de TM após a sorção com diuron apresentou o surgimento de um pico em torno de 719 cm^{-1} , resultante do estiramento de ligações de C da palhada com o Cl presente no herbicida (Kalaichelv; Dhivya, 2017). Em palhada de AP, a banda de baixa intensidade em torno de 1053 cm^{-1} indicou a característica do estiramento de grupos C-N do diuron com a palhada.

As diferenças observadas entre os espectros antes e após o processo de sorção indicaram que o processo de retenção de herbicidas na palhada conta com uma interação química entre os componentes da palhada e os grupos químicos presentes na molécula do herbicida. Essa interação foi mais pronunciada em palhada de AP e pode ser justificada pela maior sorção e menor dessorção de ambos os herbicidas nessa palhada. Essas interações são evidentes nos resultados das análises por FTIR e os aspectos estruturais da que atuam na retenção dos herbicidas são evidenciados pela MEV. A ligação do diclosulam e diuron com a palhada pode ocorrer através de ligações de hidrogênio. O diclosulam é acceptor de até 8 ligações de hidrogênio e doador de 1 (PubChem CID 3081304; Kim et al., 2016), enquanto o diuron é acceptor e doador de apenas 1 (PubChem CID 3120; Kim et al., 2016). As ligações de hidrogênio do herbicida podem ocorrer nas cadeias laterais da celulose que constitui uma porção hidrofílica do material (Ogeda; Petri, 2010), que é acceptor de 11 e doador de 8 ligações de hidrogênio (PubChem CID 16211032; Kim et al., 2016). Outros componentes da palhada, como a lignina, também possuem potencial para formação dessas ligações (PubChem CID 175586; Kim et al., 2016). No geral, é possível destacar que o comportamento dos herbicidas na palhada de aveia-preta (caracterizado por uma alta sorção e baixa dessorção) é resultante da ação da interação de mais de um mecanismo de sorção, como a presença de sítios com alta energia de ligação que levam à ligação química, o aprisionamento físico do herbicida nos poros e a partição do herbicida em estruturas aromáticas da palhada (Sopeña et al., 2012).

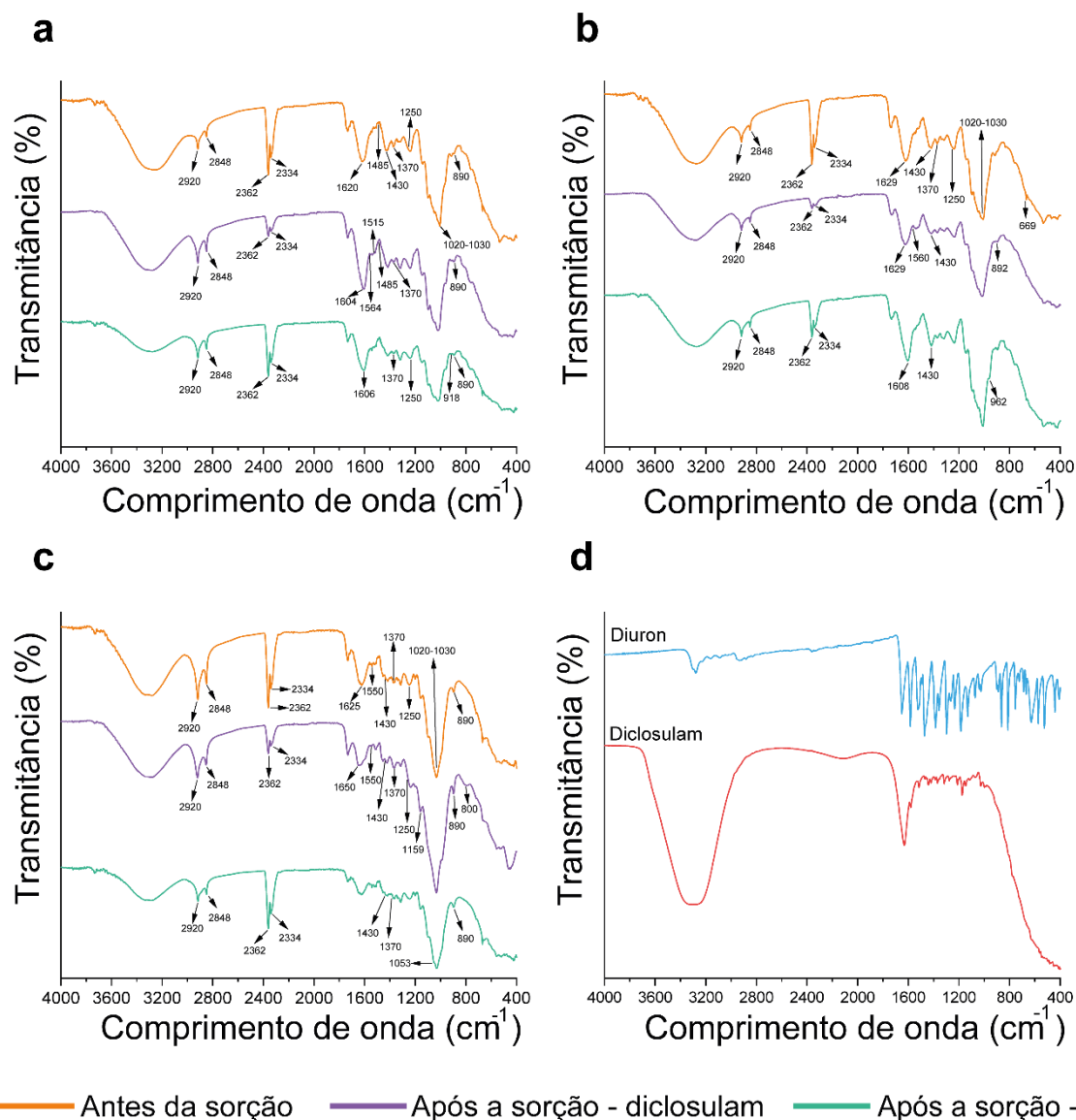


Figura 3.8 – Espectros obtidos por FTIR para as palhadas de NF (a), TM (b) and AP (c) antes e após a sorção. O gráfico em (d) representa os espectros dos produtos técnicos de diclosulam e diuron. Os números representam o comprimento de onda e as flechas indicam o pico de transmitância.

3.3.5 Composição da palhada e efeito do tamanho do fragmento na retenção de diuron e diclosulam.

As palhadas de TM e AP possuem teores de extrato etéreo 1,3x e 2,3x maior que NF, respectivamente (Tabela 3.2). Esse fato aponta uma relação crescente entre a sorção dos herbicidas estudados com o extrato etéreo das palhadas (Tabela 3.2). Na dessorção uma resposta oposta foi observada, onde o aumento do extrato etéreo da palhada (23,3 – 53,1 g kg⁻¹ MS) reduziu a dessorção do diuron (50,56 – 34,16%) e do diclosulam (45,8 – 16,06%) (Tabela 3.1). Os resultados dessa pesquisa mostraram

que a interação palhada e herbicida não é determinada apenas pela sua afinidade com a matéria orgânica (Log K_{ow}). O teor de extrato etéreo da palhada (Tabela 3.2), os teores de celulose, hemicelulose e lignina podem aumentar a sorção dos herbicidas (Dao et al., 1991; Cassigneul et al., 2015; Li et al., 2017). Entretanto, não foi observada uma relação entre a retenção dos herbicidas com os teores de celulose, hemicelulose e lignina da palhada (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas das palhadas ($n = 2$)

Componente analisado	Nabo-forrageiro	Trigo-mourisco	Aveia-preta
Matéria seca (105°C) ^a	905,54	924,45	925,27
Extrato etéreo ^b	23,30	30,82	53,11
Hemicelulose ^b	101,07	75,83	206,06
Celulose ^b	213,10	204,22	312,68
Lignina ^b	85,11	218,16	94,79
pH	5,70	5,10	6,10
Relação C/N	12	10	24
Densidade (g cm ⁻³)	0,29	0,30	0,20
Matéria Orgânica (%)	72,54	78,30	73,28
Carbono Orgânico (%)	40,30	43,50	40,71
Nitrogênio total (%)	3,24	4,27	1,68
Fósforo total (%)	1,28	1,02	0,42
Potássio total (%)	3,72	5,65	2,34
Cálcio total (%)	3,08	2,32	1,03
Magnésio total (%)	0,67	1,42	0,22
Enxofre total (%)	0,53	0,15	0,11

^aValores expresso em g kg⁻¹ de matéria verde. ^bValores expressos em g kg⁻¹ de matéria seca.

