

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**VANESSA TAKESHITA**

**Comportamento do aminocyclopyrachlor em função da adição de  
materiais orgânicos no solo**

**Piracicaba**

**2019**



**VANESSA TAKESHITA**

**Comportamento do aminocyclopyrachlor em função da adição de  
materiais orgânicos no solo**

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

**Área de Concentração: Química na  
Agricultura e no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz  
Tornisielo**

**Piracicaba**

**2019**

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Takehita, Vanessa

Comportamento do aminocyclopyrachlor em função da adição de materiais orgânicos no solo / Vanessa Takehita; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2019.

80 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

1. Biodegradação 2. Cana-de-açúcar 3. Carbono orgânico 4. Herbicida pré-emergente 5. Lixiviação 6. Matéria orgânica do solo 7. Sorção-dessorção I. Título.

CDU 632.95.028 : 661.162.2

**Elaborada por:**

Marília Ribeiro Garcia Henyei

CRB-8/3631

Resolução CFB N° 184 de 29 de setembro de 2017

*À minha mãe, Rosimeire Biazotto, meu maior exemplo de mulher, força e resiliência.*

***Ofereço e dedico.***



## AGRADECIMENTOS

- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), pela estrutura e suporte que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, com concessão de bolsa de estudo, por isso agradeço.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Processo 2017/20402-7, pela concessão de bolsa de estudo.
- Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela oportunidade de participar do grupo de pesquisas do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP. Pelos seus ensinamentos, conselhos, amizade e confiança durante todo o período do mestrado, que foram importantes na minha formação como pesquisadora.
- Ao Prof. Dr. Kassio Ferreira Mendes, meu parceiro de pesquisa, conterrâneo de universidade, que me acolheu, aconselhou e transmitiu seu grande conhecimento desde o início. Sua paciência e sabedoria me auxiliaram na construção de uma pesquisadora melhor na área de Plantas Daninhas.
- À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Carolina Dias Guimarães pelas contribuições acadêmicas e por ter acreditado na minha força de vontade em ingressar na USP e fazer parte da equipe da qual também fez parte.
- À toda a equipe do Laboratório de Ecotoxicologia pelo suporte durante todo o estudo. Em especial ao Rodrigo Floriano Pimpinato, técnico do laboratório, que me acompanhou desde o início com dedicação, sendo uma grande parceria de trabalho.
- Aos amigos do Laboratório, que sempre contribuíram, além dos conhecimentos, com risos, conselhos e muitos cafés da manhã, Ana Paula Justiniano Régo, Ricardo Ferraz Silveira, Fabrícia Cristina dos Reis, Felipe Gimenes Alonso, Cassio Sousa Almeida, Leonardo Junqueira, Gustavo Chitolina e Maiara Arruda.

- À minha mãe e irmã, Rosimeire Biazotto e Rosana Takeshita, mesmo que a distância, por todo amor que vocês puderam me dar. Nenhuma palavra pode expressar o tamanho da força e inspiração que vocês me passam, que me impulsiona a buscar por novos horizontes e conquistas.

- Ao meu companheiro, Felipe Franco de Oliveira, por toda a companhia, amor, paciência, nesta e em todas as empreitadas em busca dos nossos sonhos.

- À vó Caçula, Nadir Alvarez Biazotto, por todas as suas orações e suporte em todos os momentos que precisei e à minha segunda família, Paula Regina Franco, Luiz Carlos de Oliveira e Guilherme Franco de Oliveira, pela torcida e carinho.

- Aos meus grandes amigos e compadres, Vagner Ovani da Silva e Alessandro Sabino, que caminharam junto comigo desde o início. Aos amigos e compadres Marizane Pietroski, Pablo Eduardo Gotardo, Fabiano Bernardo Matos e Amanda Nunes pela amizade e companheirismo, mesmo à distância.

“A MIND NEEDS BOOKS LIKE A SWORD NEEDS A WHETSTONE.”  
~*Tyrion Lannister*



## RESUMO

TAKESHITA, V. **Comportamento do aminocyclopyrachlor em função da adição de materiais orgânicos no solo**. 2019. 80 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

A matéria orgânica é um dos componentes mais influentes no comportamento de herbicidas aplicados via solo, podendo alterar a dinâmica destes compostos no ambiente. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de solos alterados com palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça na sorção-dessorção, lixiviação, mineralização e degradação do aminocyclopyrachlor no solo. A sorção-dessorção foi verificada pelo método de equilíbrio em “*batch*”, com os materiais orgânicos envelhecidos no solo (0, 15, 30 e 60 dias). A lixiviação foi realizada em colunas de vidro (200 mm em 48 horas) com as concentrações do herbicida aferidas no perfil do solo (0-0,30 m) e no lixiviado. A biodegradação foi conduzida por 112 dias, em frascos biométricos. A sorção do herbicida foi baixa para todos os tratamentos ( $K_d = 0,17-0,41 \text{ L kg}^{-1}$ ), com dessorção de grande parte do herbicida aplicado. Menos de 2 % do herbicida esteve retido na palha e torta de filtro, com maior distribuição no perfil do solo. A vinhaça aumentou a lixiviação do herbicida (71 %) em relação aos demais materiais e o solo sem alteração (~50 %). A mineralização do aminocyclopyrachlor foi baixa (<45 % em 112 dias), havendo formação de ~30 % de resíduo ligado, sem a observação da formação de metabólitos ao longo do estudo. A meia-vida ( $DT_{50}$ ) no solo sem adição de material orgânico foi de 187 dias, com adição de materiais orgânicos chegou a 247-277 dias e 90 % de degradação foi estimada em 600-900 dias para todos os tratamentos. A presença de materiais orgânicos no solo promoveu maior disponibilidade do aminocyclopyrachlor em solução, principalmente para a lixiviação no perfil do solo, além de ter sua persistência aumentada no ambiente. A persistência do herbicida no ambiente favorece o controle mais prolongado de plantas daninhas, principalmente quando há maior disponibilidade no solo, porém no manejo deste herbicida em sistema de cana-de-açúcar, no qual há grande aporte de matéria orgânica no solo, podendo favorecer a contaminação de águas subterrâneas.

**Palavras-chave:** Herbicida pré-emergente. Sorção-dessorção. Lixiviação. Biodegradação. Carbono orgânico.



## ABSTRACT

TAKESHITA, V. **Behavior aminocyclopyrachlor in function of the addition of organic material in soil.** 2019. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

The organic matter is one of the most influential components in the behavior of herbicides applied via soil, being able to alter the dynamics of these compounds in the environment. The objective of this study was to evaluate the effect of altered soils with sugarcane straw, filter cake and vinasse on sorption-desorption, leaching, mineralization and degradation of aminocyclopyrachlor in soil. Sorption-desorption was verified by the batch equilibrium method, with organic materials aged in the soil (0, 15, 30 and 60 days). The leaching was carried out in glass columns (200 mm in 48 hours) with the herbicide concentrations measured in the soil profile (0-0.30 m) and in the leachate. Biodegradation was conducted for 112 days in biometric vials. The sorption of the herbicide was low for all treatments ( $K_d = 0.17-0.41 \text{ L kg}^{-1}$ ), with desorption of a large part of the herbicide applied. Less than 2 % of the herbicide was retained in straw and filter cake, with greater distribution in the soil profile. Vinasse increased herbicide leaching (71 %) in relation to other materials and soil without change (~ 50 %). Mineralization of aminocyclopyrachlor was low (<45 % in 112 days), with ~ 30 % formation of bound residue without observation of metabolite formation throughout the study. The half-life ( $DT_{50}$ ) in the soil without addition of organic material was 187 days, with addition of organic materials reached 247-277 days and 90 % degradation was estimated at 600-900 days for all treatments. The presence of organic materials in the soil promoted greater availability of aminocyclopyrachlor in solution, mainly for the leaching, besides having its persistence increased in the environment. The persistence of the herbicide in the environment favors the longer control of weeds, especially when there is greater availability in the soil, but in the management of this herbicide in a sugar cane system, in which there is a great contribution of organic matter in the soil, may favor the contamination of groundwater.

**Keywords:** Pre-emergent herbicide. Sorption-desorption. Leaching. Biodegradation. Organic matter.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
1.1. Objetivos .....	17
1.1.1. Objetivo geral.....	17
1.1.2. Objetivos específicos.....	17
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	19
2.1. Aminocyclopyrachlor .....	19
2.2. Comportamento dos herbicidas no solo.....	22
2.3. Efeito da matéria orgânica no comportamento de herbicidas .....	25
Referências .....	27
3. SORÇÃO-DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO AMINOCYCLOPYRACHLOR EM SOLO COM ADIÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS DERIVADOS DO SISTEMA DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	37
3.1. Introdução .....	38
3.2. Material e Métodos.....	41
3.2.1. Solo.....	41
3.2.2. Materiais orgânicos derivados do sistema de cultivo de cana-de-açúcar .	41
3.2.3. Delineamento experimental .....	43
3.2.4. Estudo de sorção-dessorção .....	43
3.2.5. Modelo de sorção-dessorção.....	44
3.2.6. Estudo de lixiviação em colunas.....	45
3.2.7. Análise estatística .....	46
3.3. Resultados e discussão .....	46
3.3.1. Balaço de massa .....	46
3.3.2. Sorção e dessorção .....	46
3.3.3. Potencial de lixiviação.....	54
3.4. Conclusão .....	57

Referências.....	57
4. BIODEGRADAÇÃO DO AMINOCICLOPIRACLORO EM SOLO COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR .....	62
4.1. Introdução.....	63
4.2. Material e Métodos .....	64
4.2.1. Coleta e preparação do solo .....	64
4.2.2. Materiais orgânicos derivados da cana-de-açúcar .....	65
4.2.3. Aminocyclopyrachlor .....	67
4.2.4. Estudo de biodegradação e mineralização do aminocyclopyrachlor .....	67
4.2.5. Análise da formação de metabólitos por “Thin Layer Chromatography” (TLC).....	69
4.2.6. Modelo de biodegradação do aminocyclopyrachlor .....	70
4.2.7. Análise estatística dos dados .....	70
4.3. Resultados e Discussão .....	70
4.3.1. Balanço de massa .....	70
4.3.2. Mineralização, resíduo extraído e resíduo ligado .....	71
4.3.3. Biodegradação .....	74
4.3.4. Formação de metabólitos .....	75
4.4. Conclusão.....	77
Referências.....	77

## 1. INTRODUÇÃO

O aminocyclopyrachlor (6-amino-5-chloro-2-cyclopropyl-pyrimidinecarboxylic acid) é o primeiro herbicida sintetizado do grupo químico pirimidinocarboxílico, da classe das auxinas sintetizadas (FINKELSTEIN et al., 2008; ROSSI, 2010), com estrutura e mecanismo de ação semelhantes aos herbicidas do grupo das piridinas (SENSEMAN, 2007; CLAUS et al., 2008). Nos Estados Unidos, é registrado desde 2010 para comercialização e uso (LEWIS et al., 2013) em pastagens, plantações florestais, viveiros e áreas não-agrícolas. No Brasil, está em fase de registro para cana-de-açúcar e pastagens, como relatado por Guerra et al. (2016).

O aminocyclopyrachlor é um herbicida ácido fraco (coeficiente de dissociação ácida,  $pK_a = 4,65$ ), solúvel em água (solubilidade,  $S_w = 4,2 \text{ g L}^{-1}$  em pH 7 a  $20^\circ\text{C}$ ), hidrofílico (coeficiente de distribuição octanol-água,  $\log K_{ow} = -2,48$  em pH 7 a  $20^\circ\text{C}$ ) e não volátil (DUPONT, 2009; CABRERA et al., 2012). Sua persistência no solo pode chegar a 2 anos após a aplicação (WESTRA et al., 2008). Relatos acerca do tempo de meia-vida ( $DT_{50}$ ) mostram variação de 37 a 103 dias (FINKELSTEIN et al., 2008), 22 a 126 dias (USEPA, 2010) e em solo descoberto pode chegar até a 164 dias (DUPONT, 2009).

A sorção do aminocyclopyrachlor, em estudos prévios com 14 solos, esteve relacionada com o teor de carbono orgânico (CO), teor de argila e pH do solo (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011). De acordo com Francisco et al. (2017), o aminocyclopyrachlor demonstrou baixa capacidade de sorção e alta capacidade de dessorção, em três solos distintos do Brasil. Oliveira Junior et al. (2013) consideraram o herbicida como potencialmente lixiviável, devido à baixa sorção no solo.

Herbicidas ácidos fracos, como o aminocyclopyrachlor (presente comumente na sua forma aniônica), são geralmente menos sorvidos, devido à repulsão eletrostática com as cargas do solo (CABRERA et al., 2012; HALL et al., 2015), de modo que há o favorecimento da lixiviação e a possibilidade de contaminação ambiental pelos resíduos do produto químico. Ryman et al. (2010) relataram resíduos de aminocyclopyrachlor um ano após a aplicação, entre 70-90 cm no perfil do solo. Além disso, a degradação do aminocyclopyrachlor em solos ocorre preferencialmente por microrganismos (FINKELSTEIN et al., 2008) e as taxas de dissipação deste herbicida aumentam de acordo com o teor de umidade e

temperatura do solo, com o tempo de meia-vida diminuindo à medida que o teor de umidade no solo aumenta (CONKLIN; LYM, 2013).

Quando um material orgânico é adicionado ao solo, a sorção de um herbicida pode ser aumentada, tornando a molécula menos disponível na solução, ou ativar a microbiota do solo, promovendo um aumento de sua degradação (PRATA; LAVORETTI, 2000). A adição de resíduos orgânicos agroindustriais é uma alternativa no incremento de CO no solo para a melhoria das propriedades físico-químicas e biológicas do solo.

A adição de compostos no solo, como a vinhaça de cana-de-açúcar, é uma prática comumente utilizada com a finalidade de melhoria na fertilidade, incremento de matéria orgânica (MO) e a capacidade de retenção de água nos solos (COX et al., 2004). A vinhaça é um subproduto da indústria sucroalcooleira, com altos teores de N, K e matéria orgânica. Resultados do uso de vinhaça na remediação de herbicidas demonstram o aumento da degradação de diuron e a redução no potencial de escoamento superficial (LOURENCETTI et al., 2012).

A torta de filtro, outro resíduo agroindustrial da cana-de-açúcar, tem sido usada com a mesma finalidade da vinhaça, de contribuir para a melhoria da fertilidade do solo em cultivos agrícolas. Isto se deve ao aumento de macro e micronutrientes, redução dos teores de Al, e, quando usado como composto orgânico, favorece a microbiota do solo (ALMEIDA JUNIOR et al., 2011). A atrazina, um herbicida que pode ser utilizado em pré-emergência, teve sua sorção aumentada com a utilização de palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2016).

O uso da palha de cana-de-açúcar, deixada sobre o solo após a colheita, tem otimizado o processo de proteção e reciclagem de nutrientes no solo (UNICA, 2011), auxiliando na conservação da umidade do solo e favorecendo menores temperaturas na superfície do solo (MOITINHO et al., 2013). No que se refere ao comportamento de herbicidas, a palhada pode alterar a dinâmica do produto no solo. Para os herbicidas alachlor e diuron, a sorção foi mais pronunciada em solo de cultivo de cana contendo palhada, porém a mobilidade não foi alterada (GIORI et al., 2014). Além do incremento destes materiais orgânicos, o tempo que estes permanecem no solo em contato com o herbicida pode influenciar no comportamento do produto.

No que diz respeito ao comportamento do aminocyclopyrachlor no solo com adição de materiais orgânicos ainda são escassos os relatos na literatura. Apenas relatos em solos contendo *bonechar* (carvão derivado de osso bovino) (MENDES et al., 2018), palha de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2018) indicaram a redução na sorção e potencial de lixiviação do aminocyclopyrachlor. Por outro lado, Hall et al. (2015) e Rittenhouse et al. (2014) indicaram que nem todo carvão vegetal (*biochar*) tem resultado no aumento da sorção deste herbicida e na redução da sua lixiviação no solo.

Estudos do comportamento ambiental dos herbicidas são fundamentais para a compreensão do manejo das plantas daninhas e do risco de contaminação ambiental destes produtos. Para o aminocyclopyrachlor, pouco se sabe a respeito da interferência da matéria orgânica em seu comportamento no solo, principalmente em solos tropicais, em sistemas de cultivo que utilizam grande aporte de matéria orgânica, como a cana-de-açúcar. A hipótese deste estudo é que a aplicação de materiais orgânicos no solo altere a dinâmica do aminocyclopyrachlor e destino ambiental, podendo interferir em sua disponibilidade e persistência.

## **1.1. Objetivos**

### *1.1.1. Objetivo geral*

Avaliar o efeito da adição de palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar no comportamento do aminocyclopyrachlor em solo tropical (NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico de textura argilosa) e compreender o comportamento do aminocyclopyrachlor a fim de se obter informações a respeito do risco e destino ambiental do herbicida.

### *1.1.2. Objetivos específicos*

- Compreender a sorção e dessorção do aminocyclopyrachlor em função do uso de materiais orgânicos que podem alterar as propriedades físico-químicas do solo, em quatro tempos de envelhecimento dos materiais e herbicida no solo;

- Avaliar o potencial de lixiviação do aminocyclopyrachlor em colunas de solo (0-0,3 m), em função da aplicação de materiais orgânicos;
- Avaliar a biodegradação e mineralização do aminocyclopyrachlor em função do uso de materiais orgânicos adicionados ao solo;
- Avaliar a formação de metabólitos e de resíduo ligado do aminocyclopyrachlor no solo com a adição de materiais orgânicos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Aminocyclopyrachlor

O aminocyclopyrachlor é um herbicida auxínico e o primeiro da classe dos ácidos pirimidino carboxílicos com o propósito de uso em áreas não agrícolas e pastagens para o controle de folhas largas e arbustos (TURNER et al., 2009), aplicado em pré e pós-emergência, com longa atividade residual (TURNER et al., 2009; USEPA, 2010). Nos Estados Unidos, é registrado desde o ano de 2010 (LEWIS et al., 2013).

Tem sido observada a seletividade do aminocyclopyrachlor para algumas espécies das famílias Asteraceae, Fabaceae, Chenopodiaceae, Convolvulaceae e Euphorbiaceae (CLAUS et al., 2008; ARMEL et al., 2009; TURNER et al., 2009; JENKS; WALTER, 2010). Entretanto, nos Estados Unidos, apresenta bom controle de *Euphorbia esula* L., planta daninha presente em 22 estados, agressiva e que compromete a diversidade das pastagens nativas (USEPA, 2010). No Brasil, está em fase de registro para cana-de-açúcar e pastagens (GUERRA et al., 2016). Visto que culturas como alfafa (*Medicago sativa* L.), trigo (*Triticum aestivum* L.), soja [*Glycine max* (L.) Merr.], algodão (*Gossypium hirsutum* L.) e girassol (*Helianthus annuus* L.) apresentam sensibilidade ao aminocyclopyrachlor (WESTRA et al., 2008; KNISS; LYON, 2011; STRACHAN et al., 2011), não é recomendável o uso deste herbicida.

Estruturalmente, é uma molécula semelhante aos herbicidas picloram, clopyraclid e aminopyralid (SENSEMAN, 2007). Contudo, possui um átomo de hidrogênio adicional no anel heterocíclico, que o torna um regulador de crescimento à base de pirimidina (BELL et al., 2011). Os sintomas causados nas plantas são epinastia e murchamento do caule (SENSEMAN, 2007), estimulando o crescimento prejudicial do tecido vegetal e a inibição vascular, que são característicos em herbicidas auxínicos (FLESSNER et al., 2011). Em baixas doses (35 g i.a. ha<sup>-1</sup>), o aminocyclopyrachlor pode promover o controle de plantas daninhas de hábito trepador superior a 90 % por até seis meses após o tratamento (LINDENMAYER et al., 2009). As doses de campo variam entre 35-315 g i.a. ha<sup>-1</sup>, com doses de 70-140 g i.a. ha<sup>-1</sup> obtendo controle desejado de plantas daninhas sensíveis a esta molécula (GUERRA et al., 2013). Algumas espécies são controladas com dosagens

ainda mais baixas (8,7 g i. a. ha<sup>-1</sup>) se o herbicida for aplicado com óleo de sementes metilado (KOEPEKE-HILL et al., 2012).

Associado ao controle de plantas daninhas em baixas doses, o aminocyclopyrachlor é considerado pouco tóxico e de perfil ambientalmente favorável (TURNER et al., 2009; DUPONT, 2009). Por outro lado, estudos indicam alta persistência do herbicida no solo e potencial de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas (CONKLIN; LYM, 2013; FRANCISCO et al., 2018). Ao atingir os recursos hídricos, um herbicida pode apresentar riscos de exposição a organismos. Por outro lado, estudos indicaram baixa toxicidade aguda do aminocyclopyrachlor para invertebrados aquáticos, peixes, aves e mamíferos (USEPA, 2010).

As características físico-químicas do aminocyclopyrachlor mostram alta solubilidade da molécula ( $S_w = 4200 \text{ mg L}^{-1}$  a 20°C em pH 7), de modo que, em solução aquosa, o hidrogênio do grupo carboxílico presente na molécula pode estar na forma não dissociada (-COOH) ou dissociada (-COO + H<sup>+</sup>), dependendo do pH em solução (DURKIN, 2012). Neste sentido, é considerado um herbicida ácido-fraco ( $pK_a = 4,65$ ), ou seja, uma molécula aniônica em níveis típicos de pH de solos agricultáveis, e possui ainda baixa afinidade a compostos lipofílicos ( $K_{ow} = -2,48$ ) e baixa volatilidade (Pressão de vapor,  $PV = 6,92 \times 10^{-03} \text{ mPa}$ ), (DUPONT, 2009; CABRERA et al., 2012; MENDOZA-HUIZAR, 2015; PPDB, 2018). Sua formulação pode ser na forma ácida (aminocyclopyrachlor) ou na forma de éster (aminocyclopyrachlor éster metílico), sendo a última formulação mais volátil (menor PV), principalmente em superfícies não porosas (STRACHAN et al., 2010; GUERRA et al., 2013). As perdas podem ser reduzidas por meio de tensoativos, porém, em condições de laboratório, podem ser maiores que 50 % (GUERRA et al., 2013).

Sua sorção no solo foi correlacionada positivamente ao teor de argila e MO, em 14 solos brasileiros (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011), embora seja um herbicida ácido-fraco, que normalmente tem suas cargas aniônicas repelidas pelas cargas negativas da MO, em pH maior que seu  $pK_a$ .

Devido a sua baixa sorção, o aminocyclopyrachlor é móvel no solo após sua aplicação (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011). Quando encontrado entre 0-0,30 m de profundidade, pode causar danos a plantas sensíveis, como tomate (PATTON et al., 2013), soja e beterraba (GUERRA et al., 2014), visto que resíduos do herbicida foram encontrados entre 0,70-0,90 m no perfil do solo (RYMAN et al., 2010). Quando em maiores profundidades, o alerta é maior em relação ao risco de contaminação

ambiental. O potencial de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas, indicado pelo Índice de GUS, para o aminocyclopyrachlor é de 3,91, que é considerado alto ( $GUS > 2,8$ ) (PPDB, 2018). De modo que, mesmo a presença de cobertura morta sobre o solo não impede a percolação do herbicida em condições de alta pluviosidade (SILVA et al., 2018).

Duas são as vias de degradação do aminocyclopyrachlor, por microrganismos no solo e por fotodegradação na superfície do solo, sendo a primeira mais importante na redução da persistência deste herbicida no ambiente (FINKELSTEIN et al., 2008; DUPONT, 2009; USEPA, 2010). O tempo de meia-vida do aminocyclopyrachlor reportado foi entre 37-103 dias em estudos de dissipação em gramados (FINKELSTEIN et al., 2008); no solo este valor foi maior: 78-128 dias (DUPONT, 2009). Nos Estados Unidos e Canadá, a variação chega a 22-126 dias no solo (USEPA, 2010), 3-112 dias em solos apenas dos Estados Unidos (CONKLIN; LYM, 2013) e, em solo exposto, pode atingir 164 dias (FINKELSTEIN et al., 2008). De acordo com Francisco et al. (2018), o aminocyclopyrachlor foi potencialmente persistente, mesmo que sua degradação seja dependente de fatores como tipo de solo, teor de umidade e temperatura. Em solos brasileiros, o herbicida se mostrou biologicamente ativo por mais de 150 dias (GUERRA et al., 2016). Westra et al. (2008) verificaram a atividade do herbicida por pelo menos dois anos no solo.

Em solos com baixo teor de MO e maior teor de argila, o aminocyclopyrachlor pode ter degradação mais lenta, pela menor presença de microrganismos (CONKLIN; LYM, 2013). Em solos com alto teor de umidade, Lindenmayer (2012) encontrou meia-vida de 35,5 dias para o herbicida. O aminocyclopyrachlor pode ser degradado também por meio de outros processos, como por fotodegradação. Em águas rasas, este processo ocorre rapidamente, sendo a meia-vida de 1,2 dias apenas (CLAUS et al., 2008). Podendo variar também de 1 (pH 5,66-7,78) a 7 (pH 4) dias, tendo como principal metabólito desta degradação o ácido ciclopropanocarboxílico (DURKIN, 2012).

Informações a respeito do comportamento do aminocyclopyrachlor em solos brasileiros, contendo resíduos orgânicos, para culturas das quais receberão o registro do produto, como a cana-de-açúcar, são essenciais para o correto manejo do herbicida e redução nos riscos de contaminação ambiental pelo produto.

## **2.2. Comportamento dos herbicidas no solo**

A crescente demanda pela produção de alimentos visto o aumento da população na ordem de 9,8 bilhões de habitantes até 2050 (FAO, 2019), tem intensificado o uso de insumos agrícolas que promovam aumento da produtividade e proteção das culturas. Dentre os pesticidas destinados à agricultura, os herbicidas são a classe mais amplamente utilizada e, por consequência, são os mais detectados fora das áreas agrícolas, apresentando risco de contaminação ambiental (SANTOS et al., 2013). Após a aplicação, o solo se torna o principal destino destes compostos (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Sendo a sorção do herbicida no solo o primeiro processo que rege o comportamento deste no ambiente, que ocorre logo após sua adição nesta matriz (KHORRAM et al., 2016), interferindo nos demais processos de transporte e transformação da molécula no solo.

As características do solo como teor MO, argila, óxidos de ferro e manganês, pH, capacidade de troca de cátions (CTC), área superficial específica, porosidade, teor de umidade, presença e diversidade de microrganismos, interferem diretamente na retenção dos herbicidas nesta matriz (COSTA et al., 2004; QUEIROZ et al., 2009). As propriedades físico-químicas dos herbicidas também exercem papel fundamental na determinação do destino de cada produto, como solubilidade em água ( $S_w$ ), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), constante de equilíbrio de ionização ácido ( $pK_a$ ) ou base ( $pK_b$ ), constante da lei de Henry (H) e meia-vida ( $t_{1/2}$ ) (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Sendo estas informações importantes para prever o comportamento de herbicidas nas diferentes classes de solo, para o uso de dosagens apropriadas e para estimar os efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes (ROSSI et al., 2005), principalmente para aqueles herbicidas aplicados diretamente via solo (WESTRA et al., 2014).

A retenção de herbicidas no solo envolve os processos de adsorção e absorção do produto à esta matriz, descrevendo a atração e a retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo (GEBLER;

SPADOTTO, 2004; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A retenção é o principal processo que controla a eficácia dos herbicidas no manejo de plantas daninhas (OLIVEIRA JUNIOR; REGITANO 2009). Se mais sorvida, a molécula do herbicida estará menos disponível aos processos de transporte, transformação e absorção pelas plantas, caso contrário, maior sua persistência no ambiente. De modo geral, solos com maior teor de argila (SILVA et al., 2014), CTC, teor de CO e área superficial específica das partículas do solo (OLIVEIRA JUNIOR et al., 1999) e pH ácido para compostos iônicos (OLIVEIRA et al., 2006) apresentam maior sorção dos herbicidas.

A retenção, representada pela sorção do herbicida no solo ( $K_d$ ), pode ser determinada de acordo com as diretrizes estabelecidas pela OECD – 106, “*Adsorption-desorption using a batch equilibrium method*” (OECD, 2000). Esta metodologia considera o desaparecimento do herbicida da solução do solo como o montante sorvido à matriz, ou seja, a sorção do herbicida através do equilíbrio entre o material adsorvente (solo) e o adsorvido (herbicida) (SILVA et al., 2014).

O  $K_d$  aumenta de acordo com o teor de CO do solo, principalmente no caso de herbicidas básicos e não-iônicos, portanto, os valores de  $K_d$  são normalizados para esse conteúdo de CO do solo, obtendo o  $K_{oc}$  (SMERNIK et al., 2015). Gebler e Spadotto (2004) definem a força de sorção das moléculas baseada nos valores de  $K_{oc}$ , onde, quanto maior o valor, maior a força de retenção na fração orgânica do solo e também a chance da formação de resíduos ligados dos herbicidas, principalmente associado a MO e as substâncias húmicas.

Dentre os processos de transporte, a lixiviação dos herbicidas no perfil do solo é essencial para incorporação, dos herbicidas no solo a fim de atingir o banco de sementes e a área de concentração das raízes das plantas daninhas no que diz respeito à eficácia de controle das mesmas (OLIVEIRA, 2001). O processo é influenciado pela disponibilidade de água no solo para o movimento descendente ou lateral do herbicida, das propriedades físico-químicas do produto e do potencial de sorção do herbicida (AZCARATE et al., 2015). Para ser lixiviado, o herbicida deve estar presente na solução do solo e/ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outras (OLIVEIRA, 2001). Contudo, os herbicidas podem se difundir para camadas mais profundas no perfil do solo, até atingir locais menos explorados pelas raízes, possibilitando a contaminação das águas subterrâneas

(INOUE et al., 2010). Sendo este processo a principal forma de transporte no solo de herbicidas não-voláteis e solúveis em água (MONQUERO et al., 2008).

Modelos matemáticos podem inferir o potencial de contaminação ambiental dos herbicidas por meio do processo de lixiviação. O Índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) (GUSTAFSON, 1989) é o mais empregado, de modo a ser calculado a partir das propriedades físico-química e biológica dos herbicidas ( $K_{oc}$  e tempo de meia vida -  $t_{1/2}$ ) (INOUE et al., 2003). Além do que, bioensaios realizados com colunas de PVC, descritos por Inoue et al. (2002) e Mendes et al. (2013) e lisímetros instalados em campo (GRUNDMANN et al., 2011), podem ser ferramentas de quantificação da lixiviação de herbicidas quando associadas a técnicas cromatográficas. A avaliação do potencial de lixiviação também pode ser realizada por meio de estudos com  $^{14}C$ -herbicidas em colunas de vidro (MENDES et al., 2017; REIS et al., 2017), sendo possível quantificar o  $^{14}C$ -herbicida em cada profundidade do solo (até 30 cm) e a velocidade de lixiviação. Estes estudos são realizados de acordo com as diretrizes da OECD – 312 “*Leaching in Soil Columns*” (OECD, 2002) e são aceitos para registro de produtos no Brasil.

Além da retenção e transporte, os herbicidas, quando presentes no solo, podem ser transformados em moléculas menos tóxicas e ter sua persistência ambiental reduzida. A degradação destas moléculas pode ocorrer por processos físicos (fotodegradação), químicos (oxidação, redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiológica ou biodegradação) (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011), sendo a degradação microbiana a principal forma de transformação dos herbicidas no solo (OLIVEIRA, 2001).

A propriedade que indica a degradação ou redução na persistência de um herbicida no solo por meio da degradação da molécula é o tempo de meia-vida de dissipação ( $t_{1/2}$ ). O  $t_{1/2}$  consiste no tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50 % da quantidade inicial do produto aplicado no solo (SILVA et al., 2014). Bedmar e Gianelli (2014) indicaram que o  $t_{1/2}$  é dependente do potencial degradador dos microrganismos no solo, bem como das características do solo e do herbicida; onde a fase final de degradação do herbicida no solo se dá por meio da sua transformação em  $CO_2$ , água e sais minerais, chamada de mineralização.

Estudos com  $^{14}C$ -herbicidas também podem ser realizados para a determinação do comportamento de degradação de um herbicida no solo. Mendes et al. (2017) descreveram a metodologia de estudos de biodegradação, que é realizada

de acordo com as diretrizes OECD - 307 "*Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*" (OECD, 2002). Ainda, de acordo com Mendes et al. (2017), o método consiste na incubação do solo com o pesticida em frascos biométricos e em condições controladas de temperatura e umidade, com quantificação da mineralização, resíduos extraídos, ligados e transformação do herbicida em metabólitos em intervalos de tempo. Este processo de degradação dos herbicidas no solo afeta diretamente sua persistência no ambiente, assim como seu efeito residual e o controle das plantas daninhas (MELTING, 1993; SILVA et al., 2014).

### **2.3. Efeito da matéria orgânica no comportamento de herbicidas**

A MO tem sido relatada como um dos principais fatores na retenção e na redução da mobilidade dos herbicidas no perfil do solo e pelo seu potencial de descontaminação do ambiente (LÓPEZ-PIÑERO et al., 2013; BONFLEUR et al., 2015; TEJADA; BENÍTEZ, 2017). A MO é subdividida em porções vivas (4 %) e mortas (96 %), sendo esta última em frações não-humificadas (menos estáveis) e humificadas (mais estáveis) (NOVOTNY; MARTIN-NETO, 2008).

As substâncias húmicas são consideradas adsorventes primários dos herbicidas (COX et al., 2000). Herbicidas hidrofóbicos têm maior afinidade com a fração húmica das substâncias húmicas (CHEFETZ et al., 2000) e menores graus de humificação favorecem a ligação de herbicidas polares. Em geral, herbicidas apolares possuem afinidade de ligação aos sítios hidrofóbicos da MO, como o imazaquin ( $\log$  de  $K_{ow} = 1,09$ ) em relação ao imazapyr ( $\log$  de  $K_{ow} = 0,11$ ) (NÈGRE et al., 2001).

A MO exerce importância no fornecimento de nutrientes, retenção de cátions, complexação de elementos tóxicos e micronutrientes, estabilidade física, aeração, infiltração e retenção de água, além da manutenção da atividade microbiana (BAYER; MIELNICZUK, 1999). Se envelhecida no solo, pode contribuir para novas mudanças nas características desta matriz, devido à transformação destes resíduos orgânicos com as condições ambientais ao longo do tempo, modificando a interação com quaisquer herbicidas presentes (COX et al., 2004; BARRIUSO et al., 2011).

O teor de MO e a CTC dos solos pode apresentar correlação com a sorção de herbicidas e redução na sua biodisponibilidade (BAILEY; WHITE, 1964), de modo que a sorção de herbicidas no solo normalmente aumenta com o teor de CO (SMERNIK et al., 2015). As ligações responsáveis por estas interações herbicida-

MO podem ocorrer por meio de forças físicas, como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas, atuando simultaneamente na sorção de uma mesma molécula (PRATA; LAVORENTI, 2000), sendo as principais as pontes de hidrogênio, com grupos carboxílicos, fenólicos e amida, bem como por ligações hidrofóbicas em sítios com a MO (SILVA et al., 2014).

Em solos argilosos, a MO é responsável por 30-40 % da CTC e, de 50-60 % em solos arenosos (VERDADE, 1956). Em solos tropicais, de acordo com Rajj (1981) entre 56 e 82 % da CTC é atribuída à presença de MO. Com a elevação do pH, como em solos agricultáveis em que a acidez deve ser corrigida (pH 5,5-6,5), há dissociação dos grupos orgânicos e incremento significativo das suas cargas (SILVA; MENDONÇA, 2007). Herbicidas iônicos, principalmente herbicidas ácidos fracos, têm retenção mais afetada pelas cargas negativas da MO. Os ácidos fracos são os compostos capazes de doar prótons e formar íons carregados negativamente no solo em condições de pH acima do  $pK_a$  (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Em solos agricultáveis, as moléculas deste tipo de herbicida estarão na forma aniônica, com mesma carga da MO, havendo repulsão eletrostática e maior risco de lixiviação dos herbicidas no perfil do solo.

De acordo com Briceño et al. (2007), práticas agronômicas, como a incorporação de resíduos orgânicos, têm sido frequentemente realizadas para a redução da lixiviação de herbicidas, principalmente em solos de textura mais arenosa contendo baixo teor de MO, os quais possuem maior risco de contaminação da água subterrânea por herbicidas (ROSSI et al., 2005; INOUE et al., 2008; POSSAMAI et al., 2013). De modo que a lixiviação de herbicidas, em geral, diminui em solos ricos em MO e de textura argilosa (INOUE et al., 2008). Com o aumento da sorção dos herbicidas em razão do teor de CO dos solos, menor será a perda de herbicidas no perfil do solo por lixiviação. Por outro lado, uma fração da MO pode se apresentar na forma dissolvida no solo. A presença de matéria orgânica dissolvida pode favorecer a lixiviação pelas interações com o herbicida (transporte facilitado), bem como por interações nas superfícies com o solo (sorção competitiva) (WILLIAMS et al., 2002; COX et al., 2004).

Diversos herbicidas são degradados por microrganismos no solo (TEJADA; BENÍTEZ, 2017). Com a microbiota do solo ativa, esta degradação pode ser mais favorecida. A energia adquirida pelos microrganismos para degradar os herbicidas é

inerente às características do solo e da composição química do material orgânico presente (TEJADA et al., 2010; 2011; TEJADA; BENÍTEZ, 2011). Com a adição de materiais orgânicos de distintas origens, como esterco de ovelha, fibra de coco, casca de pinheiro e borra de café, foi possível verificar redução no  $t_{1/2}$  de herbicidas (ALBARRÁN et al., 2003; FENOLL et al., 2014a; 2014b).

A excreção de enzimas por microrganismos pode também contribuir com a degradação de herbicidas (TEJADA; BENÍTEZ, 2017). Quando complexadas com estas enzimas, formam complexos humo-enzimáticos, catalizadoras deste processo (TEJADA; BENÍTEZ, 2011). Outro aspecto do processo de degradação afetado pelo teor de CO do solo é a remobilização de resíduos ligados ao solo. De acordo com Lavorenti et al. (1998), a remobilização é o processo referente à nova forma de organização do herbicida após estar na forma de resíduo ligado e retornar biodisponível para a solução do solo. Isto pode ocorrer através do estímulo de microrganismos com habilidade fazer com que estes compostos deixem de estar ligados ao solo (KHAN; IVARSON, 1981). Contudo, o processo de remobilização pode ocorrer de maneira mais lenta, em função da decomposição e mineralização da MO no solo (BOLLAG, 1991).

Em sistemas de colheita, como a cana-de-açúcar crua, que acrescentam de 8-20 toneladas  $ha^{-1}$  de palha na superfície do solo (SCHULTZ et al., 2010), há aumento do CO (CANELLAS et al., 2003; RESENDE et al., 2006; CERRI et al., 2011). Além da palha, outros materiais como torta de filtro, vinhaça e cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar são adicionados ao solo, com a finalidade de fertilização e podem afetar o destino ambiental dos herbicidas (GIORI; TORNISIELO; REGITANO, 2014). Neste sentido, entender a relação destes materiais orgânicos com herbicidas aplicados neste sistema de cultivo pode favorecer o manejo correto dos herbicidas no controle de plantas daninhas e na minimização dos riscos de contaminação por estes compostos.

## Referências

ALBARRÁN, A. et al. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. **Soil Use and Management**, Wallingford, v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.

ALMEIDA JUNIOR, A. B. et al. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Agriambi**, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1004-1013, 2011.

ARMEL, G. R. et al. Comparisons of the experimental herbicide DPX-KJM44 with aminopyralid for control of key invasive weeds in Tennessee. **Proceedings Weed Science Society of America**, Orlando, v. 49, p. 410, 2009.

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bioactivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 12, n. 4, p. 334-332, 1964.

BARRIUSO, E. et al. Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: experimental data and modelling approach. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 106, n. 1, p. 117-133, 2011.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A., CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. p. 9-26.

BEDMAR, F.; GIANELLI, V. Comportamiento de los herbicidas em el suelo. In: FERNÁNDEZ, O. A.; LEGUIZAMÓN, E. S.; ACCIARESI, H. A. **Malezas e invasoras de la Argentina: ecología y manejo**. Bahia Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur, 2014. cap. 14, p. 361-390.