A área superficial específica (ASE) dos materiais orgânicos é outro fator que pode influenciar a sorção de herbicidas (Sopeña et al., 2012). Em nosso estudo, os fragmentos de palhada menores que 1 mm foram responsáveis pela sorção de maiores quantidades dos herbicidas ($p < 0,05$) (Tabela 3.3). Para o diclosulam, houve uma tendência de redução da sorção (38,82 – 21,28%) com o aumento do tamanho do fragmento de <1 mm para >2 mm. Essa tendência não foi observada para o diuron (Tabela 3.3). O aumento da sorção em função da ASE é observada para herbicidas como atrazina, cyalofop, isoproturon e compostos orgânicos voláteis em biochar

(Sopeña et al., 2012; Tan et al., 2016b, Zhang et al., 2017; Gámiz et al., 2019; Kumar et al., 2020). Baseado nos resultados desse estudo, os sítios de sorção de diclosulam podem ser superficiais e influenciados pela área superficial específica da palhada.

Tabela 3.3 – Sorção de diclosulam e diuron nas palhadas de NF, TM e AP fragmentadas em porções < 1mm, entre 1 e 2 mm e > 2 mm. Os dados representam a média ± erro padrão ($n=2$).

Herbicida	Palhada	Sorção (%) ^a		
		<1mm	Entre 1 e 2 mm	>2mm
¹⁴ C-diclosulam	NF	27,39±1,35 a*	22,41±1,69 b	22,00±0,19 b
	TM	38,82±0,79 a	27,60±0,73 b	21,28±2,47 c
	AP	34,99±0,59 a	27,86±0,42 b	22,12±0,05 c
¹⁴ C-diuron	NF	40,81±0,11 a	32,89±0,78 b	40,31±0,63 a
	TM	47,65±1,57 a	39,36±1,75 b	42,09±1,03 b
	AP	50,13±1,04 a	45,44±0,98 b	47,33±0,75 ab

^aEm relação ao total aplicado.

*Letras minúsculas diferentes entre as colunas representam diferença significativa entre os tamanhos de fragmentos dentro da mesma palhada pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.3.6 Lixiviação de diclosulam e diuron em diferentes palhadas

O balanço de massa dos experimentos de lixiviação variou de 89,6 – 103% e estão de acordo com os valores propostos pela OECD (90 – 110%) para experimentos utilizando técnicas radiométricas (Tabela S3).

Os parâmetros da regressão não-linear (modelo de Mitscherlich) que demonstram a tendência da lixiviação dos herbicidas em função da chuva simulada (Tropaldi et al., 2021) são apresentados na Tabela 3.4 e na Figura 3.9. O modelo de Mitscherlich apresentou ajuste significativo ($p < 0,05$) aos dados com R^2 ajustado na faixa de 0,92 - 0,99. O diclosulam aplicado sobre 2,5 t ha⁻¹ de palhada de NF e TM tende a ser 100% lixiviado (Tabela 3.4). Quando aplicado em palhada de AP, apenas 81,10% do herbicida conseguiu transpor a palhada (Tabela 3.4). O diuron apresentou maior tendência em ser lixiviado em palhada de AP (93,09%), seguida pela palhada de NF (91,76%) e TM (76,89%) (Tabela 3.4). A interceptação do herbicida pela palhada aumentou em torno de 8,7 a 23,5% com o aumento da quantidade de palhada

de 2,5 t ha⁻¹ para 5 t ha⁻¹ (Tabela 3.4). Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Clark et al. (2019), que constataram um aumento em 14% na interceptação dos herbicidas imazapic, indaziflam e rimsulfurom (69,9 para 79,6%) com o aumento da quantidade de palhada de *Bromus tectorum* (1,3 t ha⁻¹ para 2,6 t ha⁻¹).

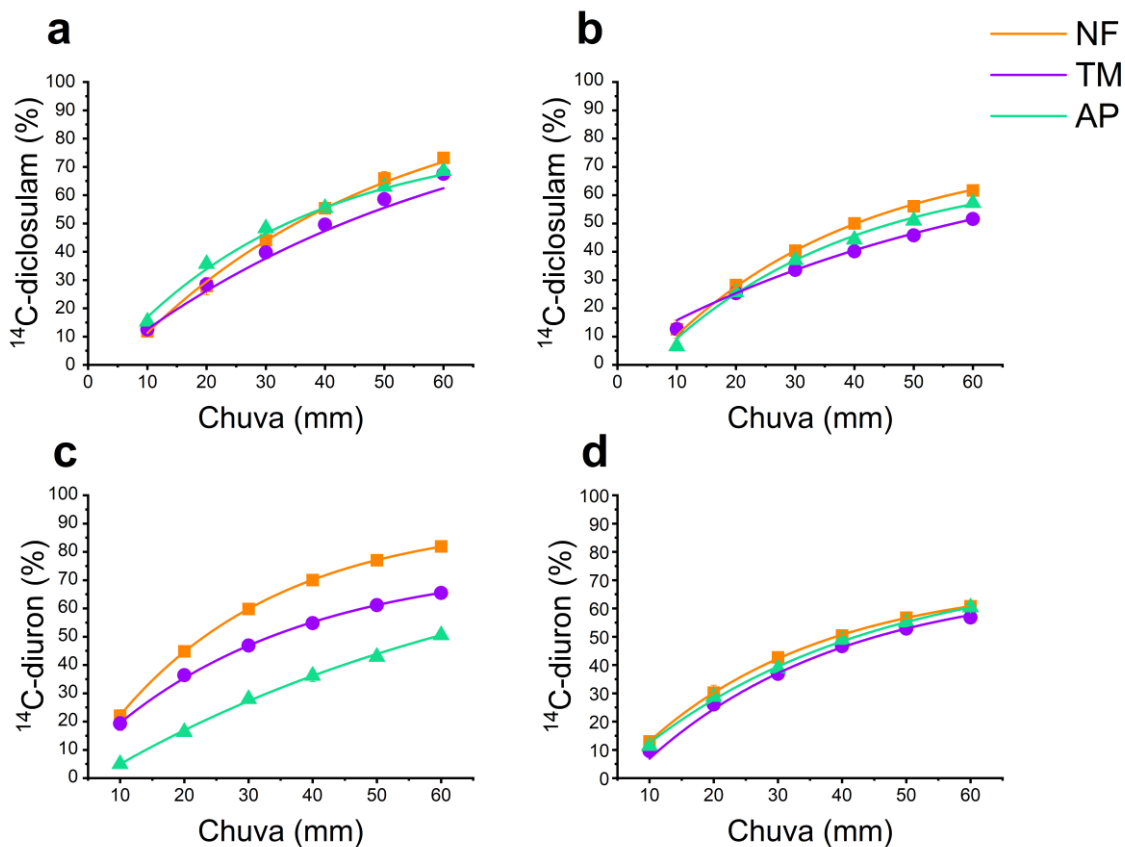


Figura 3.9 – Curvas de lixiviação de diclosulam e diuron ajustadas ao modelo de Mitscherlich. (a) é a lixiviação de diclosulam em 2,5 t ha⁻¹ e (b) em 5 t ha⁻¹ de palhada; (c) representa a lixiviação de diuron aplicado sobre 2,5 t ha⁻¹ e (d) sobre 5 t ha⁻¹ de palhada. Os dados indicam o valor do parâmetro \pm erro padrão da média ($n = 6$).

Tabela 3.4 – Tendências de lixiviação de diclosulam e diuron em função do tipo e quantidade de palhada, sob chuvas sequenciais (10 mm cada). Dados indicam o valor estimado do parâmetro da regressão não-linear (modelo de Mitscherlich, $n = 6$). Onde a = assíntota da curva, que representa a máxima quantidade de herbicida que transpõe a palhada. b = deslocamento lateral da curva. c = concavidade.

Herbicida	Palhada	Parâmetros estimados*			
		a	b	c	(adj) R^2
^{14}C -diclosulam	NF _{2,5 t ha⁻¹}	100,00	-4,77	0,00994	0,9972
	NF _{5,0 t ha⁻¹}	76,43	-5,17	0,01315	0,9986
	TM _{2,5 t ha⁻¹}	100,00	-2,07	0,00735	0,9231
	TM _{5,0 t ha⁻¹}	81,09	3,62	0,00689	0,9997
	AP _{2,5 t ha⁻¹}	81,10	-2,46	0,01338	0,9892
	AP _{5,0 t ha⁻¹}	70,23	-5,32	0,01316	0,9936
^{14}C -diuron	NF _{2,5 t ha⁻¹}	91,76	-2,86	0,01690	0,9999
	NF _{5,0 t ha⁻¹}	70,59	-4,23	0,01538	0,9997
	TM _{2,5 t ha⁻¹}	76,89	-0,948	0,01405	0,9999
	TM _{5,0 t ha⁻¹}	70,17	-6,801	0,01407	0,9973
	AP _{2,5 t ha⁻¹}	93,09	-6,22	0,00633	0,9999
	AP _{5,0 t ha⁻¹}	77,05	-3,51	0,01176	0,9985

* Significativo a 5% ($p < 0,05$).