BELL, J. L.; BURKE, I. C.; PRATHER, T. S. Uptake, translocation and metabolism of aminocyclopyrachlor in prickly lettuce, rush skeletonweed and yellow starthistle. **Pest Management Science**, London, v. 67, n. 10, p. 1338-1348, 2011.

BOLLAG, J. M. Enzymatic binding of pesticide degradation products to soil organic matter and their possible release. In: COATS, J. R. **Pesticide transformation products**. Fate and significance in the environment. Washington, DC: ACS, 1991. p. 122-132.

BONFLEUR, E. J. et al. Organomineral interactions and herbicide sorption in Brazilian tropical and subtropical oxisols under no-tillage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 64, n. 20, p. 3925-3934, 2015.

BRICEÑO, G.; PALMA, G.; DURÁN, N. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 37, n. 3, p. 233-271, 2007.

CABRERA, A. et al. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 65, n. 5, p. 694-700, 2012.

CANELLAS, L. P. et al. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhicho e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 935-944, 2003.

CERRI, C. C. et al. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, n. 1, p. 23-28, 2011.

CHEFETZ, B. et al. Pyrene sorption by natural organic matter. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 34, n. 14, p. 2925-2930, 2000.

CLAUS, J. S. et al. Aminocyclopyrachlor development and registration update. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY, 64., 2009, Kansas City. **Proceedings...** Westminster, CO: NCWSS, 2009.

CONKLIN, K. L.; LYM, R. G. Effect of temperature and moisture on aminocyclopyrachlor soil half-life. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 3, p. 552-556, 2013.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. cap. 8, p. 202-242.

COX, L. et al. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 34, n. 21, p. 4600-4605, 2000.

COX, L. et al. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 52, n. 18, p. 5635-5642, 2004.

DUPONT. **DPX-MAT28**: herbicide. Wilmington, DE, 2009. 8 p. (Technical Bulletin). Disponível em: <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf>. Acesso em: 30 mai. 2018.

DURKIN, P. R. **Aminocyclopyrachlor**: Human health and ecological risk assessment. Final Report. Fayetteville, NY, 2012. 226 p. Disponível em: <https://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/pdfs/Aminocyclopyrachlor.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2018.

FENOLL, J. et al. Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 49, n. 8, p. 601-608, 2014a.

FENOLL, J. et al. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 493, p. 124-132, 2014b.

FINKELSTEIN, B. L. et al. **Discovery of aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28)**: a new broad-spectrum auxinic herbicide. In: ACS NATIONAL MEETING, 236., 2008, Philadelphia, PA. **Proceedings...** Washington, DC: ACS, 2008. abs. 19.

FLESSNER, M. L.; DUTE, R. R.; MCELROY, J. S. Anatomical response of St. Augustine grass to aminocyclopyrachlor treatment. **Weed Science**, Champaign, v. 59, n. 2, p. 263-269, 2011.

FAO. **Data:** Crop production. Rome, 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>. Acesso em: 28 jan. 2019.

FRANCISCO, J. G. et al. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

FRANCISCO, J. G. et al. Soil factors effects on the mineralization, extractable residue, and bound residue formation of aminocyclopyrachlor in three tropical soils. **Agronomy**, Basel, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2018. Doi: 10.3390/agronomy8010001.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental de herbicidas. In: ROMAN, E. S. (Ed.) **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 57-87.

GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 4, p. 1935, 2014.

GIORI, F. G. et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

GRUNDMANN, S. et al. Impact of soil water regime on degradation and plant uptake behavior of the herbicide isoproturon in different soil types. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 10, p. 1461-1467, 2011.

GUERRA, N. et al. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N. et al. Sensibility of plant species to herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 609-617, 2014.

GUERRA, N. et al. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 345-356, 2016.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HALL, K. E. et al. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of Environmental Management**, London, v. 159, p. 227-234, 2015.

INOUE, M. H. et al. Calagem e potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 20, n. 1, p. 125-132, 2002.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INOUE, M. H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 825-833, 2010.

JENKS, B. M.; WALTER, T. D. Long-Term Yellow Toadflax Control in Rangeland with Aminocyclopyrachlor. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY, 67., 2012, St. Louis. **Proceedings...** Westminster, CO: NCWSS, 2009.

KHAN, S. U.; IVARSON, K. C. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 29, n. 6, p. 1301-1303, 1981.

KHORRAM, M. S. et al. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 44, p. 269-279, 2016.

KNISS, A. R.; LYON, D. J. Winter wheat response to preplant applications of aminocyclopyrachlor. **Weed Technology**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 51-57, 2011.

KOEPKE-HILL, R. M. et al. Control of silk tree (*Albizia julibrissin*) with aminocyclopyrachlor and other herbicides. **Weed Science**, Champaign, v. 60, n. 3, p. 345-349, 2012.

LAVORENTI, A. et al. Remobilization of bound anilazine residues in fulvic acids. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 33-44, 1998.

LEWIS, D. F. et al. Effect of Ambient Moisture on Aminocyclopyrachlor Efficacy. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 2, p. 317-322, 2013.

LINDENMAYER, B.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Selected invasive species control using aminocyclopyrachlor. In: WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE ANNUAL MEETING, 62., 2009, Albuquerque. **Proceedings...** Las Cruces, NM: WSWS, 2009. p. 42-43.

LINDENMAYER, R. B. **Understanding aminocyclopyrachlor behavior in soil and plants**. 2012. Thesis (Doctor) - Colorado State University, Fort Collins, 2012.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, London, v. 122, p. 76-84, 2013.

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

MELTING, F. B. **Soil microbial ecology**: Applications in agricultural and environmental management. New York: Marcel Dekker, 1993. 646 p.

MENDES, K. F. et al. Lixiviação do hexazinone e da mistura hexazinone+ diuron em colunas de solos com texturas distintas. **Revista Agro@ambiente On-line**, Monte Cristo, v. 7, n. 2, p. 218-224, 2013.

MENDES, K. F. et al. Methodologies to study the behavior of herbicides on plants and the soil using radioisotopes. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 35, p. 1-21, 2017.

MENDES, K. F. et al. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotrione in a tropical soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 316, p. 11-18, 2018.

MENDOZA-HUIZAR, L. H. Analysis of chemical reactivity of aminocyclopyrachlor herbicide through the Fukui function. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Belgrado, v. 80, n. 6, p. 767-777, 2015.

MOITINHO, M. R. et al. Efeito do preparo do solo e resíduo da colheita de cana-de-açúcar sobre a emissão de CO<sub>2</sub>. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 6, p. 1720-1728, 2013.

MONQUERO, P. A. et al. Mobilidade e persistência de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 411-417, 2008.

NÈGRE, M. et al. Interaction of imidazolinone herbicides with soil humic acids. Experimental results and molecular modeling. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 36, n. 2, p. 107-125, 2001.

NOVOTNY, E. H.; MARTIN-NETO, L. Propriedades coloidais da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed.. Porto Alegre: Metropole, 2008. p. 27-43.

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

OLIVEIRA, M. F. et al. 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**, Brasília, DF, v. 36, n. 1, p. 37-41, 2001.

OLIVEIRA, M. F. et al. Imazaquin sorption in surface and subsurface soil samples. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 41, n. 3, p. 461-468, 2006.

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

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C. Sorption-desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 59, n. 8, p. 4045-4050, 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 47, n. 2, p. 243-248, 1999.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Adsorption** – desorption using a batch equilibrium method. Paris: 2000. 44 p. (OECD, 106).

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Guidelines for testing of chemicals**. Aerobic and anaerobic transformation in soil. Paris: 2002a. 17 p. (Test, 307).

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Guideline for the Testing of Chemicals - Leaching in Soil Columns**. Paris: 2002b. 15 p. (Revised Proposal for a New Guideline, 312).

PATTON, A. J. et al. Potential damage to sensitive landscape plants from wood chips of aminocyclopyrachlor damaged trees. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 4, p. 803-809, 2013.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE – PPDB. **Footprint:** creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe. Hertfordshire: University of Hertfordshire, Developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), 2018. (FP6-SSP-022704). Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acesso em: 18 nov. 2018.

POSSAMAI, A. C. S. et al. Leaching potential and residual effect of amicarbazone in soils of contrasting texture. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 34, n. 5, p. 2203-2210, 2013.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

QUEIROZ, S. D. N. et al. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do Aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p.378-381, 2009.

RAIJ, B. V. **Mecanismos de interação entre solos e nutrientes**. Avaliação da fertilidade do solo. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981.

RESENDE, A. S. et al. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, NE Brazil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 281, n. 1-2, p. 339-351, 2006.

RITTENHOUSE, J. L.; RICE, P. J.; SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C. Assessing biochar's ability to reduce bioavailability of aminocyclopyrachlor in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 189, p. 92-97, 2014.

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 701-710, 2005.

ROSSI, L. **Proposed registration of aminocyclopyrachlor on non-crop areas, sod farms, and residential lawns**. Washington, DC: USEPA, Office of Pesticide Programs Registration Division, 2010.

RYMAN, J.; MILLER, J. S.; MORTON, T. **Aminocyclopyrachlor: human health risk assessment for proposed uses as herbicide**. Washington, DC: USEPA, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 2010. 76 p.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - Uma revisão. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 12, n. 2, p. 188-201, 2013.

SCHULTZ, N. et al. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, n. 3, p. 811-820, 2010.

SENSEMAN, S. A. **Herbicide Handbook**. 9. ed. Lawrence, KS: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.

SILVA, A. A. et al. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa, 2014. p. 167-216.

SILVA, G. S. et al. Influence of Sugarcane Straw on Aminocyclopyrachlor Leaching in a Green-Cane Harvesting System. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 229, n. 5, p. 156, 2018.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria Orgânica do Solo. In: NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.

SILVA, R. O. et al. Degradation and sorption of fipronil and atrazine in Latossols with organic residues from sugarcane crop. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 46, n. 7, p. 1172-1177, 2016.

SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 119, p. 99-104, 2015.

STRACHAN, S. D. et al. Vapor movement of synthetic auxin herbicides: aminocyclopyrachlor, aminocyclopyrachlor-methyl ester, dicamba, and aminopyralid. **Weed Science**, Champaign, v. 58, n. 2, p. 103-108, 2010.

STRACHAN, S. D. et al. Correlation of chemical analysis of residual levels of aminocyclopyrachlor in soil to biological responses of alfalfa, cotton, soybean, and sunflower. **Weed Technology**, Champaign, v. 25, n. 2, p. 239-244, 2011.

TEJADA, M. et al. Application of MCPA herbicide on soils amended with biostimulants: short-time effects on soil biological properties. **Chemosphere**, Oxford, v. 80, n. 9, p. 1088-1094, 2010.

TEJADA, M.; BENÍTEZ, C. Organic amendment based on vermicompost and compost: differences on soil properties and maize yield. **Waste Management & Research**, London, v. 29, n. 11, p. 1185-1196, 2011.

TEJADA, M.; BENÍTEZ, C. Flazasulfuron behavior in a soil amended with different organic wastes. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 117-118, p. 81-87, 2017.

TURNER, R. G. et al. Introduction to DuPont's new aminocyclopyrachlor herbicide for vegetation management weed and brush control. In: WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE ANNUAL MEETING, 62., 2009, Albuquerque. **Proceedings...** Las Cruces, NM: WSWWS, 2009. p. 43-44.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA. **Sustentabilidade – Meio Ambiente**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={0C8534A8-4952-8280-C5F6FB9276B7}>. Acesso em: 06 abr. 2018.

USEPA. **Registration of the new active ingredient aminocyclopyrachlor for use on non-crop areas, sod farms, turf, and residential lawns.** Washington, DC: Office of Pesticide Programs, Registration Division, 2010. 23 p. (EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014). Disponível em: <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014>. Acesso em: 03 mar. 2018.

VERDADE, F. C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, Campinas, v. 15, n. 4, p. 35-42, 1956.

WESTRA, P. et al. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY, 63., 2008, Champaign. **Proceedings...** Westminster, CO: NCWSS, 2009.

WESTRA, E. P. et al. Dissipation and leaching of pyroxasulfone and S-metolachlor. **Weed Technology**, Champaign, v. 28, n. 1, p. 72-81, 2014.

WILLIAMS, C. F.; LETEY, J.; FARMER, W. J. Molecular weight of dissolved organic matter–napropamide complex transported through soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 2, p. 619-627, 2002.

### 3. SORÇÃO-DESORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO AMINOCYCLOPYRACHLOR EM SOLO COM ADIÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS DERIVADOS DO SISTEMA DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR

#### Resumo

O manejo correto de um novo herbicida depende do conhecimento a respeito do seu comportamento dentro do sistema de cultivo do qual será inserido. No entanto, no Brasil, não há informações a respeito do comportamento do aminocyclopyrachlor no sistema de cana-de-açúcar, o qual se encontra em fase de registro. O objetivo deste estudo foi avaliar o processo de sorção-dessorção do aminocyclopyrachlor em solos com adição de três materiais orgânicos envelhecidos oriundos de cana-de-açúcar e seu transporte via lixiviação. Palha de cana-de-açúcar ( $12 \text{ t ha}^{-1}$ ), torta de filtro ( $90 \text{ t ha}^{-1}$ ) e vinhaça ( $200 \text{ m}^{-3} \text{ ha}^{-1}$ ) foram adicionados ao solo de textura argilosa, envelhecidos por 0, 15, 30 e 60 dias antes da aplicação do herbicida. A sorção e dessorção do aminocyclopyrachlor foram avaliadas pelo método de equilíbrio em "batch" e, na lixiviação do herbicida, os materiais foram aplicados na superfície do solo, sem envelhecimento. A sorção do aminocyclopyrachlor foi baixa, semelhante entre o solo sem adição de material orgânico ( $K_d = 0,41 \text{ L kg}^{-1}$ ) em relação a todos os tratamentos com material orgânico ( $K_d = 0,17-0,38 \text{ L kg}^{-1}$ ). O envelhecimento deste material no solo promoveu redução no  $K_d$  em 1,29 vezes para os tratamentos acrescidos de palha e torta de filtro e 2,23 vezes em solo com adição de vinhaça, em relação ao solo alterado no  $T_0$ . Menos de 2 % do produto ficou retido na palha e torta de filtro e o restante lixiviou no perfil do solo. Com a aplicação de vinhaça, 71 % do herbicida atingiu o lixiviado, e nos demais tratamentos menos de 50 %. Com a adição de palha e torta de filtro ao solo, o aminocyclopyrachlor não teve sua sorção afetada e, com a aplicação de vinhaça, sua sorção foi ainda menor. O risco de contaminação ambiental pelo aminocyclopyrachlor não foi reduzido com a aplicação de materiais orgânicos no solo e se mostrou mais pronunciado quando associado com a aplicação de vinhaça e o aumento de sua lixiviação, de modo que seu manejo neste sistema de cultivo requer atenção.

**Palavras-chave:** Comportamento de herbicidas. Carbono orgânico. Resíduos orgânicos. Mobilidade.

#### Abstract

The correct management of a new herbicide depends on the knowledge about its behavior within the cultivation system from which it will be inserted. However, in Brazil there is no information regarding the behavior of aminocyclopyrachlor in the sugarcane system, for which it is currently being registered. The objective of this study was to evaluate the sorption-desorption process of aminocyclopyrachlor in soils with the addition of three aged organic materials from sugarcane and its transport via leaching. Sugarcane straw ( $12 \text{ t ha}^{-1}$ ), filter cake ( $90 \text{ t ha}^{-1}$ ) and vinasse ( $200 \text{ m}^{-3} \text{ ha}^{-1}$ ) were added to the clayey soil, aged 0, 15, 30 and 60 days before application of the herbicide. Sorption and desorption of aminocyclopyrachlor was evaluated by the batch equilibrium method and the herbicide leaching, the materials were applied to the soil surface without aging. The sorption of aminocyclopyrachlor was low, similar between soil without organic material ( $K_d = 0.41 \text{ L kg}^{-1}$ ) in relation to all treatments with organic material ( $K_d = 0.17-0.38 \text{ L kg}^{-1}$ ). the aging of this material in the soil

promoted reduction in  $K_d$  by 1.29 times for the treatments of straw and filter cake and 2.23 times in soil with addition of vinasse, in relation to the soil altered in  $T_0$ . Less than 2 % of the product was retained in straw and filter cake and the rest leached into the soil profile. With the application of vinasse, 71 % of the herbicide reached the leachate, and in the other treatments less than 50 %. With the addition of straw and filter cake to the soil the aminocyclopyrachlor did not have its sorption affected and, with the application of vinasse, its sorption was even lower. The risk of environmental contamination of aminocyclopyrachlor did not decrease with the application of organic materials to the soil and was more pronounced when associated with vinasse application, so that its management in this cropping system requires attention.

**Keywords:** Behavior herbicide. Organic carbon. Organic residues. Mobility.

### 3.1. Introdução

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com mais de 633 milhões de toneladas produzidas na safra 2017/2018 e 8,6 milhões de hectares plantados em 2018 (CONAB, 2018). Dentro deste sistema agrícola, o uso de materiais orgânicos é uma prática sustentável muito comum e acessível. Em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, onde o sistema de cana-crua (colheita mecanizada sem queima prévia da palhada) é utilizado, valores entre 10-20 t ha<sup>-1</sup> de palha são depositadas sobre o solo (GALDOS et al., 2009; GUERRA et al., 2015), proporcionando melhorias na CTC, acúmulo de nutrientes e CO (CANELLAS et al., 2003). Outros materiais, como a torta de filtro e vinhaça, também são utilizados e contribuem com o aumento do estoque de carbono no solo (FLIEßBACH et al., 2007; ARAÚJO et al., 2008).

O incremento de MO e, conseqüentemente, o aumento do CO no solo é um dos principais fatores que interferem no comportamento de herbicidas no ambiente, pois promove alterações nas propriedades físico-químicas do solo e aumento da retenção e redução da dessorção de herbicidas (PRATA; LAVORENTI, 2000; DECHENE et al., 2014). A disponibilidade dos herbicidas para os demais processos de transporte e transformação no solo é reduzida, bem como o controle de plantas daninhas.

Ao entrar em contato com a matéria orgânica, os herbicidas aplicados diretamente sobre o solo têm sua dinâmica alterada e, possivelmente, o efeito sobre as plantas daninhas diminuído. De modo que a palhada ou qualquer outro material orgânico depositado sobre o solo pode atuar na retenção e ação do herbicida.

Durigan et al. (2004) e Cavenaghi et al. (2007) observaram redução na lixiviação e menor eficiência de controle por herbicidas com a aplicação destes sobre palha de cana-de-açúcar. Diversas pesquisas indicaram que o incremento de CO no solo com aplicação de resíduos orgânicos proporciona aumento da retenção de herbicidas, como o flazasulfuron, atrazine, MCPA, aminocyclopyrachlor e terbuthylazine (WANG et al., 2010; MARTIN, et al. 2012; TATARKOVÁ et al., 2013; CABRERA et al., 2014; TEJADA; BENÍTEZ, 2017). Estudos mostraram redução na lixiviação de metribuzin, flazasulfuron e herbicidas dos grupos das triazinonas e triazinas em solos com adição de resíduos agrícolas (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2013; FENOLL et al., 2014; TEJADA; BENÍTEZ, 2017).

O contato dos materiais orgânicos com os solos no tempo ou o envelhecimento desse material no solo também é tido como interferente na dinâmica do herbicida no solo. Com o fracionamento da palha ou com a decomposição do resíduo orgânico, por exemplo, pode haver mudanças na composição do material. Sigua et al. (1993) indicaram que a hidrofobicidade do material pode aumentar com o envelhecimento no solo, sorvendo menos os herbicidas, tal como a atrazine, que lixiviou 52 % da palha envelhecida para o solo, em comparação a 32 % de lixiviação no resíduo vegetal fresco. Correia et al. (2007) observaram que mudanças na composição da palhada de milho, como aumento nos teores de lignina e celulose (aumento nos sítios de ligação para o herbicida), reduziram a eficiência de controle do imazaquin no solo.

Para o aminocyclopyrachlor (6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid), não existem relatos da relação de resíduos agrícolas na retenção e lixiviação deste composto no solo, bem como o efeito do envelhecimento sobre estes aspectos, principalmente em resíduos agrícolas de sistemas tropicais, apenas alguns trabalhos da interferência do biochar no comportamento deste herbicida. Hall et al. (2015) verificaram que a adição de biochar de pallets de madeira, lascas de madeira e palhada de milho não alteraram a capacidade de sorção do aminocyclopyrachlor. Por outro lado, Rittenhouse et al. (2014) encontraram quase total retenção do aminocyclopyrachlor do solo alterado com biochar de resíduos de moinho de oliva. Deste modo, mais informações são necessárias para entender o comportamento do aminocyclopyrachlor em solos com adição de matéria orgânica.

O aminocyclopyrachlor, que é um herbicida de aplicação via solo e foliar, é o primeiro do grupo das auxinas sintéticas (pyrimidine carboxílicos) (ROSSI, 2010), utilizado em baixas doses ( $35-315 \text{ g ha}^{-1}$ ). Para espécies sensíveis, doses entre  $70-140 \text{ g ha}^{-1}$  já foram suficientes para o controle desejado das plantas daninhas (SENSEMAN, 2007; WESTRA et al., 2008; GUERRA et al., 2013). No Brasil, este herbicida encontra-se em fase de registro para cana-de-açúcar e pastagens (GUERRA et al., 2016). Nos Estados Unidos, é registrado desde 2010 para o controle de plantas daninhas eudicotiledôneas e arbustos em áreas não agrícolas (TURNER et al., 2009; LEWIS et al., 2013). O aminocyclopyrachlor apresenta-se como potencial alternativa de uso em sistemas contendo plantas daninhas resistentes ao glyphosate, acetolactato sintase (ALS) e triazinas (BUKUN et al., 2010).

O aminocyclopyrachlor é um herbicida ácido fraco (constante de dissociação ácida,  $pK_a = 4,65$ ), solúvel em água (solubilidade,  $S_w = 4,2 \text{ g L}^{-1}$  em pH 7 a  $20^\circ\text{C}$ ) e não volátil, que apresenta menor afinidade com compostos lipofílicos (coeficiente de partição octanol-água,  $\text{Log } K_{ow} = -2,48$ ), como é o caso da matéria orgânica do solo (DUPONT, 2009; CABRERA et al., 2012). Possui baixa sorção no solo (coeficiente de sorção,  $K_f = 0,05-1,17 \text{ L kg}^{-1}$ ) e alto potencial de lixiviação (índice de GUS = 3,01) (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; 2013; PPDB, 2018). Vários relatos indicaram a presença do aminocyclopyrachlor a  $0,7-0,9 \text{ m}$  do perfil do solo, mesmo um ano após sua aplicação (RYMAN et al., 2010). Adams e Lym (2015) também verificaram a percolação deste herbicida a  $0,65 \text{ m}$  do perfil do solo, sendo o aminocyclopyrachlor mais móvel em solo com menor teor de argila (23 %) em relação ao solo mais argiloso (73 %), com inibição de mais de 60 % da massa das plantas bioindicadoras, atingindo 25 cm de profundidade no perfil do solo (GUERRA et al., 2016). Entretanto, a presença de materiais orgânicos sobre o solo, como a palha de cana-de-açúcar, reduziu a lixiviação do aminocyclopyrachlor, em quantidades maiores que  $20 \text{ t ha}^{-1}$ , como impedimento físico a este processo (SILVA et al., 2018).

São necessárias maiores informações a respeito do comportamento do aminocyclopyrachlor em função da interação com materiais orgânicos no solo. Mesmo sendo um herbicida mais hidrofílico, mudanças na composição do solo podem afetar sua dinâmica de retenção e transporte. Visto o grande aporte de matéria orgânica do sistema de cultivo da cana-de-açúcar ao solo e a importância do manejo químico de plantas daninhas neste agrossistema. Neste sentido, o objetivo

deste estudo foi avaliar o processo de sorção-dessorção e o transporte via lixiviação do aminocyclopyrachlor em solos com adição de quatro materiais orgânicos envelhecidos oriundos de cana-de-açúcar.

## **3.2. Material e Métodos**

### *3.2.1. Solo*

As amostras de solos foram coletadas da camada superficial (0-10 cm), com prévia limpeza da camada vegetal, em área agrícola experimental no município de Piracicaba – SP, Brasil (22°42'28"S e 47°37'50"W). Estas foram secas ao ar e posteriormente peneiradas em malha de 2 mm. As características físico-químicas do solo estão apresentadas na Tabela 3.1, em que foi classificado como NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico de textura argilosa (SANTOS et al., 2018).

### *3.2.2. Materiais orgânicos derivados do sistema de cultivo de cana-de-açúcar*

Os resíduos orgânicos foram adquiridos de uma usina de cana-de-açúcar da região de Piracicaba, São Paulo, Brasil. As propriedades de cada material orgânico estão dispostas na Tabela 3.2. Os tratamentos de solo com adição de materiais orgânicos receberam palha de cana-de-açúcar (12 t ha<sup>-1</sup>), torta de filtro (90 t ha<sup>-1</sup>) e vinhaça (200 m<sup>-3</sup> ha<sup>-1</sup>), calculados de acordo com a densidade do solo de 1,2 g dm<sup>3</sup>. Foi considerada a média de palha por hectare contida no sistema de cultivo da cana-de-açúcar (LEAL et al., 2013) e a recomendação média de aplicação de torta de filtro e vinhaça para a cultura (RAIJ, 1996).

Nos estudos de sorção-dessorção, os materiais orgânicos foram adicionados ao solo e envelhecidos por 0, 15, 30 e 60 dias antes da aplicação (DAA) do herbicida com análises físico-químicas realizadas a cada período, as quais estão dispostas na Tabela 3.2. No estudo de lixiviação, as mesmas quantidades de cada material não envelhecido foram adicionadas ao topo da coluna anterior no momento da aplicação do herbicida, calculadas com base na área do topo da coluna (19,625 × 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>) em relação ao aplicado por hectare.

**Tabela 3.1** - Propriedades físico-químicas do solo sem e com adição de materiais orgânicos, com e sem envelhecimento. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Propriedades <sup>a</sup>	Solo sem alteração	Solo + palha				Solo + torta de filtro				Solo + vinhaça			
		T0 <sup>b</sup>	T15	T30	T60	T0	T15	T30	T60	T0	T15	T30	T60
Areia (%)							48,3						
Silte (%)							59,0						
Argila (%)							45,8						
pH (CaCl <sub>2</sub> )	6,2	5,9	5,3	6,1	6,1	6,2	5,5	6,3	6,2	5,7	6,0	6,5	6,3
Matéria orgânica (g dm <sup>-3</sup> )	30	69	32	73	63	81	34	77	70	83	36	78	73
Carbono orgânico (%)	1,74	4,01	1,86	4,24	3,63	4,70	1,97	4,47	4,07	4,82	2,09	4,33	4,24
Fósforo (P) (mg dm <sup>-3</sup> )	304	202	275	300	287	296	279	313	307	195	254	229	276
Potássio (K) (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	10,8	4,4	6,7	5,3	5,1	4,7	6,4	5,2	5,4	26,6	43,3	30,4	37,9
Cálcio (Ca) (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	68	66	64	70	70	84	62	80	81	73	77	76	87
Magnésio (Mg) (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	27	18	22	20	19	18	20	20	20	25	33	31	35
H + Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	13	15	13	15	13	13	15	13	13	20	11	8	9
Soma de bases (SB) (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	105,8	88,4	92,7	95,3	94,1	106,7	88,4	105,2	106,4	124,6	153,3	137,4	159,9
Capacidade de troca catiônica (CEC) (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	118,8	103,4	105,7	110,3	107,1	119,7	103,4	118,2	119,4	144,6	164,3	145,4	168,9
Saturação de bases (%)	89	85	88	86	88	89	85	89	89	86	93	94	95

<sup>a</sup> Solo sem e com adição de materiais orgânicos analisados no Laboratório de Fertilizantes Minerais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

<sup>b</sup> Solos com envelhecimento de materiais orgânicos (dias).

**Tabela 3.2** - Propriedades físico-químicas da palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Propriedades	Materiais orgânicos		
	Palha <sup>a</sup>	Torta de filtro	Vinhaça <sup>b</sup>
pH (CaCl <sub>2</sub> 0.01 M)	5,6	7,71	4,4
Densidade (resíduo orgânico)	0,11 g cm <sup>-3</sup>	-	1,05 g mL <sup>-1</sup>
Umidade	9,38%	50,78%	-
Matéria orgânica	78,16%	36,11%	109,69 g L <sup>-1</sup>
Carbono orgânico	42,15%	20,95%	60,94 g L <sup>-1</sup>
Nitrogênio (N)	0,98%	0,61%	2,90 g L <sup>-1</sup>
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,69%	1,00%	0,66 g L <sup>-1</sup>
Potássio (K <sub>2</sub> O)	0,72%	1,08%	11,50 g L <sup>-1</sup>
Cálcio (Ca)	1,42%	1,54%	3,73 g L <sup>-1</sup>
Magnésio (Mg)	0,18%	0,74%	0,74 g L <sup>-1</sup>
Enxofre (S)	0,15%	-	3,50 g L <sup>-1</sup>
Relação C/N	43	35,1	-

<sup>a</sup> Materiais orgânicos analisados no Laboratório de Fertilizantes Minererais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

<sup>b</sup> Material analisado pelo Laboratório de Química Agrícola pertencente a usina fornecedor do material, Região de Piracicaba, São Paulo, Brasil.

### 3.2.3. Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado nos estudos de sorção-dessorção foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 x 3 + 1, em que foram quatro tempos de envelhecimento dos materiais orgânicos aplicados ao solo (0, 15, 30 e 60 DAA do material orgânico no solo, antes da aplicação do herbicida) e três materiais orgânicos (palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar) mais o solo sem a adição destes materiais. Para o estudo de lixiviação, o delineamento foi inteiramente casualizado 4 x 6, onde foram três materiais orgânicos (palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar não envelhecidos) e o solo sem alteração e, seis profundidades do solo (0-0,5, 0,5-0,10, 0,10-0,15, 0,15-0,20, 0,20-0,25 e 0,25-0,30 m). Ambos os estudos foram realizados em duplicatas.

### 3.2.4. Estudo de sorção-dessorção

Os estudos foram realizados de acordo com as diretrizes da OECD-106, "Adsorption-desorption using a batch equilibrium method" (OECD, 2000). Cada unidade experimental consistiu em um tubo de Teflon de 50 mL contendo 10 mL da solução de <sup>14</sup>C-aminocyclopyrachlor para cada concentração e 10 g de solo, resultando na proporção solução-solo de 1:1 (m v<sup>-1</sup>). Os frascos foram agitados em mesa horizontal (modelo TE 140, Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) por 24 h a 200 rpm, em sala escura até a obtenção do tempo de equilíbrio (20 + 2°C) (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; FRANCISCO et al., 2017). Após o equilíbrio,

os tubos foram centrifugados a 7000 rpm por 10 min (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brasil). Foi retirado 1 mL do sobrenadante e adicionado a 10 mL de solução cintiladora (Ultima Gold™, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) e realizada leitura da radioatividade presente em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) (Tri-Carb 2910 TR LSA, LSA PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), por cinco minutos. O total do herbicida sorvido ao solo com e sem alteração foi calculado pela diferença entre a concentração inicial aplicada e a concentração no sobrenadante após o equilíbrio.

O estudo de dessorção foi realizado sequencialmente ao da sorção, em que houve o descarte da solução do estudo de sorção e foram adicionados novos 10 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), sem a presença do herbicida, ao tubo Teflon com as amostras de solo e o herbicida sorvido na etapa anterior. Os tubos foram agitados e centrifugados novamente nas mesmas condições do estudo de sorção. Após a centrifugação, alíquotas de 1 mL foram retiradas do sobrenadante e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora para quantificação da radioatividade em ECL, por 5 min, em duplicata. O total dessorvido do  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor foi calculado pela diferença entre a concentração na solução da etapa de sorção e da dessorção.

### 3.2.5. Modelo de sorção-dessorção

Os coeficientes de sorção foram calculados de acordo com a equação  $K_d = C_s/C_e$ , onde  $C_s$  é a concentração do herbicida sorvido no solo ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do herbicida em equilíbrio na fase líquida ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). O coeficiente de sorção normalizado para o teor de CO foi calculado pela equação  $K_{oc} = (K_d/\%CO) \times 100$ , onde % CO é a porcentagem de CO do solo.

As isotermas de sorção foram calculadas pela equação de Freundlich:  $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$ ; onde  $C_s$  é a concentração ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) de herbicida sorvido ao solo após o equilíbrio;  $K_{fsorção}$  é a constante de equilíbrio Freundlich ( $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de herbicida ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) após o equilíbrio e  $1/n$  é o grau de linearidade da isoterma. Os valores de  $K_f$  da sorção e dessorção foram ajustados em relação ao teor de CO dos solos alterados, a fim de obter a constante de equilíbrio  $K_{foc}$ :  $K_{foc} = (K_f / (\% OC)) \times 100$ . Na dessorção, os valores de  $K_{fdessorção}$  e  $1/n$  foram determinados da mesma forma que os coeficientes da sorção. O coeficiente de histerese ( $H$ ) para as isotermas de dessorção foi calculado de acordo com a fórmula

$H = (1/n_{\text{dessorção}}) / (1/n_{\text{sorção}})$ , onde  $1/n_{\text{sorção}}$  e  $1/n_{\text{dessorção}}$  são as curvas de Freundlich obtidas para as isotermas de sorção e dessorção, respectivamente (BARRIUSO et al., 1994).

### 3.2.6. Estudo de lixiviação em colunas

O estudo de lixiviação em colunas foi realizado de acordo com as diretrizes da OCDE-312, “*Leaching in Soil Columns*” (OECD, 2004). Foram preparadas colunas de vidro (50 cm) para cada tratamento. Nas extremidades de cada coluna foram colocadas lâ de vidro e a parte cônica foi preenchida com areia fina (lavada com HCl e seca em estufa a 100°C). O preenchimento da coluna com o solo foi realizado até a altura de 30 cm. Cada material orgânico foi aplicado no topo da coluna com auxílio de uma espátula. Posteriormente, as colunas foram saturadas em provetas de 2,0 L para molhá-las lentamente com fluxo ascendente com uma solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> de tal maneira que o nível da solução não ultrapassasse 0,10 m da parte superior do solo, por aproximadamente 30 minutos. A drenagem da solução de  $\text{CaCl}_2$  foi realizada por um período de 30 minutos após a saturação da coluna. A aplicação de 200 µL da solução de trabalho contendo <sup>14</sup>C-aminocyclopyrachlor foi realizada. O solo foi coberto com disco de lâ de vidro e, sobre este, colocado um funil invertido para possibilitar a conexão das mangueiras da bomba peristáltica (modelo ISM942, Ismatec, Wertheim, Germany) com simulação de precipitação de 200 mm, com uma solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>, em um fluxo de aproximadamente 8 mL h<sup>-1</sup>, por 48 h.

O lixiviado das colunas contendo <sup>14</sup>C-aminocyclopyrachlor foi coletado em frascos de Schott de 250 mL a cada 12 horas (após 50, 100, 150 e 200 mm de chuva simulada). Alíquotas de 10 mL deste lixiviado foram retiradas, em duplicata, e adicionadas a frascos contendo 10 mL do coquetel de cintilação (Insta-gel Plus, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), a fim de ser realizada a leitura no ECL. Após 48 h de chuva simulada, os solos das colunas foram cuidadosamente removidos em seções iguais. Os solos seccionados foram secos em temperatura ambiente por 24 h, moídos e homogeneizados em um moinho mecânico (Marconi MA330, Piracicaba, SP, Brasil). Em triplicatas, subamostras de cada profundidade das colunas foram pesadas (0,2 g cada) e, posteriormente, queimadas em oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA) para quantificação da radioatividade presente em cada profundidade. Todo o carbono

orgânico da amostra, na forma de  $^{14}\text{CO}_2$  desprendido com a queima no *oxidizer*, derivado do  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor, foi fixado em solução cintiladora e, posteriormente, a radioatividade foi verificada em ECL. A radioatividade de cada subamostra foi extrapolada para o peso total de cada profundidade do solo e os resultados foram expressos pela porcentagem relativa do herbicida aplicado inicialmente, encontrado em cada segmento da coluna.

### 3.2.7. *Análise estatística*

Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e aplicação do teste F aos dados referentes à sorção-dessorção e lixiviação do aminocyclopyrachlor em solos com e sem adição de materiais orgânicos. Ainda no estudo de sorção-dessorção foi aplicado um teste comparativo por contraste, a fim de verificar a diferença dos tratamentos em relação ao solo controle. As porcentagens de lixiviação do aminocyclopyrachlor em cada profundidade na coluna de solo e do lixiviado, para cada tratamento, foram comparadas pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). As figuras foram plotadas usando Sigma Plot (Versão 10.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA) para apresentar as isotermas de sorção-dessorção e as porcentagens de lixiviação em cada tratamento.

## 3.3. Resultados e discussão

### 3.3.1. *Balço de massa*

A recuperação (soma das porcentagens de herbicidas nas profundidades do solo e lixiviados) foi de 100-110 % para  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor, dentro do intervalo recomendado para substâncias radiomarcadas (90-110 %) de acordo com a OECD (2004).

### 3.3.2. *Sorção e dessorção*

A análise de variância indicou que as condições de solo (com e sem aplicação de material orgânico) associadas aos tempos de envelhecimento dos materiais foram estatisticamente significativas na sorção do aminocyclopyrachlor no solo ( $p < 0,01$ ), de modo que o teste de contraste indicou que todos os tratamentos (com e sem envelhecimento) apresentaram sorção menor que no solo sem adição destes materiais ( $p < 0,01$ ) (Tabela 3.3).

A sorção do aminocyclopyrachlor, indicado pelo  $K_d$ , foi maior ( $0,41 \text{ L kg}^{-1}$ ) em solo sem adição de material orgânico quando comparado com todos os solos em que foram acrescidos de palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça ( $0,17\text{-}0,38 \text{ L kg}^{-1}$ ) (Tabela 3.3). No geral, dentro de cada tratamento de solo modificado com material orgânico, o envelhecimento deste material no solo ( $T_{60}$ ) promoveu redução no  $K_d$  em 1,29 vezes para os tratamentos acrescidos de palha e torta de filtro e 2,23 vezes em solo com adição de vinhaça, em relação ao solo alterado no  $T_0$ . Para outros herbicidas ácidos fracos, como nicosulfuron e MCPA, Trigo et al. (2014) constataram que o envelhecimento do biochar derivado da casca de noz de macadâmia aumentou o pH dos solos, promovendo maior repulsão de cargas entre o material orgânico e os herbicidas na forma aniônica, o que pode explicar o efeito do material orgânico envelhecido na sorção do aminocyclopyrachlor, visto que o envelhecimento dos materiais orgânicos no solo mantiveram (com adição de torta de filtro) ou cresceram (com adição de palha e vinhaça) o valor do pH nos tratamentos com mais de 30 dias de envelhecimento (Tabela 3.2).

Para o  $K_d$  normalizado em relação ao teor de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ), presente em cada tratamento, os valores foram menores para os solos com adição de material orgânico ( $4,03\text{-}17,77 \text{ L kg}^{-1}$ ) em relação ao solo sem adição ( $23,49 \text{ L kg}^{-1}$ ) (Tabela 3.3), indicando que o CO não foi responsável pela retenção do aminocyclopyrachlor no solo, como citado por Oliveira Junior et al. (2011). Contudo, os mesmos autores verificaram aumento da sorção em relação aos teores de CO dos solos ( $R^2 = 0,88$ ). Nos casos em que o herbicida apresenta baixa afinidade com a matéria orgânica do solo, outros fatores, como teor de argila, podem estar diretamente relacionados com a retenção do produto. Oliveira Junior et al. (2011) reportaram que a sorção do aminocyclopyrachlor está relacionada com a variação textural dos solos ( $R^2 = 0,84$ ) (teor de argila =  $0,61\text{-}2,17 \%$ ). Francisco et al. (2017) também verificaram a mesma correlação ( $R^2 = 0,99$ ) (teor de argila =  $13,8\text{-}74,1 \%$ ).

As isotermas de Freundlich (Tabela 3.3) foram adequadas ( $R^2 > 0,98$ ) para descrever a sorção do aminocyclopyrachlor em solos com e sem adição de materiais orgânicos derivados do sistema de cultivo da cana-de-açúcar (Figura 3.1).