A tendência de lixiviação calculada pelo modelo de Mitscherlich permite inferir sobre a lixiviação do produto em função das chuvas simuladas, mas não calcula a quantidade real de produto lixiviada em cada tratamento após um determinado volume de chuvas. Para contornar essa lacuna, nesse trabalho também foi analisada a quantidade total lixiviada de cada herbicida após os 60 mm de chuvas. A lixiviação de ambos os herbicidas foi influenciada de maneira significativa ($p < 0,05$) sem interação entre os fatores tipo e quantidade de palhada ($p > 0,05$) (Figura 3.10). Cerca de 69% dos herbicidas diuron e diclosulam são lixiviados quando aplicados sobre 2,5 t ha⁻¹ de palhada e, apenas 56% transpõem a camada de palhada de 5 t ha⁻¹, uma redução de 18,8% na quantidade de produto que pode ser lixiviada para o solo (Figura 3.10). O diclosulam foi menos lixiviado da palhada de TM (59,52 ± 4,63%) enquanto o diuron foi lixiviado em menor intensidade quando aplicado sobre a palhada de AP (55,46 ± 3,19%) (Figura 3.10).

As baixas quantidades de palhada em sistemas de produção de grãos (0,5 – 5,7 t ha⁻¹) são suficientes para interceptar o herbicida aplicado sobre o solo, pois formam uma barreira física onde quantidades próximas a 3 t ha⁻¹ cobrem 90% da superfície do solo (Pariz et al., 2011; Pacheco et al., 2017; Clark et al., 2019; Momesso et al., 2019; Silva et al., 2019b). Com o aumento da quantidade de palhada, ocorre um aumento da barreira física e dificulta a chegada do herbicida até o banco de sementes do solo (Macedo et al., 2020). A solubilidade em água (S_w) e a afinidade pela matéria orgânica ($\text{Log } K_{ow}$) são as duas principais propriedades físico-químicas dos herbicidas envolvidas no processo de transposição de palhada. Herbicidas como o diuron ($S_w = 35,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Log } K_{ow} = 2,87$, Lewis et al., 2016) possuem maior dificuldade em transpor a palhada e requerem maiores volumes de chuva para que a transposição ocorra, comparado a herbicidas como o metribuzin ($S_w = 10700 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Log } K_{ow} = 1,75$, Lewis et al., 2016) (Araldi et al., 2015). Fatores como o intervalo entre a aplicação e ocorrência da primeira chuva também influenciam o processo de transposição. De forma que com o aumento do tempo de contato do herbicida com a palhada, ocorre uma redução na transposição (Tofoli et al., 2009; Clark et al., 2019).

A capacidade de retenção de água da palhada também pode influenciar a retenção do herbicida, que através da capilaridade existente no processo de hidratação dos poros com água + herbicida, faz com que ocorra o aprisionamento físico do produto nos poros da palhada (Maciel; Velini, 2005). Os resultados da nossa pesquisa corroboram com os resultados obtidos por outros pesquisadores; onde quantidades insuficientes de chuva e a presença de palhada reduzem o processo de transposição e podem comprometer a eficácia do produto (Guerra et al., 2015; Malardo et al., 2017; Silva et al., 2018; Silva et al., 2019b). Por outro lado, a redução na disponibilidade destes compostos, em sistemas de cultivo contendo palhada, principalmente de aveia preta, podem contribuir com a redução dos riscos e dissipação ambiental de herbicidas.

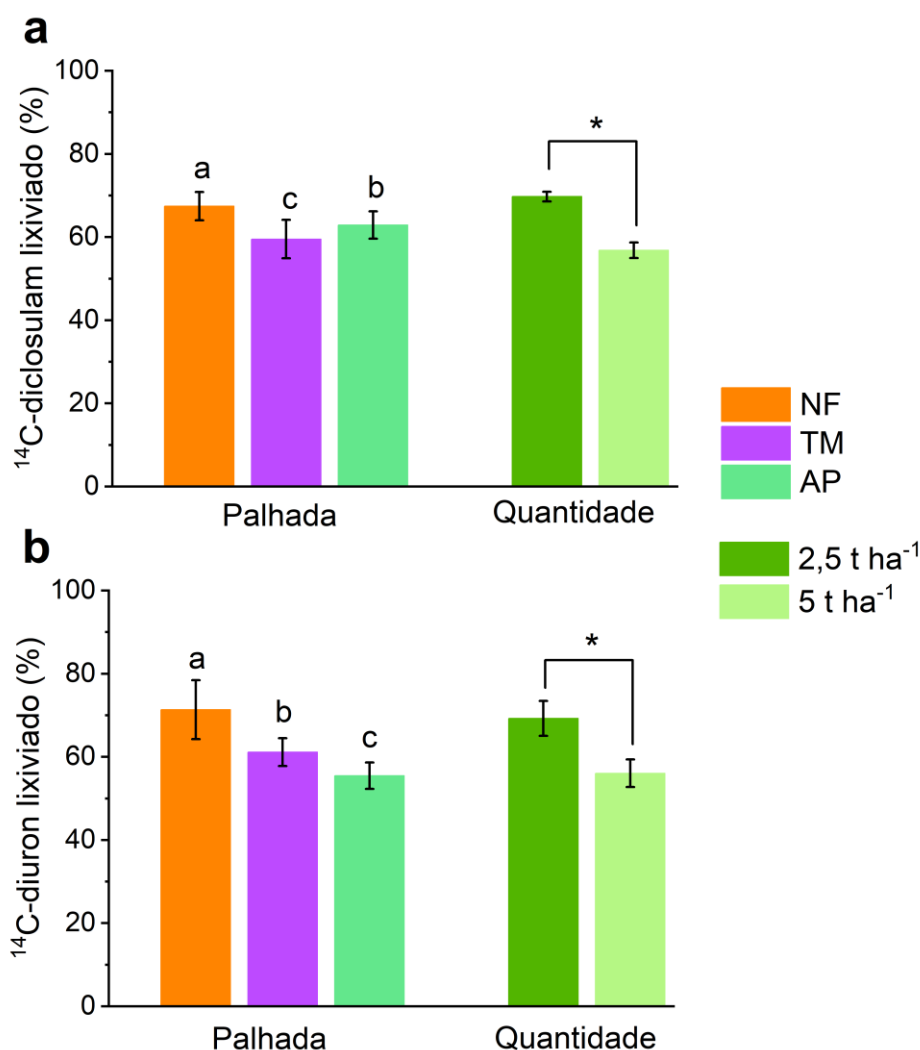


Figura 3.10 – Quantidade de diclosulam (a) e diuron (b) lixiviada em função do tipo e quantidade de palhada após chuva de 60 mm. Barras representam o erro padrão da média ($n = 4$). Como a interação entre os fatores tipo e quantidade de palhada não é significativa, letras minúsculas indicam a diferença entre as palhadas (independentemente da quantidade) e os asteriscos indicam diferenças entre as quantidades (independentemente do tipo de palhada) pelo teste de Tukey ($p < 0.05$).

Nesse sentido, é possível pontuar os fatores que afetam a retenção de herbicidas em materiais orgânicos (por exemplo, na palhada) são (I) quantidade e tipo de palhada, (II) composição dessa palhada, (III) grau de decomposição, (IV) caráter hidrofílico e hidrofóbico dos constituintes do material, (V) o processo de decomposição e as (VI) interações das características físico-químicas do produto com o material (Bedmar et al., 2011; Cassigneul et al., 2015; Li et al., 2017; Clark et al., 2019; Dorado; Almendros, 2021).

3.4 Conclusão

Tanto a sorção quanto a lixiviação de diclosulam e diuron são influenciadas pelo tipo de palhada, dessa forma, não é possível desconsiderar esse fator ao avaliar a retenção de herbicidas. A palhada de AP apresentou a maior sorção e menor dessorção e ambos os herbicidas. Ocorreu a partição constante do herbicida na palhada ($1/n \sim 1,0$, curva tipo C) sem a saturação dos sítios de sorção em todos os casos estudados. Na palhada de AP a dessorção do diclosulam não ocorreu de forma linear ($1/n = 0,74$, curva tipo L) indicando a redução na quantidade de i.a. dessorvida com o aumento da quantidade sorvida. A ASE é outro fator que influencia a sorção do diclosulam, já que fragmentos de palhada menores que 1 mm proporcionam maior sorção desse herbicida. Com o aumento do teor de extrato etéreo, há o aumento da sorção e a redução da dessorção dos herbicidas, confirmando a composição da palhada como outro fator que afeta a retenção de diclosulam e diuron. O processo de sorção ocasionou perdas de ligações C-N e C-C, referentes à desestruturação superficial e a perda de biomassa do material. A sorção conta com ligações químicas dos herbicidas com as palhadas por de ligações de radicais C, N e H da palhada e C, H, N, Cl e F da molécula do herbicida, evidenciando o papel da palhada como uma barreira química para o herbicida. A lixiviação de diclosulam foi menor em AP enquanto a de diuron foi menor em TM.