Os valores de  $K_f$  para a sorção do aminocyclopyrachlor nos solos com adição de material orgânico variaram de 0,17-0,38  $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$  em comparação com o solo sem adição 0,41  $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ , semelhantes aos valores de  $K_d$  (Tabela 3.3), corroborando com os resultados reportados por Oliveira Junior et al. (2011), que encontraram baixos valores de  $K_f$  entre 0,06-1,16  $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$  para o aminocyclopyrachlor em 14 solos brasileiros e por Francisco et al. (2017), que verificaram  $K_f$  baixos, de 0,37-1,34  $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ , em três solos brasileiros.

**Tabela 3.3** - Parâmetros da sorção do aminocyclopyrachlor em solos sem adição de materiais orgânicos e com adição de palha de cana-de-açúcar (12 t ha<sup>-1</sup>), torta de filtro (90 t ha<sup>-1</sup>) e vinhaça (200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Condição do solo	Tempo de envelhecimento <sup>a</sup>	K <sub>d</sub> (sorção)	K <sub>oc</sub> (sorção)	K <sub>f</sub> (sorção)	K <sub>foc</sub> (sorção)	1/n (sorção)	R <sup>2</sup>	Sorção (%)
		(L kg <sup>-1</sup> )		(μmol <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> kg <sup>-1</sup> )				
Solo sem adição de material orgânico	-	0.41 (0.40-0.42) <sup>b</sup>	23.49 (22.84-24.14)	0.41 (0.40-0.42)	23.71 (23.26-24.16)	0.92 ± 0.09 <sup>c</sup>	0.99	28.97
	T0	0.35 (0.35-0.35)	8.72 (8.62-8.82)*	0.35 (0.34-0.35)	8.64 (8.45-8.83)	1.02 ± 0.08	0.99	25.89
Solo + palha	T15	0.33 (0.30-0.36)	17.77 (16.23-19.28)*	0.33 (0.32-0.34)	17.92 (17.33-18.51)	0.93 ± 0.07	0.99	24.70
	T30	0.33 (0.32-0.35)	7.88 (7.63-8.14)*	0.31 (0.31-0.32)	7.41 (7.36-7.46)	0.75 ± 0.04	0.99	24.90
	T60	0.27 (0.27-0.27)	7.46 (7.43-7.48)*	0.26 (0.26-0.27)	7.23 (7.18-7.29)	1.02 ± 0.10	0.99	21.42
	T0	0.35 (0.35-0.35)	7.43 (7.34-7.51)*	0.37 (0.36-0.38)	7.85 (7.54-8.15)	0.94 ± 0.05	0.99	27.30
Solo + torta de filtro	T15	0.33 (0.30-0.36)	16.68 (15.25-18.11)*	0.40 (0.39-0.41)	20.06 (19.58-20.53)	0.95 ± 0.05	0.99	28.85
	T30	0.33 (0.32-0.35)	7.46 (7.22-7.71)*	0.42 (0.40-0.45)	9.48 (8.83-10.13)	0.97 ± 0.03	0.99	30.03
	T60	0.27 (0.27-0.27)	6.71 (6.68-6.73)*	0.35 (0.35-0.36)	8.70 (8.66-8.75)	0.95 ± 0.01	0.99	26.06
	T0	0.38 (0.37-0.39)	7.91 (7.71-8.10)*	0.38 (0.37-0.38)	7.84 (7.72-7.96)	0.86 ± 0.05	0.99	27.60
Solo + vinhaça	T15	0.23 (0.23-0.23)	10.95 (10.84-11.06)*	0.21 (0.19-0.23)	10.18 (9.32-11.04)	1.19 ± 0.13	0.98	18.58
	T30	0.18 (0.18-0.18)	4.05 (4.03-4.07)*	0.18 (0.18-0.18)	4.06 (4.06-4.06)	0.85 ± 0.04	0.99	15.49
	T60	0.17(0.17-0.17)	4.03 (3.87-4.19)*	0.17(0.16-0.17)	4.14 (4.08-4.20)	0.95 ± 0.05	0.99	14.59

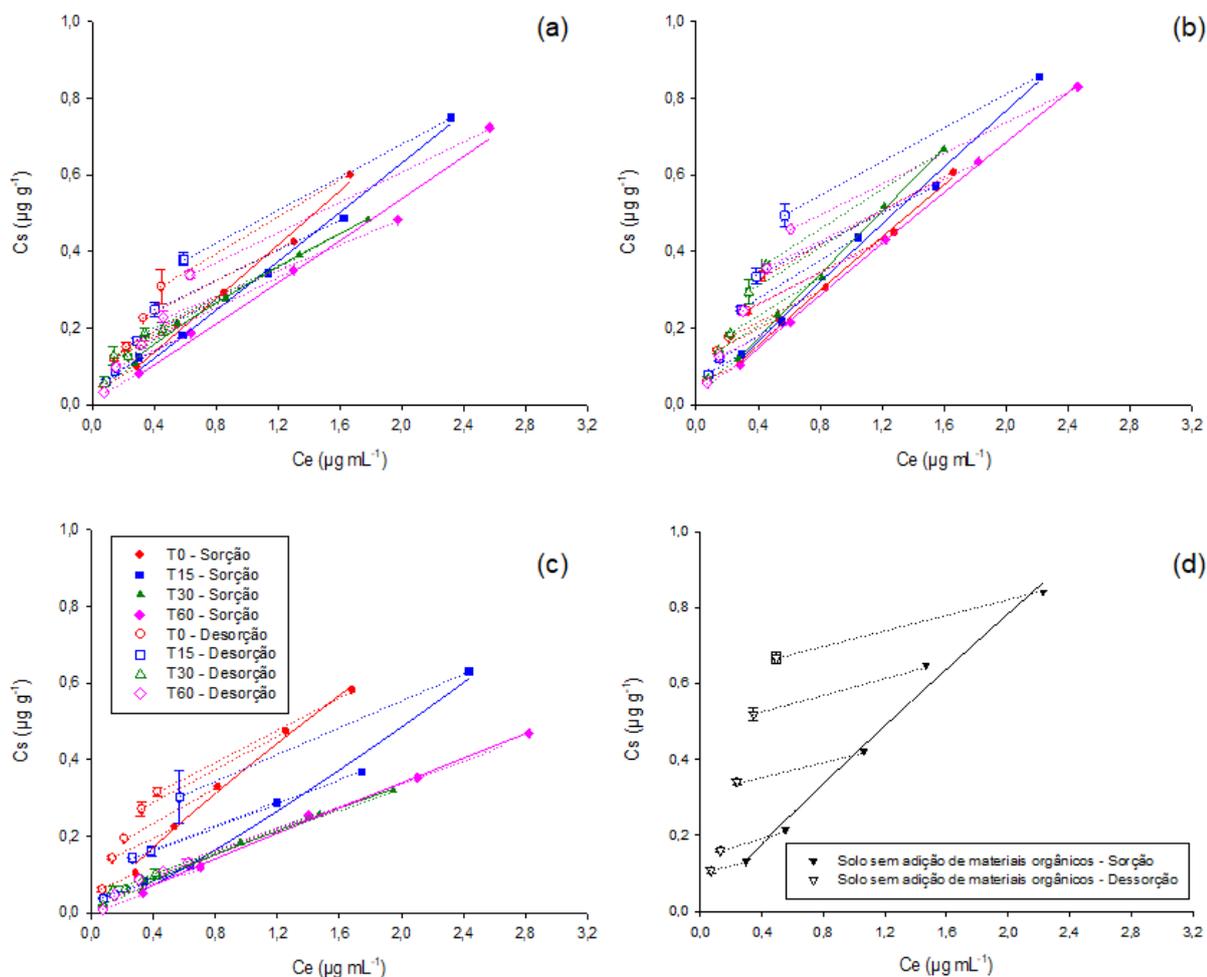
\*Valores diferentes estatisticamente pelo teste de contraste em relação ao solo sem adição de material orgânico ( $p > 0,01$ ).

<sup>a</sup> Tempo de envelhecimento dos solos com adição de materiais orgânicos.

<sup>b</sup> Números em parênteses são intervalos de confiança da média,  $n = 2$ .

<sup>c</sup> Valor da média de  $1/n \pm$  desvio padrão da média.

**Figura 3.1** - Isotermas de sorção e dessorção de Freundlich para o  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor em solo com adição de palha de cana-de-açúcar (12 t ha $^{-1}$ ) (a), torta de filtro (90 t ha $^{-1}$ ) (b), vinhaça (200 m $^3$  ha $^{-1}$ ) (c) e em solo sem adição de materiais orgânicos (controle) (d). Barras representam o erro padrão da média ( $n = 2$ ) de  $C_e$  (concentração em equilíbrio) e  $C_s$  (concentração no solo). Símbolos podem cobrir as barras. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019



No que diz respeito à sorção do aminocyclopyrachlor em relação ao CO, os valores de  $K_{oc}$  e  $K_{foc}$  indicaram que, quanto menor o teor de CO (1,74 % no solo controle), maior a sorção do herbicida (Tabelas 3.2 e 3.3). Cabrera et al. (2014) também verificaram que a sorção do aminocyclopyrachlor aumenta com o teor de CO do solo, com teor de CO (69,3 %) a sorção foi de  $25,4 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$  e com alto teor de CO (77,7 %) a sorção do herbicida reduziu para  $0,62 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ .

Herbicidas iônicos, como o aminocyclopyrachlor (ácido fraco), quando na presença de  $\text{pH} > \text{pK}_a = 4,26$  (PPDB, 2018), encontram-se em sua maior parte na forma aniônica no solo, onde as cargas negativas das partículas do solo e da MO repelem as cargas negativas do herbicida, o que explica a menor sorção deste

composto em solos nestas condições, visto que a dissociação de compostos carboxílicos e fenólicos da MO em solos agrícolas incrementa as quantidades de cargas negativas do solo (NOVOTNY; MARTIN-NETO, 2008). Os valores de pH deste estudo estiveram na faixa de 5,5-6,5 (Tabela 3.2), a eletronegatividade da MO teoricamente foi maior, culminando em menor sorção do herbicida.

Cabrera et al. (2012) observaram efeito do pH na sorção do aminocyclopyrachlor. Em solos com  $\text{pH} = \text{pK}_a$  (ou seja,  $\text{pH} = 4,6$ ), verificaram que a protonação do herbicida favoreceu sua sorção (86 % do total aplicado), em  $\text{pH} > \text{pK}_a$  ( $\text{pH} = 6,1$ ), menores foram os valores da sorção (53 % do total aplicado) e em solo ácido de  $\text{pH} < \text{pK}_a$  ( $\text{pH} = 2,8$ ), melhor foi a condição de pH para a sorção da molécula às partículas de argila (96 % do total aplicado). Segundo Oliveira Junior et al. (2011), a presença de pH mais ácido do solo, os valores de  $K_f$  para o aminocyclopyrachlor tendem a ser maiores, em solos com teor de CO maior que 1,6 %. Tais como todos os valores de CO verificados no presente estudo (Tabela 3.2). De modo que em condições aniônicas, herbicidas como o aminocyclopyrachlor, podem apresentar fracas forças de sorção, como as de van der Waal's (BOHN et al., 2001), o que também pode justificar a baixa sorção do aminocyclopyrachlor na presente pesquisa.

As porcentagens sorvidas do aminocyclopyrachlor em relação ao total aplicado não foram maiores que 30 % (Tabela 3.3), com menores valores encontrados para o solo em que foi adicionada a vinhaça (~19 %). Lourencetti et al. (2012) verificaram que a adição de vinhaça no solo duplicou a saturação de bases no solo, de modo a alterar os mecanismos e locais disponíveis para a sorção de cátions no solo. No presente estudo, verificou-se que, mesmo com o aumento da CTC dos solos alterados com vinhaça, houve também o aumento da saturação de bases em solos envelhecidos tratados com vinhaça em relação aos demais tratamentos (Tabela 3.2), sugerindo que a menor quantidade de sítios de ligação no solo possa explicar a menor sorção do aminocyclopyrachlor em solos contendo vinhaça.

A análise de variância aplicada aos valores de dessorção do aminocyclopyrachlor nos solos não indicou interação entre as condições do solo e o tempo de envelhecimento do material ( $p > 0,01$ ). Independente da interação, para todos os valores de dessorção quando comparados ao solo sem adição de

materiais, houve significância estatística ( $p > 0,01$ ), indicando a redução na dessorção do herbicida em solo com maior teor de CO (Tabela 3.4).

Os valores de  $K_d$  da dessorção para o aminocyclopyrachlor (Tabela 3.4), em todos os solos com adição de material orgânico, foram mais baixos (0,24-0,89 L kg<sup>-1</sup>) em relação ao solo sem adição (1,41 L kg<sup>-1</sup>). Os valores de  $K_{oc}$  da dessorção apresentaram semelhança com a sorção, indicando baixa afinidade do herbicida com o CO e maior dessorção do herbicida. As isothermas de Freundlich da dessorção foram bem ajustadas ( $R^2 > 0,94$ ) e indicaram que a sorção é reversível (Tabela 3.4).

A dessorção do herbicida foi maior quando associado a solos com adição de materiais orgânicos derivados da cana-de-açúcar, o que indicou um grau de reversibilidade da sorção ou histerese ( $H < 1$ ), corroborando com os dados reportados ( $H = 1,04-1,07$ ) por Francisco et al. (2017). O esperado é que herbicidas mais polares, como o aminocyclopyrachlor ( $K_{ow} = -2,48$ ) (PPDB, 2018), tendem a estar menos relacionados com o CO dos solos e, portanto, menos sorvidos. Outra hipótese é de que para herbicidas com maior correlação de sorção com a argila, como o aminocyclopyrachlor (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; 2013; FRANCISCO et al., 2017), a presença de MO no solo pode competir com o herbicida pelos sítios de sorção na argila (COX et al., 2004; SILVA et al., 2014; BONFLEUR et al., 2015), dificultando a sorção e contribuindo para o aumento da dessorção de herbicidas. Contudo, mais estudos são necessários para a compreensão deste comportamento do aminocyclopyrachlor em solos com materiais orgânicos oriundos da cana-de-açúcar.

Houve retorno de grande parte do herbicida sorvido (>90 %) para a solução do solo, independente da adição de materiais orgânicos ao solo (Tabela 3.4). A biodisponibilidade do herbicida está intimamente relacionada à eficácia do produto aplicado, assim, estando livre na solução do solo, o produto poderá ser absorvido e exercer sua eficácia de controle químico. Contudo, a presença do herbicida na solução do solo também pode proporcionar a lixiviação do produto, e, conseqüentemente, o risco de contaminação de águas subterrâneas é aumentado.

**Tabela 3.4** - Parâmetros da dessorção do aminocyclopyrachlor em solos sem adição de materiais orgânicos (controle) e com adição de palha de cana-de-açúcar (12 t ha<sup>-1</sup>), torta de filtro (90 t ha<sup>-1</sup>) e vinhaça (200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Condição do solo	Tempo de envelhecimento <sup>a</sup>	K <sub>d</sub> (dessorção)	K <sub>oc</sub> (dessorção)	K <sub>f</sub> (dessorção)	K <sub>foc</sub> (dessorção)	1/n (dessorção)	R <sup>2</sup>	H	Dessorção <sup>d</sup> (%)
		(L kg <sup>-1</sup> )		(μmol <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> kg <sup>-1</sup> )					
Solo sem adição de material orgânico	T0	1,41 (1,35-1,47)	81,21 (77,72-84,71)	4,96 (4,80-5,12)	78,73 (69,63-87,83)	0,97 ± 0,08 <sup>c</sup>	0,99	1,05	27,38
	T0	0,72 (0,70-0,74)	17,85 (17,34-18,36)*	0,82 (0,57-1,08)	20,57 (14,12-27,02)	0,88 ± 0,07	0,99	0,86	27,94
Solo + palha	T15	0,62 (0,60-0,65)	33,52 (32,10-34,95)*	0,82 (0,57-1,08)	44,35 (30,44-58,26)	0,88 ± 0,04	0,99	0,95	27,24
	T30	0,61 (0,55-0,66)	14,30 (13,09-15,50)*	0,32 (0,30-0,34)	7,66 (7,21-8,10)	0,61 ± 0,14	0,96	0,81	27,39
	T60	0,52 (0,49-0,54)	14,11 (13,43-14,80)*	0,53 (0,53-0,53)	14,48 (14,38-14,57)	1,02 ± 0,09	0,99	1,00	23,56
Solo + torta de filtro	T0	0,72 (0,70-0,74)	15,20 (14,76-15,63)*	0,66 (0,65-0,68)	14,04 (13,74-14,35)	1,01 ± 0,08	1,00	1,07	28,03
	T15	0,62 (0,60-0,65)	31,49 (30,14-32,83)*	0,66 (0,65-0,66)	33,29 (33,00-33,57)	0,98 ± 0,03	0,99	1,04	28,25
	T30	0,61 (0,55-0,66)	13,53 (12,39-14,67)*	0,77 (0,74-0,80)	17,19 (16,60-17,78)	0,91 ± 0,05	1,00	0,95	28,77
	T60	0,52 (0,49-0,54)	12,69 (12,08-13,31)*	0,73 (0,72-0,75)	17,99 (17,65-18,33)	0,93 ± 0,02	0,99	0,98	28,30
Solo + vinhaça	T0	0,89 (0,88-0,89)	18,38 (18,23-18,47)*	0,63 (0,61-0,65)	13,00 (12,53-13,47)	0,74 ± 0,07	0,99	0,89	27,35
	T15	0,46 (0,44-0,49)	22,24 (21,28-23,21)*	0,58 (0,37-0,78)	27,66 (17,83-37,50)	1,16 ± 0,18	0,98	0,97	20,43
	T30	0,31 (0,30-0,31)	6,77 (6,65-6,90)*	0,20 (0,16-0,24)	4,36 (3,53-5,20)	0,71 ± 0,14	0,94	0,84	17,03
	T60	0,24 (0,23-0,24)	5,56 (5,48-5,63)*	0,20 (0,18-0,22)	4,72 (4,25-5,20)	0,80 ± 0,13	0,97	0,84	16,04

\*Valores diferentes estatisticamente pelo teste de contraste em relação ao solo sem adição de material orgânico ( $p > 0,01$ ).

<sup>a</sup> Tempo de envelhecimento dos solos com adição de materiais orgânicos.

<sup>b</sup> Números em parênteses são intervalos de confiança da média,  $n = 2$ .

<sup>c</sup> Valor da média de  $1/n \pm$  desvio padrão da média.

<sup>d</sup> Dessorção do total aplicado.

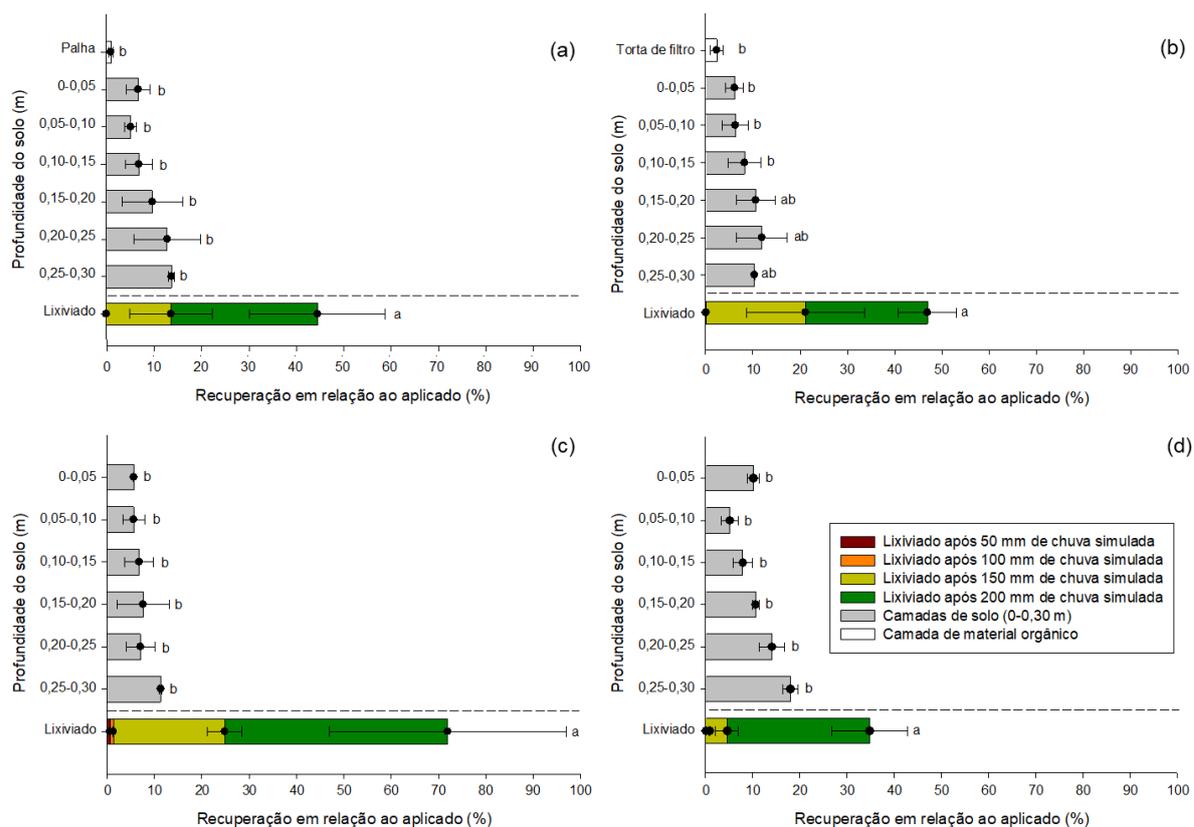
### 3.3.3. Potencial de lixiviação

A aplicação de materiais orgânicos sobre o solo não apresentou interação significativa com a lixiviação do aminocyclopyrachlor em função das profundidades de solo, apenas a distribuição do aminocyclopyrachlor em profundidade do perfil do solo apresentou significância pelo teste F ( $p < 0,01$ ). As diferenças entre a lixiviação em profundidade pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) foram apresentadas na Figura 3.2.

O herbicida ficou distribuído por todo o perfil do solo (0-0,30 m), de modo que, na ausência de material orgânico, houve acúmulo de 10,14 % do produto na superfície do solo (0-0,5 m). Adams e Lym (2015) também verificaram retenção de cerca de 10 % do total aplicado do herbicida até os 0,5 m, em solo argiloso. No solo em que a palha de cana-de-açúcar e a torta de filtro estavam presentes na superfície do solo, o aminocyclopyrachlor ficou retido apenas 1,0 e 2,34 %, respectivamente, na camada contendo estes materiais orgânicos. Christoffoletti et al. (2009) apontaram que herbicidas com caráter mais hidrofílico ( $K_{ow} = <10$ ), como o aminocyclopyrachlor, possuem baixa afinidade com compostos lipofílicos, como a MO e, portanto, apresentam maior mobilidade em materiais orgânicos adicionados ao solo.

Nas demais camadas de solo, o acúmulo do produto foi crescente em relação ao aumento da profundidade em solo com e sem adição de materiais orgânicos. Assim, pouco mais de 60 % do total aplicado ficou distribuído no perfil do solo em colunas sem adição de materiais orgânicos (Figura 3.2). Para o solo com adição de vinhaça, 44,22 % do produto esteve presente no perfil do solo, para solos com palha, 54,42 % do aminocyclopyrachlor ficou retido no solo e com torta de filtro, 53,85 % esteve distribuído no perfil do solo. Silva et al. (2018) verificaram valores maiores que os encontrados nesta pesquisa, com distribuição média do aminocyclopyrachlor no perfil do solo (0-0,30 m) de 74 % e retenção média de 26 % do produto na palha em superfície. Os mesmos autores utilizaram de 10-20 t ha<sup>-1</sup> de palha no topo da coluna, em que na média, proporcionou maior barreira física para o herbicida atingir o solo e ser lixiviado, em relação à quantidade de palha utilizada no presente estudo (12 t ha<sup>-1</sup>). Francisco et al. (2017) obtiveram 97-98,41 % do mesmo herbicida distribuídos ao longo do perfil do solo (0-0,30 m), sem adição de materiais orgânicos, variando essa porcentagem de acordo com o aumento do teor de argila dos solos testados.

**Figura 3.2** - Porcentagens do aminocyclopyrachlor distribuído nas colunas de solo e lixiviado após 200 mm de chuva simulada, em 48 horas. Solo com adição de palha de cana-de-açúcar (12 t ha<sup>-1</sup>) sobre o solo (a), com adição de torta de filtro (90 t ha<sup>-1</sup>) sobre o solo (b), com adição de vinhaça (200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) (c) e solo sem adição de materiais orgânicos (controle) (d). Barras de erro representam o desvio padrão de duplicatas e as letras minúsculas em frente às colunas representam a diferença significativa entre a quantidade de herbicida na profundidade do solo, materiais orgânicos e lixiviados pelo teste de Tukey ( $p < 0,01$ ,  $n = 2$ ). DMS (profundidade do solo) = 26,53 e, CV (profundidade do solo) = 62,04 %. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019.



Guerra et al. (2016) reportaram que solos próximos à saturação (colunas também inundadas e drenadas antes da aplicação do herbicida) já são suficientes para a distribuição do aminocyclopyrachlor no perfil do solo (até 0,25 m), mesmo que não haja precipitação após a aplicação do herbicida. Dessa forma, de acordo com os mesmos autores, independente da lâmina de chuva aplicada (30 e 60 mm), o produto mostrou alto potencial de lixiviação para as camadas mais profundas das colunas testadas (0,25 m de profundidade). Quando simulados 150 mm de chuva

após a aplicação do aminocyclopyrachlor, o herbicida atingiu 0,70 m de profundidade, evidenciando este alto potencial de lixiviação do produto (ADAMS; LYM, 2015).

Foi verificado que, com menos de 100 mm de chuva, valores próximos a 1 % do herbicida lixiviaram mais de 0,30 m do perfil do solo; por outro lado, após chuvas de 150 mm, nas mesmas condições, mais de 40 % do produto pode ser perdido por lixiviação (Figura 3.2). A lixiviação do produto possivelmente proporcionará menor controle das plantas daninhas e maior risco de contaminação de águas subterrâneas.

Em solo sem adição de material orgânico, após 200 mm de chuva simulada, cerca de 58 % do herbicida foi lixiviado (Figura 3.2). Nesta mesma quantidade de chuva foram obtidos no lixiviado 44,74 %, 46,16 % e 71,94 % do aminocyclopyrachlor em solo com a adição de palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça, respectivamente. Lourencetti et al. (2012) indicaram que a aplicação de vinhaça ao solo aumentou o teor de matéria orgânica dissolvida, o que não foi avaliado no presente estudo. Contudo, a hipótese para casos em que existe este aumento é de que há favorecimento da lixiviação dos herbicidas devido à interação com estas partículas (transporte facilitado), bem como pela sorção competitiva com as partículas do solo (potencial de lixiviação do herbicida pela menor sorção ao solo) (WILLIAMS et al., 2002; COX et al., 2004). O alto fluxo de água no sistema (200 mm de chuva simulada), somado à aplicação da vinhaça líquida (200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>), pode ter favorecido o movimento do herbicida no solo.

Com apenas 10 t ha<sup>-1</sup> de palha de cana-de-açúcar, Guerra et al. (2015) verificaram controle de *Ipomea triloba* e *Euphorbia heterophylla* de 78,2 e 95,7 %, respectivamente, 35 DAA de aminocyclopyrachlor, com apenas 20 mm de chuva simulada. Os dados indicam que a presença de palhada em superfície do solo pouco interferiu na retenção do herbicida e, conseqüentemente, na sua disponibilidade para o controle de plantas daninhas, em baixo volume de chuva. Para outros herbicidas ácidos, como metribuzin e hexazinone, foi requerido somente 13 e 18 mm de chuva, respectivamente, para que 90 % dos produtos fossem lixiviados, mesmo na presença de 10 t ha<sup>-1</sup> de palha de cana-de-açúcar (ARALD et al., 2015). Ambos os trabalhos evidenciam a necessidade de atenção para o manejo de herbicidas ácidos em épocas mais chuvosas, pois, mesmo em baixa pluviosidade, os herbicidas ácidos, como o aminocyclopyrachlor, tendem a estar

mais disponíveis, bem como lixiviar. Por outro lado, Giori et al. (2014) reportaram lixiviação menor que 6 % do alachlor quando em solo com adição de torta de filtro ( $10 \text{ t ha}^{-1}$ ), mesmo após 170 mm de chuva, confirmando que apenas herbicidas mais apolares, como o alachlor ( $K_{ow} = 3.09$ ) (PPDB, 2018), possuem maior capacidade de retenção em materiais orgânicos aplicados ao solado que o aminocyclopyrachlor, ( $K_{ow} = -2,48$ ) (PPDB, 2018), que é mais facilmente lixiviado quando na presença de materiais orgânicos oriundos da cana-de-açúcar.

### 3.4. Conclusão

A adição palha e torta de filtro, independente do seu envelhecimento no solo, não alterou a sorção do aminocyclopyrachlor no solo em relação ao solo não modificado. Contudo, na presença de vinhaça, a sorção do aminocyclopyrachlor foi ainda menor, apontando que a utilização deste herbicida em períodos de aplicação próximos aos da vinhaça pode ser preocupante, devido ao maior potencial de lixiviação do aminocyclopyrachlor. A lixiviação do aminocyclopyrachlor não foi afetada com a aplicação de palha de cana-de-açúcar, bem como com a aplicação de torta de filtro. De modo que, para os três materiais orgânicos utilizados no estudo, a maior evidência foi de que a quantidade de chuvas após a aplicação em solo próximo à saturação pode ser determinante no manejo de plantas daninhas.

### Referências

- ADAMS, J. W.; LYM, R. G. Quinclorac and aminocyclopyrachlor movement in sandy soils. **Invasive Plant Science and Management**, Lawrence, v. 8, p. 269-275, 2015.
- ARALDI, R. et al. Performance of herbicides in sugarcane straw. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 12, p. 2106-2112, 2015.
- ARAÚJO, A. D.; SANTOS, V. B.; MONTEIRO, R. T. R. Responses of soil microbial biomass and activity for practices of organic and conventional farming systems in Piauí state, Brazil. **European Journal of Soil Biology**, Paris, v. 44, n. 2, p. 225-230, 2008.
- BARRIUSO, E. et al. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, n. 6, p. 1632-1638, 1994.
- BOHN, H. L., MCNEAL, B. L., O'CONNOR, G. A. Anion and molecular retention. In: \_\_\_\_\_. **Soil chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 237-241.

BONFLEUR, E. J. et al. Organomineral interactions and herbicide sorption in Brazilian tropical and subtropical oxisols under no-tillage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 64, n. 20, p. 3925-3934, 2015.

BUKUN, B. et al. Absorption and translocation of aminocyclopyrachlor and aminocyclopyrachlor-methyl ester in Canada thistle (*Cirsium arvense*). **Weed Science**, Champaign, v. 58, n. 2, p. 96-102, 2010.

CABRERA, A. et al. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Biology**, Paris, v. 63, n. 5, p. 694-700, 2012.

CABRERA, A. et al. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. **Science Total Environment**, Amsterdam, v. 470, p. 438-443, 2014.

CANELLAS, L. P. et al. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhicho e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 935-944, 2003.

CAO, T. et al. Surface characterization of aged biochar incubated in different types of soil. **BioResources**, Raleigh, v. 12, n. 3, p. 6366-6377, 2017.

CAVENAGHI, A. L. et al. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 831-837, 2007.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 2. ed. Piracicaba: CP, 2009. 90 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira - cana-de-açúcar**. Safra 2018/19. Brasília, DF, 2018. 86 p. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 09 out. 2018.

CORREIA, N. M.; DURIGAN, J. C.; MELO, W. J. D. Envelhecimento de resíduos vegetais sobre o solo e os reflexos na eficácia de herbicidas aplicados em pré-emergência. **Bragantia**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 101-110, 2007.

COX, L. et al. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 52, n. 18, p. 5635-5642, 2004.

DECHENE, A. et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 109, p. 180-186, 2014.

DUPONT. **DPX-MAT28**: herbicide. Wilmington, DE, 2009. 8 p. (Technical Bulletin). Disponível em: <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2018.

DURIGAN, J. C.; TIMOSSO, P. C.; LEITE, G. J. Controle químico da tiririca (*Cyperus rotundus*), com e sem cobertura do solo pela palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 127-135, 2004.

FENOLL, J. et al. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 493, p. 124-132, 2014.

FLIEßBACH, A. et al. Soil organic matter and biological soil quality indicators after 21 years of organic and conventional farming. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 118, n. 1-4, p. 273-284, 2007.

FRANCISCO, J. G. et al. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

GALDOS, M. V. et al. Simulation of soil carbon dynamics under sugarcane with the century model. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 73, n. 3, p. 802-811, 2009.

GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils. **Water Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, p. 1935, 2014.

GUERRA, N. et al. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N. et al. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 535-542, 2015.

GUERRA, N. et al. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 345-356, 2016.

LEWIS, D. F. et al. Effect of ambient moisture on aminocyclopyrachlor efficacy. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 2, p. 317-322, 2013.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, London, v. 122, p. 76-84, 2013.

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

MARTIN, S. M. et al. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 231, p. 70-78, 2012.

NOVOTNY, E. H.; MARTIN-NETO, L. Propriedades coloidais da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metropole, 2008. p. 27-43.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C. Sorption-desorption of aminocyclopyrachlor in selected brazilian soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 59, n. 8, p. 4045-4050, 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Adsorption** – desorption using a batch equilibrium method. Paris: 2000. 44 p. (OECD, 106).

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Guideline for the Testing of Chemicals** - Leaching in soil columns. Paris: 2002. 15 p. (Revised Proposal for a New Guideline, 312).

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE – PPDB. **Footprint**: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe. Hertfordshire: University of Hertfordshire, Developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), 2018. (FP6-SSP-022704). Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acesso em: 18 nov. 2018.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista de Biociências**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

RITTENHOUSE, J. L. et al. Assessing biochar's ability to reduce bioavailability of aminocyclopyrachlor in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 189, p. 92-97, 2014.

ROSSI, L. **Proposed registration of aminocyclopyrachlor on non-crop areas, sod farms, and residential lawns**. Washington, DC: USEPA, Office of Pesticide Programs Registration Division, 2010.

RYMAN, J.; MILLER, J. S.; MORTON, T. **Aminocyclopyrachlor**: human health risk assessment for proposed uses as herbicide. Washington, DC: USEPA, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 2010. 76 p.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema de classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa Solos, 2018. 590 p.

SENSEMAN, S. A. **Herbicide handbook**. 9. ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.

SIGUA, G. C.; ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. **Soil Science**, Baltimore, v. 156, n. 4, p. 225-232, 1993.

SILVA, A. A. et al. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa, 2014. p. 167-216.

SILVA, G. S. et al. Influence of Sugarcane Straw on Aminocyclopyrachlor Leaching in a Green-Cane Harvesting System. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 229, n. 5, p. 156-162, 2018.

TATARKOVÁ, V.; HILLER, E.; VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 92, p. 215-221, 2013.

TEJADA, M.; BENÍTEZ, C. Flazasulfuron behavior in a soil amended with different organic wastes. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 117, p. 81-87, 2017.

TRIGO, C. et al. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 62, n. 45, p. 10855-10860, 2014.

TURNER, R. G. et al. Technical introduction of the new DuPont vegetation management herbicide aminocyclopyrachlor. In: WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE ANNUAL MEETING, 62., 2009, Albuquerque. **Proceedings...** Las Cruces, NM: WSWS, 2009.

WANG, H. et al. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. **Journal of Soils and Sediments**, Berlin, v. 10, n. 2, p. 283-289, 2010.

WAUCHOPE, R. D. et al. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Management Science**, London, v. 58, n. 5, p. 419-445, 2002.

WESTRA, P. et al. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY, 63., 2008, Champaign. **Proceedings...** Westminster, CO: NCWSS, 2009.

WILLIAMS, C. F.; LETEY, J.; FARMER, W. J. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 2, p. 619-627, 2002.

#### 4. BIODEGRADAÇÃO DO AMINOCICLOPIRACLORO EM SOLO COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR

##### Resumo

Herbicidas com baixo potencial de sorção, como o aminocyclopyrachlor, podem persistir no solo, apresentando maiores riscos de contaminação ambiental. A adição de materiais orgânicos ao solo pode interferir na persistência de herbicidas no ambiente. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi verificar os efeitos de materiais orgânicos, derivados do sistema de cultivo da cana-de-açúcar, na degradação e mineralização do aminocyclopyrachlor no solo. O  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor foi aplicado em solo modificado com resíduos orgânicos (palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça) e avaliados até 112 dias de incubação. A mineralização foi quantificada por meio da evolução semanal de  $^{14}\text{CO}_2$  e a degradação por meio da extração do herbicida do solo. Ainda, foram quantificados os resíduos extraídos, ligados e a formação de metabólitos do aminocyclopyrachlor. O acúmulo de  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído foi menor que 45 %, independente do tratamento realizado. Os resíduos extraídos foram de ~70 % em todos os tratamentos, sendo que o tempo de meia-vida da degradação ( $\text{DT}_{50}$ ) foi de 187 dias para o solo não modificado e >240 dias para os solos com materiais orgânicos; e, para que 90 % do herbicida fosse degradado ( $\text{DT}_{90}$ ), foram estimados valores de 622-921 dias para todos os solos. Foram formados resíduos ligados no solo, em média 30 % do total aplicado em todos os tratamentos, aos 112 dias. Não foram verificados metabólitos formados durante todo o período de incubação do solo, independente da adição dos materiais orgânicos. A presença de materiais orgânicos aumentou a persistência do aminocyclopyrachlor no solo, devido à formação de resíduos ligados, de maneira que a persistência do herbicida pode promover efeito residual em plantas daninhas e *carryover* em culturas subsequentes.

**Palavras-chave:** Degradação. Mineralização. Solos alterados. Meia-vida do herbicida.

##### Abstract

Unsolicited herbicides, such as aminocyclopyrachlor, may persist in the soil, presenting greater richness from environmental contamination. The addition of organic materials to the soil may interfere with the persistence of herbicides in the environment. In this sense, the objective of this study was to verify the effects of organic materials, derived from the sugarcane cultivation system, under the mineralization and degradation of aminocyclopyrachlor in the soil.  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor was applied to soil modified with organic residues (sugar cane straw, filter cake and vinasse) and evaluated up to 112 days of incubation. The mineralization was quantified through the weekly evolution of  $^{14}\text{CO}_2$  and the degradation through the extraction of the herbicide of soil. Furthermore, the extracted, bound residues and the formation of metabolites of aminocyclopyrachlor were quantified. The accumulation of  $^{14}\text{CO}_2$  evolved was lower than 45 %, regardless of the treatment performed. The extracted residues were ~ 70 % in all treatments, with the degradation half-life ( $\text{DT}_{50}$ ) being 187 days for unmodified soil and >240 days for soils with organic materials; and for 90 % of the herbicide to be degraded ( $\text{DT}_{90}$ ) were required between 622 and 921 days in all soils. Residues bound in the soil were formed, averaging 30 % of the total applied in all treatments,

at 112 days. No metabolites were formed during the whole incubation period, regardless of the addition of the organic materials. The presence of organic materials increased the persistence of aminocyclopyrachlor in the soil due to the formation of bound residues, so that persistence of the herbicide may promote residual effect on weeds and carryover in subsequent crops.

**Keywords:** Degradation. Mineralization. Amendments soil. Time of half-life.

#### 4.1. Introdução

O aminocyclopyrachlor é um herbicida aplicado em pré-emergência, com registro desde 2010 nos Estados Unidos (LEWIS et al., 2013) e ainda em vias de registro no Brasil. Este herbicida possui alta mobilidade, com risco de contaminação de águas subterrâneas (FRANCISCO et al., 2017) e baixa sorção no solo (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; FRANCISCO et al., 2017). Herbicidas ácidos fracos, como o aminocyclopyrachlor, por possuírem baixa sorção aos colóides do solo (CABRERA et al., 2012; HALL et al., 2015), estão mais disponíveis aos processos que reduzem a persistência da molécula no ambiente. Tem sido considerado como persistente no ambiente (FINDELSTEIN et al., 2008; CONKLIN; LYM, 2013; GUERRA et al., 2016; FRANCISCO et al., 2018), podendo apresentar controle de plantas daninhas com efeito residual por mais de seis meses (FLESSNER et al., 2011).