Houve a redução da quantidade de herbicida lixiviado com o aumento da quantidade de palhada, caracterizando a barreira física. Entender como ocorre a retenção de diclosulam e diuron na palhada é essencial para o posicionamento desses produtos, já que sistemas de produção tropicais contam com diferentes materiais orgânicos na superfície. A retenção do herbicida e a redução da concentração de i.a. que atinge o solo, pode reduzir a eficácia do produto, provocando a redução no controle das plantas daninhas e perdas na produtividade da cultura pela matocompetição. Entretanto, os riscos ambientais em decorrência da aplicação destes compostos em sistemas contendo palhada podem ser reduzidos com a redução na disponibilidade no ambiente.

Referências²

- Abdel-Aty, A.M., Gad-Allah, T.A., Ali, M.E., Abdel-Ghafar, H.H. (2015). Parametric, equilibrium, and kinetic studies on biosorption of diuron by *Anabaena sphaerica* and *Scenedesmus obliquus*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(2), 504-511. <https://doi.org/10.1002/ep.12027>
- Acharya, S.P., Johnson, J., Weidhaas, J., (2020). Adsorption kinetics of the herbicide safeners, benoxacor and furilazole, to activated carbon and agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*, 89, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.022>
- Agostinetto D., Vargas L., Gazziero D.L.P., Silva A.A., (2015). Manejo de plantas daninhas. In: Sediyaama T., Silva F., Borém A. (Eds.), Soja: do plantio à colheita. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, p.234-255.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Aktar, M.W., Sengupta, D., Chowdhury, A., (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary toxicology*, 2(1). doi: 10.2478/v10102-009-0001-7
- Almeida, C. D. S., Mendes, K. F., Junqueira, L. V., Alonso, F. G., Chitolina, G. D. M., & Tornisielo, V. L. (2020). Diuron sorption, desorption and degradation in anthropogenic soils compared to sandy soil. *Planta Daninha*, 38.
- Alvarez, D. O., Mendes, K. F., Tosi, M., de Souza, L. F., Cedano, J. C. C., de Souza Falcao, N. P., ... & Tornisielo, V. L. (2021). Sorption-desorption and biodegradation of sulfometuron-methyl and its effects on the bacterial communities in Amazonian soils amended with aged biochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111222.
- Angers, D.A., Recous, S., (1997). Decomposition of wheat straw and rye residues as affected by particle size. *Plant and Soil*, 189(2), 197–203. <https://doi.org/10.1023/A:1004207219678>
- Araldi, R., Velini, E.D., Gomes, G.L.G.C., Tropaldi, L., Silva, I.P.F., Carbonari, C. A., (2015). Performance of herbicides in sugarcane straw. *Ciencia Rural*, 45(12), 2106–2112. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20141244>
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., Ravindranath, N. H., (2012). Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Barriuso, E., Baer, U., Calvet, R., (1992). Organic-Chemicals in the Environment - Dissolved Organic-Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by Soils. *Journal of Environmental Quality*, 21(3), 359–367. <https://doi.org/10.2134/jeq1992.00472425002100030009x>

² Referências formatadas de acordo com as normas da American Psychological Association (APA)

- Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H., (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58(6), 1632-1638. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x>
- Bedmar, F., Daniel, P.E., Costa, J.L., Gimenez, D., (2011). Sorption of acetochlor, s-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), 1990–1996. <https://doi.org/10.1002/etc.602>
- Bending, G.D., Turner, M.K., (1999). Interaction of biochemical quality and particle size of crop residues and its effect on the microbial biomass and nitrogen dynamics following incorporation into the soil. *Biology and Fertility of Soils*, 29(3), 319–327. <https://doi.org/10.1007/s003740050559>
- Bezerra, C.D.O., Cusioli, L.F., Quesada, H.B., Nishi, L., Mantovani, D., Vieira, M.F., Bergamasco, R., (2020). Assessment of the use of *Moringa oleifera* seed husks for removal of pesticide diuron from contaminated water. *Environmental Technology*, 41(2), 191-201. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1493148>
- Binh, Q.A., Nguyen, H.H., (2020). Investigation of the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, 11, 100520. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100520>
- Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) (2022). AGROFIT: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>).
- Cassigneul, A., Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., Etievant, V., Dumeny, V., Justes, E., (2015). Nature and decomposition degree of cover crops influence pesticide sorption: quantification and modeling. *Chemosphere*, 119, 1007-1014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.082>
- Chen, S.Y., Zhang, X.Y., Pei, D., Sun, H.Y., Chen, S.L., (2007). Effects of straw mulching on soil temperature, evaporation, and yield of winter wheat: Field experiments on the North China Plain. *Annals of Applied Biology*, 150(3), 261–268. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2007.00144.x>
- Clark, S.L., Silva, P.V., Dayan, F.E., Nissen, S.J., Sebastian, D.J., (2019). The influence of winter annual grass litter on herbicide availability. *Weed Science*, 67(6), 702–709. <https://doi.org/10.1017/wsc.2019.45>
- Cooke, C.M., Shaw, G., Collins, C.D., (2004). Determination of solid-liquid partition coefficients (K-d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution*, 132(3), 541–552. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.027>
- Dao, T. H., (1991). Field Decay of Wheat Straw and its Effects on Metribuzin and S-Ethyl Metribuzin Sorption and Elution from Crop Residues. *Journal of Environmental Quality*, 20(1), 203–208. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000010032x>

- Deng, H., Feng, D., He, J., Li, F., Yu, H., Ge, C., (2017). Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *Ecological Engineering*, 99, 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.021>
- Dhivya, K. K. S. (2017). Screening of phytoconstituents, UV-VIS Spectrum and FTIR analysis of *Micrococca mercurialis* (L.) Benth. *International Journal of Herbal Medicine*, 5(6), 40-44.
- Dille, J. A., Stahlman, P. W., Thompson, C. R., Bean, B. W., Soltani, N., & Sikkema, P. H. (2020). Potential yield loss in grain sorghum (*Sorghum bicolor*) with weed interference in the United States. *Weed Technology*, 34(4), 624-629.
- Ding, G., Novak, J.M., Herbert, S., Xing, B., (2002). Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, 48(9), 897–904. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00188-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00188-1)
- Dorado, J., Almendros, G., (2021). Organo-Mineral Interactions Involved in Herbicide Sorption on Soil Amended with Peats of Different Maturity Degree. *Agronomy*, 11(5), 869. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050869>
- Food and Agriculture Organization (FAO) (2019). FAOSTAT – Food and Agriculture Data. <https://www.fao.org/faostat/en/#home>.
- Gámiz, B., Hall, K., Spokas, K.A., Cox, L. (2019). Understanding activation effects on low-temperature biochar for optimization of herbicide sorption. *Agronomy*, 9(10), 588. <https://doi.org/10.3390/agronomy9100588>
- García-Jaramillo, M., Trippe, K.M., Helmus, R., Knicker, H.E., Cox, L., Herмосín, M. C., Parsons, J.R., Kalbitz, K. (2020). An examination of the role of biochar and biochar water-extractable substances on the sorption of ionizable herbicides in rice paddy soils. *Science of the Total Environment*, 706, 135682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135682>
- Gianessi, L.P., (2013). The increasing importance of herbicides in worldwide crop production. *Pest Management Science*, 69(10), 1099–1105. <https://doi.org/10.1002/ps.3598>
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., (1960). A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in the diagnosis of adsorption mechanisms and the measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 3973-3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
- Green, R.E., Karickhoff, S.W., (1990). Sorption estimates for modeling. In: Heng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Soil Science Society of America, Madison, 2, 79-101. <https://doi.org/10.2136/sssabookser2.c4>
- Guerra, N., Oliveira Jr, R.S., Constantin, J., Oliveira Neto, A.M., Puton, G., Garrido, T.H.P., (2015). Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. *Planta Daninha*, 33, 535-542. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582015000300015>

- Haramoto, E.R., Lowry, C.J., Pearce, R., (2019). Cover crops are not affected by tobacco soil residual herbicides but also do not provide consistent weed management benefits. *Weed Technology*, Cc, 383–393. <https://doi.org/10.1017/wet.2019.123>
- Hospodarova, V., Singovszka, E., Stevulova, N., (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9(6), 303-310. Doi: 10.4236/ajac.2018.96023
- Hu, M., Liu, L., Hou, N., Li, X., Zeng, D., Tan, H., (2021). Insight into the adsorption mechanisms of ionizable imidazolinone herbicides in sediments: Kinetics, adsorption model, and influencing factors. *Chemosphere*, 274, 129655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129655>
- Ignatowicz-Owsieniuk, K., Skoczko, I., (2002). Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(4), 339–344.
- Jensen, L.C., Becerra, J.R, Parra-Rivero, J., Escudey, M., Barrientos, L., Castro-Castillo, V., (2013). Sorption kinetics of diuron on volcanic ash-derived soils. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 602–613. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.073>
- Jensen, L.C., Becerra, J.R., Escudey, M., (2018). Impact of physical/chemical properties of volcanic ash-derived soils on mechanisms involved during sorption of ionizable and non-ionisable herbicides. In: Edebali, S. (Ed.), *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.81155
- Jing, X., Li, Q., Qiao, X., Chen, J., Cai, X., (2021). Effects of accumulated straw residues on sorption of pesticides and antibiotics in soils with maize straw return. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126213>
- Joshi, V., Suyal, A., Srivastava, A., Srivastava, P.C., (2019). Role of organic amendments in reducing leaching of sulfosulfuron through wheat crop cultivated soil. *Emerging Contaminants*, 5, 4–8. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.12.002>
- Kalaichelvi, K., Dhivya, S.M. 2017. Screening of phytoconstituents, UV-VIS Spectrum, and FTIR analysis of *Micrococca mercurialis* (L.) Benth. *International Journal of Herbal Medicine*, 5(6), 40-44. E-ISSN: 2321-2187.
- Khalil, Y., Flower, K., Siddique, K.H.M., Ward, P., (2019). Rainfall affects leaching of pre-emergent herbicide from wheat residue into the soil. *PLoS ONE*, 14(2), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210219>
- Khorram, M.S., Wang, Y., Jin, X., Fang, H., Yu, Y., (2015). Reduced mobility of fomesafen through enhanced adsorption in biochar-amended soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(6), 1258–1266. <https://doi.org/10.1002/etc.2946>
- Kim, S., Thiessen, P.A., Bolton, E.E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Bryant, S.H., (2016). PubChem substance and compound databases. *Nucleic acids research*, 44(D1), D1202-D1213.

- Kumar, A., Singh, E., Khapre, A., Bordoloi, N., Kumar, S., (2020). Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar. *Bioresource technology*, 297, 122469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122469>
- Kuśmierk, K., Sankowska, M., Świątkowski, A., (2014). Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 52(1–3), 178–183. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.780984>
- Landau, C.A., Hager, A.G., Williams, M.M., (2021). Diminishing weed control exacerbates maize yield loss to adverse weather. *Global Change Biology*, 27(23), 6156–6165. <https://doi.org/10.1111/gcb.15857>
- Lavorenti, A., Rocha, A.A., Prata, F., Regitano, J.B., Tornisielo, V.L., Pinto, O.B., (2003). Comportamento do diclosulam em amostras de um latossolo vermelho distroférrico sob plantio direto e convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27, 183-190. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832003000100019>
- Lavorenti, A., (2019). Características físico-químicas dos contaminantes orgânicos e implicações ambientais. In: Tornisielo, V.L., Vilca, F.Z., Guimarães, A.C.D., Mendes, K.F. (Eds.), *Contaminantes orgânicos: da análise à biorremediação*. Piracicaba, FEALQ, p.19-46.
- Leal, M.R.L.V., Galdos, M.V., Scarpore, F.V., Seabra, J. E.A., Walter, A., Oliveira, C.O.F., (2013). Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. *Biomass and Bioenergy*, 53, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.03.007>
- Lennartz, B., Louchart, X., (2007). Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environmental Pollution*, 146(1), 180-187. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.040>
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D., Green, A., (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242
- Li, F., Pan, B., Liang, N., Chang, Z., Zhou, Y., Wang, L., Xing, B., (2017a). Reactive mineral removal relative to soil organic matter heterogeneity and implications for organic contaminant sorption. *Environmental Pollution*, 227, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.047>
- Li, H., Cao, Y., Wang, X., Ge, X., Li, B., Jin, C., (2017b). Evaluation on the Production of Food Crop Straw in China from 2006 to 2014. *Bioenergy Research*, 10(3), 949–957. <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9845-4>
- Lima, E.C., Dehghani, M.H., Guleria, A., Sher, F., Karri, R.R., Dotto, G.L., Tran, H. N., 2021. Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. In: Dehghani, M.H., Karri, R.R., Lima, E. (Eds.), (2021). *Green Technologies for the Defluoridation of Water*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2021. Chapter 3, pp.41-88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X>.

- Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S. K., Yang, S. (2018). Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of the Total Environment*, 645, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.099>
- Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W., Zhu, G., (2010). Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.105>
- Liyanage, J. A., Watawala, R. C., Aravinna, A. P., Smith, L., & Kookana, R. S. (2006). Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(5), 1784-1791.
- Lunardi, V.B., Soetaredjo, F.E., Foe, K., Putro, J.N., Santoso, S.P., Gede-Wenten, I., Irawaty, W., Yuliana, M., Ju, Y.H., Angkawijaya, A.E., Ismadji, S., (2022). Pesticide elimination through adsorption by metal-organic framework and their modified forms. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 17, 100638. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100638>
- Macedo, G.C., Carbonari, C.A., Velini, E.D., Gomes, G.L.G.C., Matos, A.K.A., Castro, E.B., Burgos, N.R., (2020). Behavior of sulfentrazone in the soil as influenced by cover crop before no-till soybean planting. *Weed Science*, 68(6), 673-680. [doi:10.1017/wsc.2020.70](https://doi.org/10.1017/wsc.2020.70)
- Maciel, C.D.G., Velini, E.D., (2005). Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. *Planta daninha*, 23(3), 471-481. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582005000300011>
- Malardo, M.R., Monquero, P.A., Santos, P.H.V., Ribeiro, N.M., Silva, P.V., Hirata, A.C.S., (2017). Influence of the sowing depth and amount of sugarcane straw on the emergence of *Chloris polydactyla* and *Eleusine indica* and their control by herbicides applied pre-emergence. *Semina: Ciências Agrárias*, 38(3), 1187–1200. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2017v38n3p1187>
- Mamy, L., Barriuso, E., (2007). Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58(1), 174–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00822.x>
- Mendes, K.F., Olivatto, G.P., Sousa, R.N., Junqueira, L.V., Tornisielo, V.L., (2019). Natural biochar effect on sorption–desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. *Geoderma*, 347(December 2018), 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.03.038>
- Mendes, K.F., Soares, M.B., Sousa, R.N., Mielke, K.C., Brochado, M.G.D.S., Tornisielo, V.L., (2021). Indaziflam sorption–desorption and its three metabolites from biochars-and their raw feedstock-amended agricultural soils using radiometric technique. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 56(8), 731-740. <https://doi.org/10.1080/03601234.2021.1941559>

- Mendes, K.F., Sousa, R.N., Goulart, M.O., Tornisielo, V.L., (2020). Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three ³H- and ¹⁴C-labelled pesticides in soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(3), 1373–1386. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07128-2>
- Momesso, L., Crusciol, C.A.C., Soratto, R.P., Vyn, T.J., Tanaka, K.S., Costa, C.H.M., Neto, J.F., Cantarella, H., (2019). Impacts of nitrogen management on no-till maize production following forage cover crops. *Agronomy Journal*, 111(2), 639–649. <https://doi.org/10.2134/agronj2018.03.0201>
- Monquero, P.A., Amaral, L.R., Silva, A.C., Silva, P.V., Binha, D.P., (2007). Eficácia de herbicidas em diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar no controle de *Euphorbia heterophylla*. *Planta Daninha*, 25, 613-619. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582007000300022>
- Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R., Ragadhita, R., (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Obregón-Alvarez, D., Mendes, K.F., Tosi, M., Souza, L.F., Cedano, J.C.C., Falcão, N. P.S., Dunfield, K., Tsai, S.M., Tornisielo, V.L., (2021). Sorption-desorption and biodegradation of sulfometuron-methyl and its effects on the bacterial communities in Amazonian soils amended with aged biochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111222>
- Ogeda, T.L., Petri, D. F., (2010). Hidrólise enzimática de biomassa. *Química nova*, 33, 1549-1558. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2000) Test number 106: Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method. In: Guidelines for the Testing of Chemicals (2000). Paris, OECD Publishing, 1 edn. <https://doi.org/10.1787/20745753>
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2004). Test number 312: Leaching in Soil Columns. In: Guidelines for the Testing of Chemicals (2004). Paris, OECD Publishing, 1 edn. <https://doi.org/10.1787/9789264070561>
- Pacheco, L.P., Monteiro, M.M.S., Petter, F.A., Nóbrega, J.C.A., Santos, A.S.D., (2017). Biomass and nutrient cycling by cover crops in Brazilian Cerrado in the state of Piauí. *Revista Caatinga*, 30(1), 13-23. <http://dx.doi.org/10.1590/1983-21252017v30n102rc>
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., Vasudevan, S., (2018). OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261, 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005>