Ainda que o aminocyclopyrachlor seja recomendado em baixas doses (35-315 g i. a. ha<sup>-1</sup>) e possua baixa toxicidade para mamíferos, invertebrados aquáticos, peixes e aves (USEPA, 2010), a persistência do herbicida no ambiente pode contribuir com o risco de contaminação ambiental. Seu uso necessita de cautela, visto que pode afetar culturas subsequentes ao cultivo em que foi destinado, como o trigo de inverno (KNISS; LYON, 2011). O tempo de meia-vida (DT<sub>50</sub>) reportado para o aminocyclopyrachlor no solo foi de 72 a 128 dias (FINDELSTEIN et al., 2008), 22 a 126 dias (USEPA, 2010) e em solo descoberto chegou até a 164 dias (DUPONT, 2009). Westras et al. (2008) verificaram que o aminocyclopyrachlor ficou ativo por até dois anos no solo. Variação esta da DT<sub>50</sub>, que, de acordo com Conklin e Lym (2013), pode ocorrer devido à diferença de temperatura, umidade e componentes de cada solo em particular. Na literatura não são encontrados relatos da DT<sub>50</sub> deste herbicida em solos tropicais.

A via microbiológica tem sido citada como uma das principais vias de degradação do aminocyclopyrachlor no solo (FINDELSTEIN et al., 2008; DUPONT, 2009). Neste sentido, o teor de CO, seja ele inerente ao solo ou da adição de materiais adicionados a ele, serve como fonte de energia para os microrganismos degradadores (COX et al., 1997; GÓMEZ et al., 2014). A adição de materiais orgânicos ao solo tem sido reportada como importante na redução da persistência de herbicidas no solo (FENOLL et al., 2014a e 2014b). Contudo, a presença dos materiais orgânicos pode favorecer a competição dos microrganismos por fonte de energia (ALBARRÁN et al., 2003) ou pode ser responsável pela formação de resíduos ligados do herbicida (PRATA E LAVORENTI, 2000), aumentando a persistência do herbicida no ambiente. Dessa maneira, a adição de resíduos orgânicos no solo merece atenção no que diz respeito à degradação de herbicidas.

Na literatura, alguns trabalhos relataram a relação de CO com a lixiviação e sorção do aminocyclopyrachlor no solo (OLIVEIRA JUNIOR 2011; GUERRA et al., 2016; SILVA et al., 2018). A adição de materiais orgânicos, como *bonechar* derivado de osso bovino (MENDES et al., 2018) e palha de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2018), aumentou a sorção do aminocyclopyrachlor no solo e reduziu o potencial de lixiviação do herbicida. Porém, para a degradação do aminocyclopyrachlor no solo, ainda não existem relatos da influência de materiais orgânicos. Como a mineralização e a degradação do aminocyclopyrachlor são baixas em solos brasileiros (FRANCISCO et al., 2018), a adição de resíduos orgânicos pode atuar na persistência do herbicida no ambiente.

Por encontrar-se em fase de registro no Brasil para uma cultura tropical, como a cana-de-açúcar no Brasil, mais pesquisas a respeito do comportamento do aminocyclopyrachlor nestas condições são requeridas. Nesta premissa, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de materiais orgânicos no solo, derivados do sistema de cultivo da cana-de-açúcar, na mineralização e degradação do aminocyclopyrachlor no solo.

## **4.2. Material e Métodos**

### *4.2.1. Coleta e preparação do solo*

A coleta de solo foi realizada superficialmente (0-10 cm), com prévia limpeza da camada vegetal, em área experimental agrícola de cana-de-açúcar, sem histórico

de aplicação do aminocyclopyrachlor, no município de Piracicaba, SP, Brasil (22°42'28"S e 47°37'50"W). Posteriormente, as amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As características físico-químicas do solo estão apresentadas na Tabela 4.1, em que foi classificado como NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico de textura argilosa (SANTOS et al., 2018).

**Tabela 4.1** - Propriedades físico-químicas da palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Propriedades	Materiais orgânicos		
	Palha de cana-de-açúcar <sup>a</sup>	Torta de filtro <sup>b</sup>	Vinhaça <sup>a</sup>
pH (CaCl <sub>2</sub> 0,01 M)	5,6	7,71	4,4
Densidade	0,11 g cm <sup>-3</sup>	-	1,05 g mL <sup>-1</sup>
Umidade	9,38%	50,78%	-
Matéria orgânica	78,16%	36,11%	109,69 g L <sup>-1</sup>
Carbono orgânico	42,15%	20,95%	60,94 g L <sup>-1</sup>
Nitrogênio (N)	0,98%	0,61%	2,90 g L <sup>-1</sup>
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,69%	1,00%	0,66 g L <sup>-1</sup>
Potássio (K <sub>2</sub> O)	0,72%	1,08%	11,50 g L <sup>-1</sup>
Cálcio (Ca)	1,42%	1,54%	3,73 g L <sup>-1</sup>
Magnésio (Mg)	0,18%	0,74%	0,74 g L <sup>-1</sup>
Enxofre (S)	0,15%	-	3,50 g L <sup>-1</sup>
Relação C/N	43	35,1	-

<sup>a</sup> Materiais analisados no Laboratório de Fertilizantes Minerais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

<sup>b</sup> Materiais analisados no Laboratório de Química Agrícola pertencente à usina que forneceu os materiais orgânicos, região de Piracicaba, São Paulo, Brasil.

#### 4.2.2. Materiais orgânicos derivados da cana-de-açúcar

Os resíduos orgânicos foram adquiridos de área experimental agrícola e em usina de cana-de-açúcar da região de Piracicaba, SP, Brasil. As propriedades destes materiais estão dispostas na Tabela 4.1. Os tratamentos de solo consistiram em um solo sem alteração (SSA), com adição de palha de cana-de-açúcar (12 t ha<sup>-1</sup>) (SAP), torta de filtro (90 t ha<sup>-1</sup>) (SATF) e vinhaça (200 m<sup>-3</sup> ha<sup>-1</sup>) (SAV). A quantidade dos materiais foi determinada considerando a densidade do solo de 1,2 g dm<sup>3</sup>, de acordo com a quantidade de material por ha. Para a adição da palha, seguiu-se as recomendações do sistema de cultivo, relatado por Leal et al. (2013) e recomendação média de aplicação de torta de filtro e vinhaça por Raij et al. (1996). As propriedades físico-químicas do solo com e sem adição dos materiais orgânicos são apresentadas em conjunto na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Propriedades físico-químicas do solo com e sem adição de resíduos orgânicos derivados da cana-de-açúcar. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019

Solo <sup>a</sup>	Propriedades <sup>b</sup>												
	Areia	Silte	Argila	Carbono orgânico	SB	Matéria orgânica	pH (CaCl <sub>2</sub> )	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H + Al	CTC
	%					(g dm <sup>-3</sup> )		(mg dm <sup>-3</sup> )		mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>			
SSA				1,74	89	30	6,2	304	10,8	68	27	13	118,8
SAP	48,3	59,0	45,8	4,01	85	69	5,9	202	4,4	66	18	15	103,4
SATF				4,70	89	81	6,2	296	4,7	84	18	13	119,7
SAV				4,82	86	83	5,7	195	26,6	73	25	20	144,6

<sup>a</sup> SSA: solo sem adição de materiais orgânicos, SAP: solo com adição de palha de cana-de-açúcar, SATF: solo com adição de torta de filtro, SAV: solo com adição de vinhaça.

<sup>b</sup> SB = saturação de bases; CTC = capacidade de troca catiônica.

**Fonte:** Laboratório de Fertilizantes Minerais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

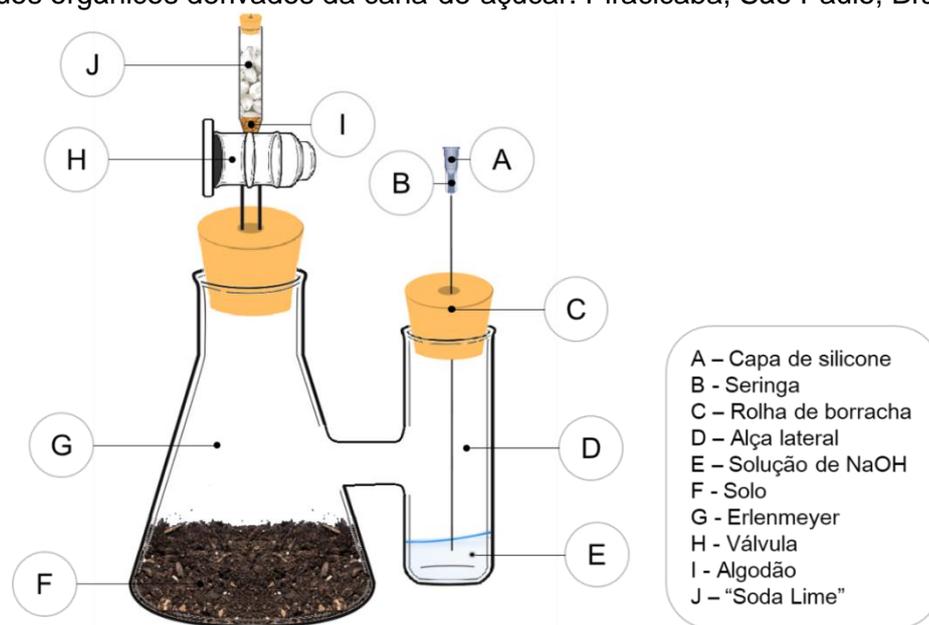
#### 4.2.3. Aminocyclopyrachlor

O herbicida  $^{14}\text{C}$ -radiomarcado (pyrimidine-2- $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor), fornecido pela DuPont (Wilmington, DE, EUA), possui pureza radioquímica de 99,5 % e atividade específica de  $1,57 \text{ MBq mg}^{-1}$ . A solução de trabalho foi preparada com a mistura de  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor em  $0,01 \text{ M CaCl}_2$ , em  $0,79 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $1222,37 \text{ Bq mL}^{-1}$ ).

#### 4.2.4. Estudo de biodegradação e mineralização do aminocyclopyrachlor

Os estudos de biodegradação e mineralização foram realizados de acordo com as diretrizes estabelecidas pela OECD – 307 “*Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*” (OECD, 2002). O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, contendo 4 tratamentos (solo sem alteração e solo com adição de palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar), em duplicata. Cada unidade experimental consistiu de um frasco biométrico (250 mL) munido de um tubo lateral contendo 10 mL de hidróxido de sódio (NaOH) ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), como uma armadilha de carbono na forma de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para a coleta de  $^{14}\text{CO}_2$  evoluído com o processo de mineralização do herbicida no solo (Figura 4.1).

**Figura 4.1** - Modelo esquemático do frasco biométrico utilizado no estudo de biodegradação e mineralização do aminocyclopyrachlor em solo não alterado (50 g de solo seco) e alterado com resíduos orgânicos derivados da cana-de-açúcar. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2019



Fonte: Adaptado de Dias (2012)

Em cada frasco foram adicionados 50 g de solo seco ao ar com umidade ajustada para a capacidade de campo de 75 % em duas etapas, com água deionizada. A quantidade de água necessária para atingir metade da capacidade de campo (37,5 %) do solo foi adicionada e a pré-incubação foi realizada em sala escura, com temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , por sete dias, para a reativação da microbiota do solo, após este período o restante da água foi adicionado para o início do estudo. Foram aplicados 200  $\mu\text{L}$ , com auxílio de pipeta de 200  $\mu\text{L}$ , da solução de trabalho por frasco biométrico. Os solos foram homogeneizados com o auxílio de uma espátula e, posteriormente, acrescido o restante de água para a obtenção de 75 % da capacidade de campo do solo. Os frascos foram fechados com tampas de borrada acopladas a um filtro de “soda lime”, para que não houvesse entrada de  $\text{CO}_2$  atmosférico e saída do  $\text{CO}_2$  desprendido durante o processo de biodegradação e mineralização do herbicida.

Para a quantificação da mineralização do herbicida, foram coletadas alíquotas de 1 mL de NaOH a cada sete dias durante todo o período após a aplicação do produto (1, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 70, 77, 84, 91, 98, 105 e 112 dias após a aplicação - DAA) com a substituição do volume total da solução por uma nova a cada coleta. Cada amostra coletada foi acrescida de 10 mL de solução cintiladora, em frascos de cintilação, e a radioatividade quantificada por 10 min em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) por um contador Tri-Carb 2910 TR (LSA Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA).

A biodegradação do  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor foi determinada por meio da quantificação do resíduo extraído ao longo do período de incubação. As extrações foram realizadas aos 0, 7, 14, 28, 56 e 112 DAA. Em cada período de extração, os solos foram retirados dos frascos biométricos e passados para tubos de Teflon (250 mL) com 100 mL da solução extratora de acetonitrila:água acidificada com ácido fórmico (0,2 %) (80:20 v/v) e posteriormente levados ao ultrassom (Branson 2510 ultrassônico, Marshall Scientific, Hampton, NH, USA) a  $60^\circ\text{C}$  por 30 min (NANITA et al., 2009). As amostras foram centrifugadas (Hitachi CF16RXII centrífuga, Hitachi Koki Co., Ltd., Indaiatuba, SP, Brasil) por 10 min a 7000 rpm. O mesmo processo foi repetido mais uma vez com a mesma solução extratora e uma terceira vez com 100 mL da solução de acetonitrila:acetato de amônio ( $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ) (70:30 v/v) (FRANCISCO et al., 2018).

O sobrenadante retirado após cada extração foi acondicionado a frascos de Schott (500 mL), para a verificação da quantidade de líquido extraído total. Duas alíquota de 1 mL de cada amostra foram adicionadas a 10 mL de solução de cintiladora para a aferição da radioatividade em ECL, por 5 min. O restante do líquido extraído foi concentrado sob condições de vácuo, a 40°C, em rotoevaporador (controlador de vácuo V-850, rotavapor R-215, banho de aquecimento B-491, Büchi Labortechnik AG, Switzerland, Suíça), até a obtenção de 5 mL, para a aplicação em placas com o intuito de verificar a formação de metabólitos derivados da degradação deste herbicida, que será descrita posteriormente.

Os solos remanescentes nos tubos de Teflon foram secos em estufa (40°C) e, posteriormente, moídos e homogeneizados em um moinho mecânico (Marconi MA330, Piracicaba, SP, Brasil). Os resíduos ligados foram quantificados por meio da queima dos solos em oxidador biológico durante 3 min (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA), com alíquotas de 0,2 g (em triplicata) de solo de cada amostra homogeneizada anteriormente. A oxidação transformou todo o C da amostra de solo em CO<sub>2</sub>, que foi fixado em 10 mL de coquetel de cintilação, sendo possível a quantificação do herbicida devido à fixação de todo <sup>14</sup>C-herbicida em <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>. As soluções de cada amostra, já nos frascos de cintilação, foram levadas ao ECL e a radioatividade quantificada, por 5 min.

#### 4.2.5. Análise da formação de metabólitos por “Thin Layer Chromatography” (TLC)

A análise por TLC seguiu a metodologia proposta por US *Environmental Protection Agency method 507* (EPA, 1998; FRIED; SHARMA, 1999). Em placas de sílica (20 x 20 cm, 60F254, EMD Millipore), previamente ativadas a 250°C por 2 h, com o auxílio de aplicador eletrônico (Aplicador automático para placas de TLC, Modelo Linomat IV, Camag, Milan, Italy), foram aplicadas alíquotas de 0,1 mL do concentrado extraído de cada amostra e do padrão analítico do <sup>14</sup>C-aminocyclopyrachlor. A eluição das placas foi adaptada de Bell et al. (2011), e consistiu em uma solução de 100 mL de metanol: isopropanol: acetato de etila: água: ácido acético (70:10:10:9:1 v/v).

As placas, após a eluição e secagem em temperatura ambiente, foram colocadas em placa fosforescente, por 24 h, para a sensibilização e obtenção de imagens de autorradiografia. As imagens foram geradas em rádio scanner (Packard Cyclone - Perkin-Elmer, Shelton, CT, EUA). Para cada amostra, o fator  $R_f$  foi calculado:  $R_f = A/B$ , onde  $A$  refere-se à distância percorrida pelo aminocyclopyrachlor na placa em relação ao ponto de origem (ponto de aplicação) e  $B$  à distância percorrida pelo solvente (limite da eluição).

#### 4.2.6. Modelo de biodegradação do aminocyclopyrachlor

Os valores de  $^{14}\text{C}$  extraídos ao longo da degradação do  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor foram ajustados no modelo cinético de primeira ordem:  $C = C_0 e^{-kt}$ , onde  $C$  é a concentração do aminocyclopyrachlor no tempo  $t$  (%);  $C_0$  é a concentração inicial do aminocyclopyrachlor (%);  $k$  é a constante de degradação ( $\text{dia}^{-1}$ ); e  $t$  é o tempo de incubação (dias). A  $DT_{50}$  e  $DT_{90}$  foram determinados por:  $DT_{50} = \ln 2/k$  e  $DT_{90} = \ln 10/k$ , em que a  $DT_{50}$  e  $DT_{90}$  determinam o tempo em que 50 e 90 % do herbicida, respectivamente, foram degradados em relação ao aplicado inicialmente.

#### 4.2.7. Análise estatística dos dados

Os valores de  $^{14}\text{CO}_2$  acumulado pela mineralização, resíduo extraído e resíduo ligado, utilizando a média e o seu desvio padrão da média ( $n = 2$ ) foram plotados no Sigma Plot (Versão 10.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA) e os valores de resíduo extraído ajustados ao modelo de cinética da primeira ordem para a obtenção dos valores de  $DT_{50}$  e  $DT_{90}$  do aminocyclopyrachlor neste mesmo programa.

### 4.3. Resultados e Discussão

#### 4.3.1. Balanço de massa

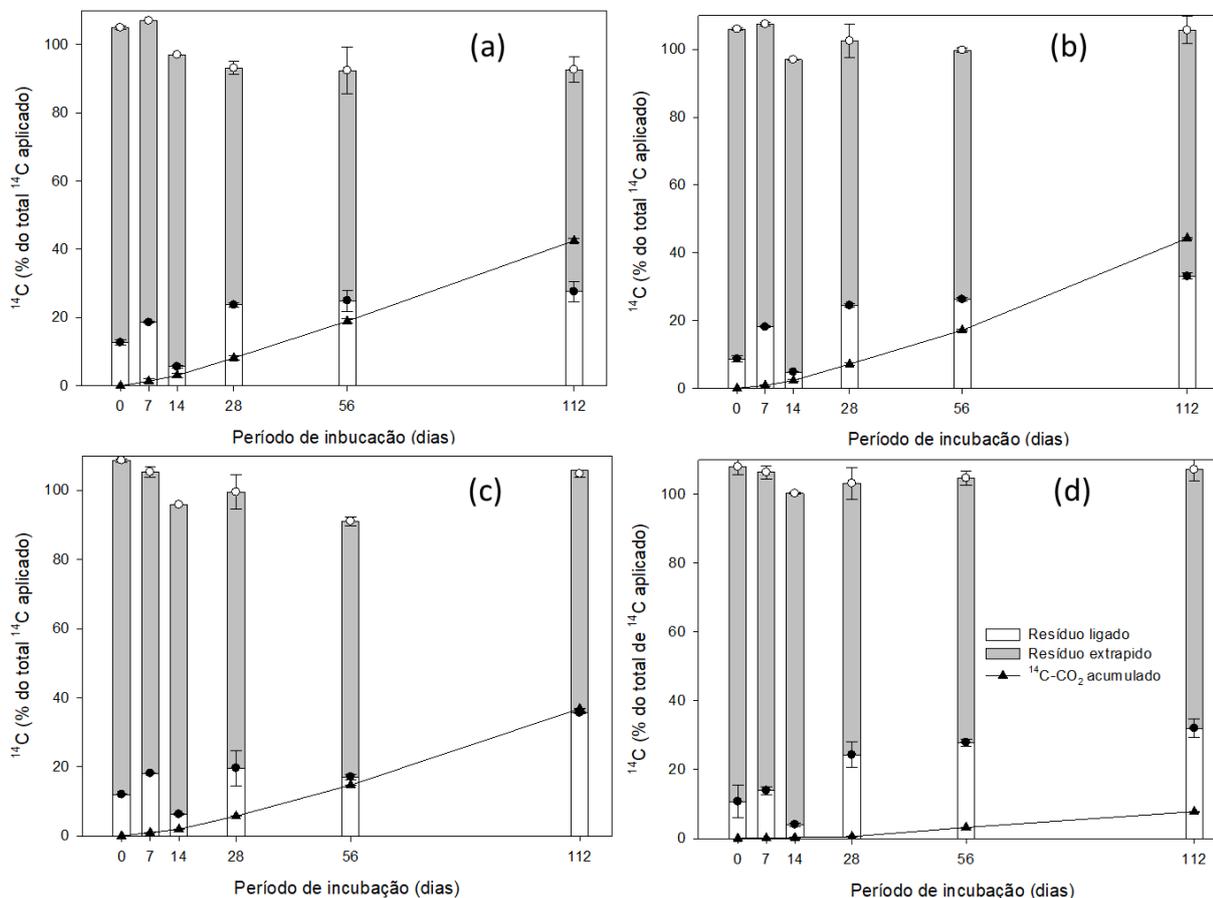
O balanço de massa do  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor (soma do total mineralizado, resíduo extraído e resíduo ligado), considerando todo o período após a aplicação do herbicida (0 a 112 dias), foi de 95,35-108,41 %, 98,4-108,89 %, 93,44-108,68 % e

100,42-108 % para o solo sem adição de material orgânico, com adição de palha, torta de filtro e vinhaça de cana-de-açúcar, respectivamente. Os valores estão de acordo com o indicado pela OECD (2002), de 90-110 %, sugerindo boa recuperação do método.