- Pariz, C.M., Andreotti, M., Buzetti, S., Bergamaschine, A.F., Ulian, N.A., Furlan, L.C., Meirelles, P.R.L., Cavasano, F.A., (2011). Straw decomposition of nitrogen-fertilized grasses intercropped with irrigated maize in an integrated crop-livestock system. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(6), 2029–2037. <https://doi.org/10.1590/s0100-06832011000600019>
- Parthasarathy, P., Narayanan, S. K., (2014). Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on. *Environmental Progress Sustainable Energy*, 33(3), 676–680. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Pavão, Q.S., Souza, M.F, Lins, H.A., Chagas, P.S.F., Silva, T.S., Passos, A.B.R.J., Pereira, R.K.V., Silva, D.V., (2021). Sorption kinetics of sulfometuron-methyl in different Brazilian soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(4), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08948-9>
- Pittman, K.B., Barney, J.N., Flessner, M.L., (2019). Horseweed (*Conyza canadensis*) Suppression from Cover Crop Mixtures and Fall-Applied Residual Herbicides. *Weed Technology*, 33(2), 303–311. <https://doi.org/10.1017/wet.2018.111>
- Ren, L., Lin, D., Yang, K., (2019). Correlations and nonlinear partition of nonionic organic compounds by humus-like substances humificated from rice straw. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51406-3>
- Ribeiro, V. H., Oliveira, M. C., Smith, D. H., Santos, J. B., & Werle, R. (2021). Evaluating efficacy of preemergence soybean herbicides using field treated soil in greenhouse bioassays. *Weed Technology*, 35(5), 830-837.
- Rodríguez-Liébana, J.A., Peña, A., (2020). Differences in the sorption kinetics of various non-ionisable pesticides in a limited number of agricultural soils from the Mediterranean basin. *Journal of Environmental Management*, 276, 111336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111336>
- Sadegh-Zadeh, F., Wahid, S.A., Jalili, B., (2017). Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. *Advances in Environmental Technology*, 3(2), 119–132. <https://doi.org/10.22104/AET.2017.1740.1100>
- Sakulthaew, C., Watcharenwong, A., Chokejaroenrat, C., Rittirat, A., (2021). Leonardite-Derived Biochar Suitability for Effective Sorption of Herbicides. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04974-4>
- Santos, F.A., Queiróz, J.H., Colodette, J.L., Fernandes, S.A., Guimarães, V.M., Rezende, S. T., (2012). Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, 35(5), 1004–1010. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>
- Schaumann, G.E., Leboeuf, E., (2005). Glass transitions in peat: Their relevance and the impact of water. *Environmental Science and Technology*, 39(3), 800–806. <https://doi.org/10.1021/es0490931>
- Schramski, J. A., Sprague, C. L., & Renner, K. A. (2021). Integrating fall-planted cereal cover crops and preplant herbicides for glyphosate-resistant horseweed (*Conyza canadensis*) management in soybean. *Weed Technology*, 35(2), 234-241.

- Shafiq, M., Kaur, S., (2021). Weed control using paddy straw mulch in integration with herbicides in Autumn Potato in North-West India. *Potato Research*, 64(4), 761–773. <https://doi.org/10.1007/s11540-021-09504-1>
- Shi, X., Zhang, W., Bian, C., Li, B., (2022). Adsorption–Desorption and Migration Behaviors of Oxaziclomefone in Different Agricultural Soils in China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03457-y>
- Silva, A.D., D'antonio, L., Vivian, R., Oliveira Jr, R.S., (2014). Comportamento de herbicidas no solo. In: Monquero, P. A (Ed.), Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas. São Carlos: RiMa. 2014.
- Silva, A.G.B., Lisboa, I.P., Cherubin, M.R., Cerri, C.E.P., (2019). How Much Sugarcane Straw is Needed for Covering the Soil? *Bioenergy Research*, 12(4), 858–864. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10008-7>
- Silva, G.S., Silva, A.F.M., Mendes, K.F., Pimpinato, R.F., Tornisielo, V.L., (2018). Influence of Sugarcane Straw on Aminocyclopyrachlor Leaching in a Green-Cane Harvesting System. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3818-x>
- Silva, P.V., Alves, R.B., Malardo, M.R., Duarte, P.H.N., Ribeiro, N.M., Dias, R. C., Monquero, P.A., Christoffoleti, P.J., (2019). Efeito da palha de cana-de-açúcar e da precipitação na eficácia de indaziflam. *Revista de Ciências Agrárias*, 42(4), 191–200. <https://doi.org/10.19084/rca.17301>
- Silva, P.V., Tronquini, S.M., Barbosa, G.C., Dias, R.C., Veiga, J.P.S., Inacio, E.M., (2020). Eficácia do herbicida flumioxazin no controle de *Euphorbia heterophylla*, na aplicação sobre diferentes tipos de palha e simulações de chuva: Controle de *Euphorbia heterophylla* com flumioxazin. *Revista de Ciências Agrárias*, 43(3), 324-332. <https://doi.org/10.19084/rca.20815>
- Silva, T.S., Souza, M.F., Teófilo, T.M.S., Santos, M.S., Porto, M.A.F., Souza, C.M. M., Santos, J.B., Silva, D.V., (2019). Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. *Chemosphere*, 236, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.064>
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jiménez, E., (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Smernik, R.J., Kookana, R.S., (2015). The effects of organic matter-mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere*, 119, 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.066>
- Smith, B., (2018). *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>
- Soltani, N., Dille, J. A., Gulden, R. H., Sprague, C. L., Zollinger, R. K., Morishita, D. W., ... & Sikkema, P. H. (2018). Potential yield loss in dry bean crops due to weeds in the United States and Canada. *Weed Technology*, 32(3), 342-346.

- Sopeña, F., Semple, K., Sohi, S., Bending, G., (2012). Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere*, 88(1), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.066>
- Sousa, G.V., Pereira, G.A.M., Teixeira, M.F.F., Faria, A.T., Paiva, M.C.G., Silva, A.A., (2018). Sorption and desorption of diuron, hexazinone and mix (Diuron + hexazinone) in soils with different attributes. *Planta Daninha*, 36, 1–18. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582018360100097>
- Spuler, M. J., Briceño, G., Duprat, F., Jorquera, M., Céspedes, C., Palma, G., (2019). Sorption Kinetics of 2,4-D and Diuron Herbicides in a Urea-Fertilized Andisol. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(2), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00031-0>
- Takeshita, V., Mendes, K.F., Alonso, F.G., Tornisielo, V.L., (2019). Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of herbicides in soil. *Planta Daninha*, 37, 1–17. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582019370100110>
- Takeshita, V., Mendes, K.F., Bompadre, T.F.V., Alonso, F.G., Pimpinato, R.F., Tornisielo, V.L., (2020). Aminocyclopyrachlor sorption–desorption and leaching in soil amended with organic materials from sugar cane cultivation. *Weed Research*, 60(5), 363-373. <https://doi.org/10.1111/wre.12442>
- Tan, G., Sun, W., Xu, Y., Wang, H., Xu, N., (2016b). Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 211, 727–735. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147>
- Tan, X.F., Liu, Y.G., Gu, Y.L., Xu, Y., Zeng, G.M., Hu, X. Jiang, L., Wang, X., Liu, S. M., Li, J., (2016a). Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093>
- Tantarawongsa, P., & Ketrot, D. (2020). Adsorption of Herbicide Diuron in Pineapple-Growing Soils of Eastern Thailand. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(1).
- Tarafdar, J.C., Meena, S.C., Kathju, S., (2001). Influence of straw size on activity and biomass of soil microorganisms during decomposition. *European Journal of Soil Biology*, 37(3), 157–160. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(01\)01084-6](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(01)01084-6)
- Tofoli, G.R., Velini, E.D., Negrisoli, E., Cavenaghi, A.L., Martins, D., (2009). Performance of Tebuthiuron Applied on Sugarcane Straw. *Planta Daninha*, 27(4), 815–821. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582009000400020>
- Tropaldi, L., Carbonari, C.A., Brito, I.P.F., Matos, A.K.A., Moraes, C.P., Velini, E.D., (2021). Dynamics of Clomazone Formulations Combined with Sulfentrazone in Sugarcane (*Saccharum* spp.) Straw. *Agriculture*, 11(9), 854. <https://doi.org/10.3390/agriculture11090854>

- Trovato, V. W., Portilho, I.I.R., Barizon, R.R.M., Scorza Jr, R.P., (2020). Herbicide runoff from a soil with different levels of sugarcane straw coverage in Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 15(1), 25–35. <https://doi.org/10.5132/eec.2020.01.04>
- Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Chagas, R.A., Cortes, G.K.D.R., (2014). Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada- estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. *Química Nova*, 37(3), 398–403. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140074>
- Wang, P., Keller, A. A., (2009). Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. *Water Research*, 43(5), 1448–1456. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.031>
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., ... & Unsworth, J. B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest management science*, 58(5), 419-445.
- Weber Jr, W.J., Huang, W., Yu, H., (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1-2), 149-165. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00059-4)
- Wu, C., Zhang, S., Nie, G., Zhang, Z., Wang, J., (2011). Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. *Journal of Environmental Sciences*, 23(9), 1524–1532. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60583-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60583-9)
- Xiang, L., Zeng, L.J., Du, P.P., Wang, X.D., Wu, X.L., Sarkar, B., Lü, H., Li, Y.W., Li, H., Mo, C.H., Wang, H., Cai, Q.Y., (2020). Effects of rice straw biochar on sorption and desorption of di-n-butyl phthalate in different soil particle-size fractions. *Science of the Total Environment*, 702, 134878. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134878>
- Yoder, R.N., Huskin, M.A., Kennard, L.M., Zabik, J.M., (2000). Aerobic metabolism of diclosulam on US and South American soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(9), 4335-4340. <https://doi.org/10.1021/jf9911848>
- Yu, X.Y., Ying, G.G., Kookana, R.S., (2006). Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(22), 8545–8550. <https://doi.org/10.1021/jf061354y>
- Zbair, M., Bottlinger, M., Ainassaari, K., Ojala, S., Stein, O., Keiski, R.L., Bensitel, M., Brahmi, R., (2020). Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron. *Waste and Biomass Valorization*, 11(4), 1565–1584. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0>
- Zhang, X., Gao, B., Zheng, Y., Hu, X., Creamer, A.E., Annable, M.D., Li, Y., (2017). Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. *Bioreource Technology*, 245, 606-614. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.025>

Zhang, Y., Zhang, J., Shi, B., Li, B., Du, Z., Wang, J., Zhu, L., Wang, J., (2021). Effects of cloransulam-methyl and diclosulam on soil nitrogen and carbon cycle-related microorganisms. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126395>

ANEXOS

Anexo A: Tabela 1 – Efeito de diferentes tipos e quantidades de palhada no controle de plantas daninhas em diferentes experimentos. *Efeito – calculado em relação à testemunha sem o emprego de nenhum método de controle. MS – Massa seca.

Tipo de palhada	Quantidade (t ha ⁻¹)	Efeito*	Autores
Aveia-preta (<i>Avena strigosa</i>)	4,5	Controle de 97% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	Fornarolli et al. (1998)
	9,0	Controle de 99% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	
Trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	0 a 6	Não controla Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).	Rodrigues (1993)
Aveia-preta (<i>Avena strigosa</i>)	7	Controle de 71% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).	Rodrigues et al. (2000)
		Controle de 35% da população de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).	
	Controle de 43% da população de Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).		
	Controle de 98% da população de Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>).		
14	Controle de 79% da população de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).	Controle de 94% da população de Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>).	

<i>Milho</i> (<i>Zea mays</i>)	0, 3, 6, 9 e 12	Para cada tonelada de palhada adicionada, controle 4,0% no total de plantas daninhas.	Oliveira et al. (2001)
<i>Sorgo</i> (<i>Sorghum bicolor</i>)	5	66% de controle de gramíneas, 54% para folhas largas e 56% do total da comunidade infestante.	Mateus et al. (2004)
	15	95% de controle de gramíneas, 90% em folhas largas e 90% do total da comunidade infestante.	
<i>Nabo</i> (<i>Raphanus sativus</i>)	2,2	53,5% de controle das plantas daninhas totais.	
<i>Sorgo</i> (<i>Sorghum vulgare perse</i>)	4,5	81,5 % de controle das plantas daninhas totais.	Corrêa et al. (2004)
<i>Aveia-preta</i> (<i>Avena strigosa</i>)	4,0	80% de controle das plantas daninhas totais.	
<i>Milheto</i> (<i>Pennisetum glaucum</i>)	6,0	85% de controle das plantas daninhas totais.	
<i>Estilosantes</i> (<i>Stylosanthes guianensis</i>)	1,6	Redução de 35% da densidade total de plantas daninhas em 18 DAE.	
<i>Feijão-guandu</i> (<i>Cajanus cajan</i>)	3,0	Maior densidade de plantas daninhas entre os tratamentos, considerado como 100% para a comparação.	Braz et al. (2006)
<i>Milheto</i> (<i>Pennisetum glaucum</i>)	3,5	Redução de 33% da densidade total de plantas daninhas em 18 DAE da cultura.	
<i>Capim-mombaça</i> (<i>Panicum maximum</i>)	3,9	Redução de 75% da densidade total de plantas daninhas em 18 DAE da cultura.	Braz et al. (2006)

<i>Sorgo</i> (<i>Sorghum bicolor</i>)	2,5	Redução de 63% da densidade total de plantas daninhas em 18 DAE da cultura.	
<i>Braquiarião</i> <i>Urochloa brizantha</i>	8,4	Redução de 86% da densidade total de plantas daninhas em 18 DAE da cultura.	
<i>Cana-de-açúcar</i> (<i>Saccharum officinarum</i>)	15 e 20	Redução na germinação de Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>).	Monquero et al. (2007)
<i>Milheto</i> (<i>Pennisetum glaucum</i>)	8	Redução de 37% na densidade de Corda-de-viola (<i>Ipomoea grandifolia</i>) aos 7 DAA; 36% aos 14 DAA; 24% aos 21 DAA e 16% aos 28 DAA. Redução de 10% na densidade de Guanxuma (<i>Sida rhombifolia</i>) aos 7 DAA; 16% aos 14 DAA; 13% aos 21 DAA e 4% aos 28 DAA.	Godoy et al. (2007)
<i>Cana-de-açúcar</i> (<i>Saccharum officinarum</i>)	5	Redução de 36% da MS para <i>Ipomoea grandifolia</i> . Aumento da MS em 57% para <i>Brachiaria decumbens</i> e 16% para <i>Brachiaria plantaginea</i> .	Negrisoni et al. (2007)
<i>Brachiária</i> (<i>Urochloa brizantha</i>)	7,5	Redução de 95% da MS das plantas daninhas aos 30 DAP da cultura do milho e 69% aos 60 DAP	
<i>Milheto</i> (<i>Pennisetum glaucum</i>)	4,3	Redução de 63% da MS das plantas daninhas aos 30 DAP da cultura do milho e 59% aos 60 DAP.	Noce et al. (2008)
<i>Sorgo</i> (<i>Sorghum bicolor</i> x <i>Sorghum sudanens</i>)	4,2	Redução de 71% da MS das plantas daninhas aos 30 DAP da cultura do milho e 40% aos 60 DAP.	

<i>Cana-de-açúcar</i> (<i>Saccharum officinarum</i>)	16	Controle satisfatório de <i>Rottboellia exaltata</i> sem necessidade de complementar com herbicida.	Oliveira et al. (2009)
<i>Crotalária</i> (<i>Crotalaria juncea</i>)	9,2	Redução de 70% das plantas daninhas aos 15 DAE na cultura do milho e 93% aos 30 DAE.	
<i>Feijão-guandu</i> (<i>Cajanus cajan</i>)	4,8	Redução de 3% das plantas daninhas aos 15 DAE na cultura do milho e 63% aos 30 DAE.	
<i>Feijão de porco</i> (<i>Canavalia ensiformes</i>)	3,1	Redução de 25% das plantas daninhas aos 15 DAE na cultura do milho e 62% aos 30 DAE.	Queiroz et al. (2010)
<i>Mucuna-anã</i> (<i>Mucuna deeringiana</i>)	2,9	Redução de 11% das plantas daninhas aos 15 DAE na cultura do milho e 48% aos 30 DAE.	
<i>Mucuna-preta</i> (<i>Mucuna aterrinum</i>)	7,5	Redução de 32% das plantas daninhas aos 15 DAE na cultura do milho e 70% aos 30 DAE.	
<i>Ervilhaca</i> (<i>Vicia villosa</i>)	7,2	Redução de 67% da MS das plantas daninhas.	
<i>Trevo subterrâneo</i> (<i>Trifolium subterraneum</i>)	7,3	Redução de 72% da MS das plantas daninhas.	
<i>Aveia</i> (<i>Avena sativa</i>)	5,1	Redução de 97% da MS das plantas daninhas.	Campiglia et al. (2010)
<i>Ervilhaca + Trevo subterrâneo</i>	7,9	Redução de 76% da MS das plantas daninhas.	

Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	10,5 (6 cm em espessura)	91 a 96% de eficiência após 6 semanas e 65 a 77% após 12 semanas de cobertura do solo.	Thakur et al. (2012)
	15,5 (8 cm em espessura)	98% de eficiência após 6 semanas e 90 a 93% após 12 semanas de cobertura do solo.	
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	0; 5; 10 e 15	Não diminuiu a densidade de plantas de <i>Rottboellia exaltata</i>	Correia et al. (2013a)
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	10	Aumento de 24% na densidade de plantas de <i>Ipomoea hederifolia</i> aos 14 dias após a simulação de chuvas e 6% após 28 dias. Aumento de 78% na densidade de plantas de <i>Ipomoea quamoclit</i> aos 14 dias após a simulação de chuvas e 28% após 28 dias.	Correia et al. (2013b)
	14	55% de controle de <i>Ipomoea hederifolia</i> aos 92 DAA e 10% após 184 DAA. 60% de controle de <i>Ipomoea quamoclit</i> aos 92 DAA e 15% após 184 DAA.	
Brachiária (<i>Urochloa ruziziensis</i>)	6,5	Redução de 30 a 40% da comunidade infestante, sem diferença entre as quantidades.	Lima et al. (2014)
	8,6		

<i>Cevada</i> (<i>Hordeum vulgare</i>)	5,4	Redução de 43% da densidade de plantas daninhas.	
<i>Trevo encarnado</i> (<i>Trifolium incarnatum</i>)	6,0	Redução de 28% da densidade de plantas daninhas.	Buchanan e Hooks (2018)
<i>Cevada + Trevo encarnado</i>	7,9	Redução de 72% da densidade de plantas daninhas.	
<i>Aveia-preta</i> (<i>Avena strigosa</i>)	7	Redução de 14% da MS da comunidade infestante no milho em V2.	
<i>Girassol</i> (<i>Helianthus annuus</i>)	9	Redução de 9% da MS da comunidade infestante no milho em V2.	
<i>Tremoço branco</i> (<i>Lupinus albus</i>)	9,8	Redução de 19% da massa seca da comunidade infestante no milho em V2	Brito et al. (2019)
<i>Aveia preta + Tremoço branco</i>	9,3	Redução de 10% da massa seca da comunidade infestante no milho em V2	
<i>Trigo</i> (<i>Triticum aestivum</i>)	-	Redução de 58% da densidade total de plantas daninhas e 33% na MS, avaliados durante o ciclo total do milho.	Khan et al. (2020)
<i>Trigo-mourisco</i>	2,6	Redução de 77% da biomassa de morugem (<i>Stellaria media</i>)	Sturm et al. (2018)
<i>Nabo-forrageiro</i> (<i>Raphanus sativus</i>)	-	Redução de 77% da biomassa de <i>Stellaria media</i> e 89% em <i>Alopecurus myosuroides</i> .	Sturm et al. (2018)
<i>Trigo-mourisco</i>	3,4	Redução em 4x a massa seca das plantas daninhas (1200 g m ⁻² para 300 g m ⁻²)	Tursun et al. (2018)

<i>Aveia</i>	1,9	Redução de 37% na biomassa das plantas daninhas	Akbari et al. (2019)
<i>Nabo</i>	2,9	Redução em 40% na biomassa das plantas daninhas	Akbari et al. (2019)
<i>Aveia-preta</i>	1,4 - 2,1	Redução em 53% na densidade de plantas daninhas no ano 1 e 83% no ano 2	Schappert et al. (2019)
<i>Nabo</i>	1,2 - 1,6	Redução de 79% na densidade de plantas no ano 1 e 71% no ano 2.	Schappert et al. (2019)
<i>Milheto + Trigo-mourisco</i>	-	Redução de 98% na massa seca do conjunto de plantas de <i>Cenchrus echinatus</i> , <i>Digitaria insularis</i> e <i>E. heterophylla</i>	Araújo et al. (2021).

Anexo B: Material suplementar do artigo:

“Como a palhada de plantas de cobertura interfere na retenção e disponibilidade de herbicidas no ambiente?”

Tabela S1 - Propriedades físico-químicas do solo.

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+Al	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. **Valor calculado utilizando o dado analisado de Matéria Orgânica multiplicado pelo fator de correção de 1,72.

Tabela S2 – Porcentagem de sorção de diclosulam e diuron em função do tempo. Dados indicam a média do parâmetro \pm erro padrão da média ($n = 2$).

Herbicida	Tempo (h)	Sorção (%) ^a		
		NF	TM	AP
¹⁴ C-diclosulam	4	26,49 \pm 1,28	29,18 \pm 2,04	29,01 \pm 1,73
	8	25,35 \pm 3,25	28,68 \pm 0,11	23,14 \pm 2,34
	12	20,32 \pm 0,98	26,14 \pm 0,65	22,98 \pm 0,95
	24	20,30 \pm 0,84	28,16 \pm 0,78	25,38 \pm 0,96
	48	19,03 \pm 2,12	29,60 \pm 1,07	26,40 \pm 1,51
¹⁴ C-diuron	4	30,68 \pm 0,84	30,96 \pm 3,38	26,04 \pm 0,81
	8	25,61 \pm 1,56	35,90 \pm 0,53	25,63 \pm 2,18
	12	28,43 \pm 0,35	35,17 \pm 1,84	33,34 \pm 2,32
	24	29,84 \pm 1,96	37,80 \pm 3,69	27,44 \pm 0,53
	48	34,77 \pm 0,62	45,07 \pm 7,02	42,78 \pm 1,57

^aCalculado em relação ao total aplicado

Tabela S3 – Balanço de massa do experimento de lixiviação. Os dados indicam a radioatividade recuperada no experimento para cada herbicida.

Herbicida	Radioatividade recuperada (%) ^a
¹⁴ C-diclosulam	89,67
¹⁴ C-diuron	102,98

^aCalculado em relação ao total aplicado

Tabela S4 – Capacidade de retenção de água no estudo de lixiviação em função dos tipos e quantidade de palhada. Os dados indicam o valor do parâmetro ($n = 4$).

Palhada	Capacidade de retenção de água (mL g ⁻¹)
NF _{2,5 t ha⁻¹}	7,8
NF _{5,0 t ha⁻¹}	10,5
TM _{2,5 t ha⁻¹}	6,6
TM _{5,0 t ha⁻¹}	10,7
AP _{2,5 t ha⁻¹}	8,7
AP _{5,0 t ha⁻¹}	13,2

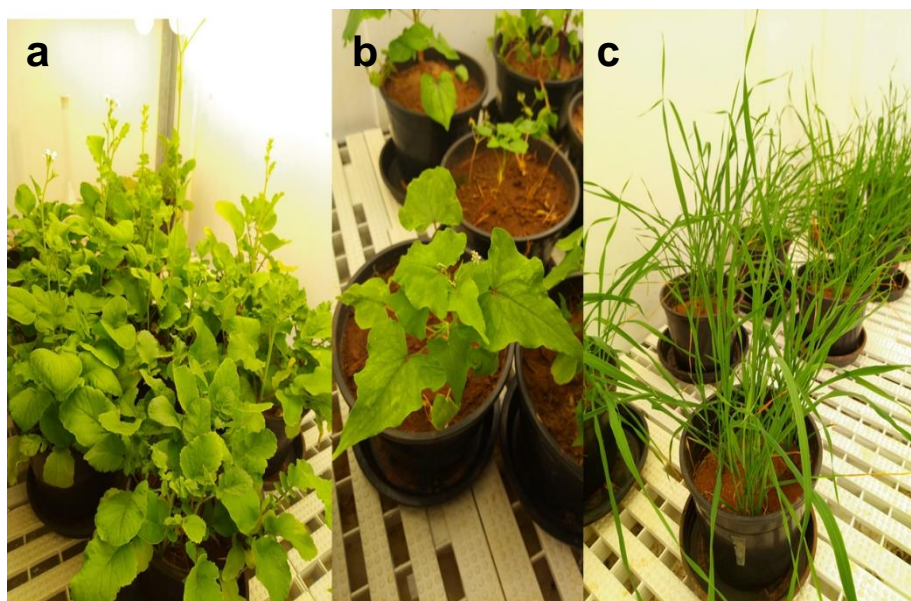


Figura S1 - Plantas de cobertura (nabo-forrageiro - a, trigo-mourisco - b e aveia-preta - c,) cultivadas em câmara de crescimento de plantas no Laboratório de Ecotoxicologia em 2020-2021.