#### *4.3.2. Mineralização, resíduo extraído e resíduo ligado*

Foram encontrados valores de acúmulo total de  $^{14}\text{CO}_2$  aos 112 dias de incubação, na faixa de 36,84-44,27 % para os tratamentos com e sem adição de materiais orgânicos ao solo, na ordem decrescente de SAP>SSA>SATF>SAV (Figura 4.2). Em solos sem adição de material orgânico, Francisco et al. (2018) encontraram menos de 10 % de mineralização para o aminocyclopyrachlor, ao final de 126 DAA. Durkin (2012), aos 360 DAA obtiveram também valores menores do que os obtidos no presente estudo, sendo 23,1 % de  $^{14}\text{CO}_2$  acumulado, indicando a baixa taxa de mineralização do aminocyclopyrachlor nos solos. A presença de palha no solo pode promover melhorias na atividade microbológica, por meio da disponibilidade de água, temperatura e substrato favorável (SOUZA et al., 2012; ARAÚJO et al., 2013), possivelmente resultando em maior atividade microbológica e mineralização do aminocyclopyrachlor quando este material orgânico esteve presente neste estudo, em relação aos demais tratamentos.

**Figura 4.2** - Distribuição de  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor em solo não alterado (a), alterado com palha de cana-de-açúcar (b), torta de filtro (c) e vinhaça (d) entre resíduo extraído, resíduo ligado e  $^{14}\text{CO}_2$  mineralizado (%) durante os 112 dias de incubação. Barras verticais representam o desvio padrão ( $\pm\text{DP}$ ) da média ( $n = 2$ ).



A mineralização do aminocyclopyrachlor foi mais pronunciada a partir dos 28 DAA, com valores de acúmulo de  $^{14}\text{CO}_2$  de 3,05, 2,27 e 1,90 % para os solos sem adição de material orgânico, com adição de palha e torta de filtro, respectivamente (Figura 4.2). Contudo não houve uma fase *lag* (fase de adaptação da microbiota sem que haja atividade microbológica, mineralização e degradação do herbicida), pois houve mineralização desde o início da incubação, mesmo que a baixas taxas. Por outro lado, Francisco et al. (2018) verificaram uma fase *lag* de 28 DAA para o aminocyclopyrachlor em solos com menor teor de CO (0,6-1,7 %) em relação a este estudo (1,74-4,82 %) (Tabela 4.2).

No solo com adição de vinhaça, apenas 0,62 % de acúmulo de  $^{14}\text{CO}_2$  foi verificado até os 35 DAA, com taxas de mineralização maiores que 2 % apenas aos 42 DAA e de 7,7 % aos 112 DAA (Figura 2). Sabe-se que, com a presença da vinhaça no solo há um incremento na atividade microbológica do solo

(CAMARGO et al., 1954; SANTOS et al., 2009; YANG et al., 2013). Por outro lado, uma alteração ou redução na diversidade de microrganismos pode ter ocorrido no solo, interferindo no processo de mineralização do herbicida, reduzindo sua atividade durante todo o período de incubação. Santos et al. (2009) observaram este efeito de decréscimo na variedade da microbiota do solo com adição em comparação ao solo com adição de vinhaça de cana-de-açúcar e Tejada et al. (2007) verificaram o mesmo efeito para vinhaça de beterraba no solo.

Aos 112 DAA, maiores quantidades de resíduo extraído do aminocyclopyrachlor do solo foram verificadas para o solo em que a vinhaça foi adicionada (77,31 % de  $^{14}\text{C}$ ), maior do que nos demais tratamentos (Tabela 4.3 e Figura 4.2). O resíduo extraído é a quantidade de  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor removido do solo por extração química e representa a fração do produto biodisponível para os processos de absorção por plantas, sorção, lixiviação e degradação no solo. Neste sentido, os resíduos de aminocyclopyrachlor indicaram, no presente estudo, a maior disponibilidade no solo quando na presença de vinhaça.

Como informação complementar ao resíduo extraído, o resíduo ligado indica a quantidade de herbicida que não foi retirado por extração química e, possivelmente, não se encontra disponível aos processos de retenção, transporte e degradação no solo a curto prazo. Foram obtidos valores de 35,63, 33,05, 32,01 e 27,60 % de resíduos ligados nos solos com adição de torta de filtro, palha, vinhaça e solo sem alteração, respectivamente, aos 112 DAA (Figura 4.2), estando de acordo com os resultados encontrados por Francisco et al. (2018), com resíduos ligados do aminocyclopyrachlor no intervalo de 22,5-41,1 %, em três solos distintos.

A partir dos 28 DAA, ~20 % de resíduos ligados do aminocyclopyrachlor já haviam sido formados em todos os tratamentos. A formação de resíduos ligados no solo pode estar diretamente associada a reações químicas entre o herbicida e as superfícies ativas de minerais e a matéria orgânica do solo (GEVAO et al., 2000). Na forma de resíduo ligado ao herbicida pode estar mais persistente no ambiente.

A formação de resíduos ligados do aminocyclopyrachlor pouco esteve associada com a sorção do herbicida no solo, visto que sua sorção é baixa (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011 e 2013; FRANCISCO et al., 2017). Contudo, Oliveira Junior et al. (2011) relataram a correlação positiva da sorção do aminocyclopyrachlor com o CO do solo. Neste caso, mesmo que pouco sorvido, o CO pode atuar na formação de resíduos ligados na presença de materiais orgânicos.

De acordo com Lehmann e Kleber (2015), os resíduos ligados dificilmente se distinguem da matéria orgânica. Parte do herbicida e seus metabólitos podem ser incorporados na biomassa microbiana, e após a morte destas células, passam a fazer parte da matéria orgânica do solo, muitas vezes também na forma de resíduos ligados (KÄSTNER et al., 2014). Mais estudos a respeito da natureza da interação e da formação de resíduos ligados do aminocyclopyrachlor com materiais orgânicos são necessários para a compreensão deste fato.

#### 4.3.3. Biodegradação

A biodegradação do aminocyclopyrachlor foi verificada a partir dos dados já relatados de porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -resíduos extraídos ao final dos 112 DAA. Todos os solos alterados e sem alteração com materiais orgânicos foram significativos e ajustados adequadamente ao modelo de cinética de primeira ordem, de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,84$ ) (Tabela 4.3).

O valor de  $DT_{50}$  encontrado para o aminocyclopyrachlor foi menor para o solo sem alteração (187,34 dias) do que em solos alterados com materiais orgânicos (247,55-277,26 dias) (Tabela 4.3). Para solos sem alterações, Finkelstein et al. (2008) relataram valores de  $DT_{50}$  entre 72-128 dias para o aminocyclopyrachlor. Bem como, a  $DT_{50}$  variou entre 22-126 dias (USEPA, 2010) para este herbicida em solos americanos. O incremento na persistência do aminocyclopyrachlor encontrado em solos alterados com materiais orgânicos indica a importância da MO neste processo. A cobertura do solo e o teor de CO podem influenciar neste processo também, como constatado por Finkelstein et al. (2008), visto que, em solo coberto com gramado, o valor de  $DT_{50}$  chegou a 80-164 dias e foi observado por Guerra et al. (2016), por meio de bioensaio, que a persistência do aminocyclopyrachlor foi maior que 150 dias, em solos com alto teor de MO (12,28-18,42 %).

**Tabela 4.3** -  $^{14}\text{C}$  extraído aos 112 dias de incubação (%) e parâmetros do modelo da cinética de primeira-ordem ( $k$ ,  $\text{DT}_{50}$  e  $\text{DT}_{90}$ ) em relação ao  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor aplicado em solo sem e com adição de materiais orgânicos derivados da cana-de-açúcar

Solo <sup>a</sup>	Parâmetros					
	$^{14}\text{C}$ (%)	$k$ (dia <sup>-1</sup> )	$\text{DT}_{50}$ (dias)	$\text{DT}_{90}$ (dias)	$R^2$	$p$
SSA	70,49 ± 0,71	0,0037 ± 0,0003	187.34 ± 13.22	622.32 ± 43.91	0.84	0,0346
SS	74,60 ± 2,92	0,0028 ± 0,0003	247.55 ± 26.88	822.35 ± 89.30	0.91	0,0115
STF	72,52 ± 0,23	0,0028 ± 0,0001	247.55 ± 4.92	822.35 ± 16.37	0.91	0,0116
SV	77,31 ± 0,88	0,0025 ± 0,0001	277.26 ± 6.15	921.03 ± 20.45	0.84	0,0381

<sup>a</sup> SSA: solo sem adição de materiais orgânicos, SAP: solo com adição de palha de cana-de-açúcar, SATF: solo com adição de torta de filtro, SAV: solo com adição de vinhaça.

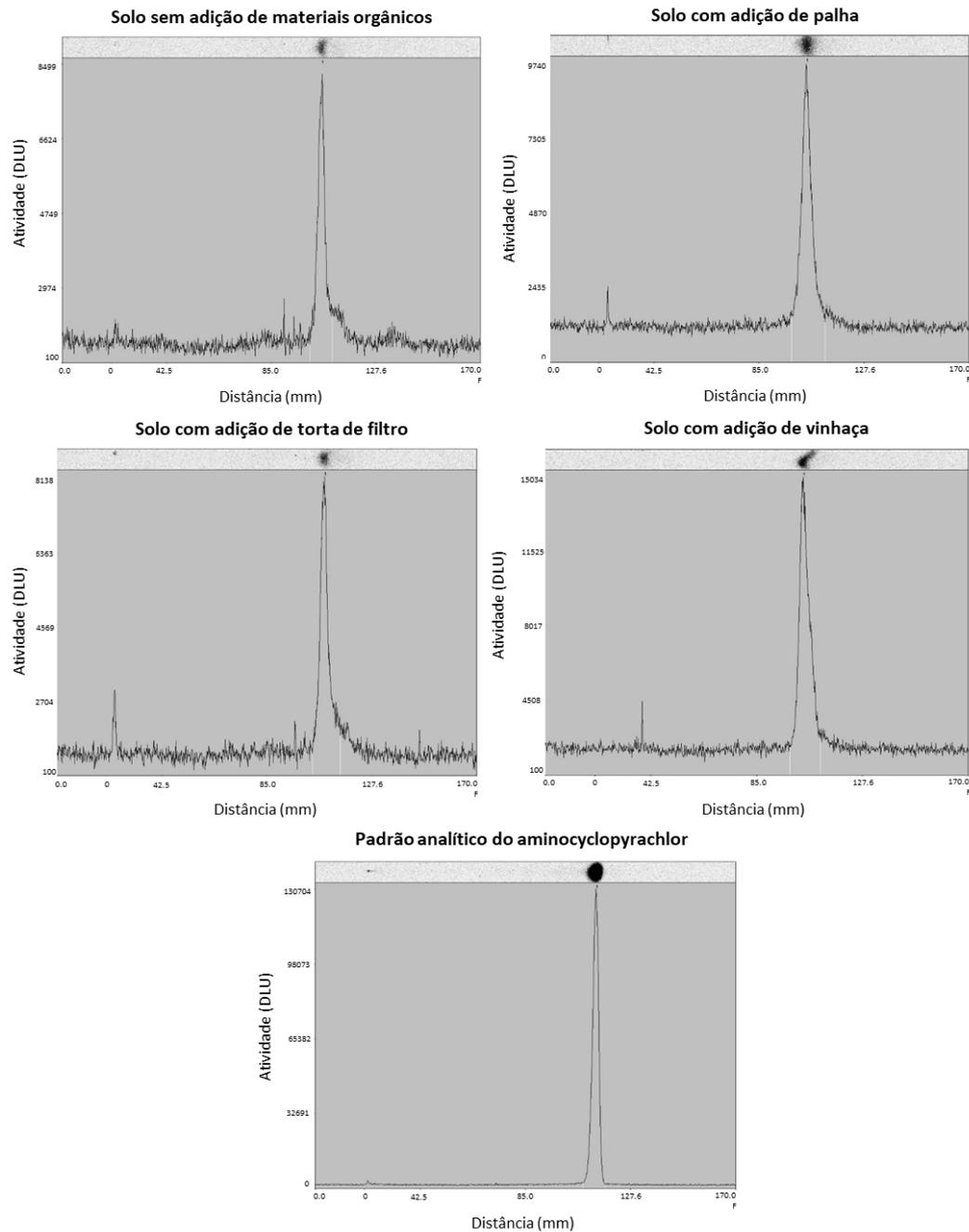
<sup>b</sup> Média ± o desvio padrão da média ( $n = 2$ ).

A  $\text{DT}_{90}$  foi maior que 600 dias em solo sem adição de material orgânico (Tabela 4.3). No entanto, com a adição de materiais orgânicos estes valores foram 200-298 dias maiores do que em solo sem alteração, de modo que a persistência do herbicida no ambiente pode ser maior quando aplicado em sistemas de cultivo contendo grande aporte de matéria orgânica.

#### 4.3.4. Formação de metabólitos

Durante todo o período de avaliação (112 DAA) não foi encontrada a formação de metabólito, em todos os tratamentos. Na Figura 4.3 são apresentados os cromatogramas do resíduo extrapido aos 112 DAA, representativos para todos os tempos, devido a não formação de metabólitos em nenhum destes tempos avaliados. Estes cromatogramas indicaram o mesmo fator de retenção ( $R_f = 0,6$ ) do aminocyclopyrachlor para os solos com e sem alteração. Ainda, são necessárias mais pesquisas a respeito da formação de metabólitos do aminocyclopyrachlor no solo e sua disponibilidade no ambiente.

**Figura 4.3** - Cromatogramas do padrão de  $^{14}\text{C}$ -aminocyclopyrachlor extraído do solo sem alterações e solo modificado com palha de cana-de-açúcar, torta de filtro e vinhaça aos 112 dias de tempo de incubação (representativo de todos os outros tempos de extração)



#### 4.4. Conclusão

A adição de materiais orgânicos ao solo contribuiu com o aumento da persistência do herbicida, não havendo incrementos na mineralização do herbicida, mas sim na formação de resíduos ligados ao solo. Foi verificado que a presença de vinhaça pode ser prejudicial à mineralização do aminocyclopyrachlor no solo. O tempo de meia-vida do herbicida se prolongou quanto mais alto foi o teor de CO do solo, com formação de resíduo ligado. Não foi verificada a presença de metabólitos nos resíduos extraídos do aminocyclopyrachlor no solo. Estes resultados enfatizaram a importância dos estudos a respeito da degradação de herbicidas no ambiente, principalmente dos que são aplicados diretamente via solo, e sofrem mais as interferências das propriedades físico-químicas desta matriz, tal como o CO do solo. Com a persistência do aminocyclopyrachlor no solo na forma de resíduo ligado no solo, parte do herbicida pode ficar indisponível na solução do solo, reduzindo o controle químico efetivo das plantas daninhas.

#### Referências

- ALBARRÁN, A. et al. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. **Soil Use and Management**, Wallingford, v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.
- ARAÚJO, A. S. F. et al. Soil microbial properties and temporal stability in degraded and restored lands of Northeast Brazil. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 66, p. 175-181, 2013.
- ARBELI, Z.; FUENTES, C. L. Accelerated biodegradation of pesticides: an overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension. **Crop Protection**, Guildford, v. 26, n. 12, 1733-1746, 2007.
- BELL, J. L.; BURKE, I. C.; PRATHER, T. S. Uptake, translocation and metabolism of aminocyclopyrachlor in prickly lettuce, rush skeletonweed and yellow starthistle. **Pest Management Science**, London, v. 67, n. 10, p. 1338-1348, 2011.
- CABRERA, A. et al. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 63, n. 5, p. 694-700, 2012.
- CAMARGO, R. **O desenvolvimento da flora microbiana nos solos tratados com vinhaça**. Nova Odessa: Instituto Zimotécnico, 1954. 44 p.

CONKLIN, K. L.; LYM, R. G. Effect of temperature and moisture on aminocyclopyrachlor soil half-life. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 3, p. 552-556, 2013.

COX, L. et al. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 65, n. 2, p. 151-161, 1997.

DIAS, A. C. R. **Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

DUPONT. **DPX-MAT28**: herbicide. Wilmington, DE, 2009. 8 p. (Technical Bulletin). Disponível em: <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2018.

DURKIN, P. R. Aminocyclopyrachlor: Human health and ecological risk assessment. Final Report. Fayetteville, NY, Syracuse Environmental Research Associates, 2012. 226 p. (SERA-TR-056-01-03a). Disponível em: <<https://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/pdfs/Aminocyclopyrachlor.pdf>>. Acesso em: 05 abr. 2018.

FENOLL, J. et al. Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part. B**, New York, v. 49, n. 8, p. 601-608, 2014a.

FENOLL, J. et al. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 493, p. 124-132, 2014b.

FINKELSTEIN, B. L. et al. Discovery of aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28): a new broad-spectrum auxinic herbicide. In: ACS NATIONAL MEETING, 236., 2008, Philadelphia, PA. **Proceedings...** Washington, DC: ACS, 2008. abs. 19.

FLESSNER, M. L.; MCELROY, J. S.; WEHTJE, G. R. Quantification of warm-season turfgrass injury from triclopyr and aminocyclopyrachlor. **Weed Technology**, Champaign, v. 25, n. 3, p. 367-373, 2011.

FRANCISCO, J. et al. Soil factors effects on the mineralization, extractable residue, and bound residue formation of aminocyclopyrachlor in three tropical soils. **Agronomy**, Basel, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2018.

FRANCISCO, J. G. et al. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part. B**, New York, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

FRIED, B.; SHARMA, J. **Thin-Layer Chromatography**. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 1999. 499 p.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environment and Pollution**, Toronto, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

GÓMEZ, I. et al. Behavior of oxyfluorfen in soils amended with different sources of organic matter. Effects on soil biology. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 273, p. 207-214, 2014.

GUERRA, N. et al. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013.

GUERRA, N. et al. Persistence of biological activity and leaching potential of herbicides aminocyclopyrachlor and indaziflam in soils with different textures. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 345-356, 2016.

HALL, K. E. et al. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of Environmental Management**, London, v. 159, p. 227-234, 2015.

KÄSTNER, M. et al. Classification and modelling of nonextractable residue (NER) formation of xenobiotics in soil – a synthesis. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 44, n. 19, p. 2107-2171, 2014.

KNISS, A. R.; LYON, D. J. Winter wheat response to preplant applications of aminocyclopyrachlor. **Weed Technology**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 51-57, 2011.

LEAL, M. R. L. et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 53, p. 11-19, 2013.

LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, London, v. 528, n. 7580, p. 60-68, 2015.

LEWIS, D. F. et al. Effect of ambient moisture on aminocyclopyrachlor efficacy. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 2, p. 317-322, 2013.

MENDES, K. F. et al. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotrione in a tropical soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 316, p. 11-18, 2018.

NANITA, S. C. et al. Mass spectrometric assessment and analytical methods for quantitation of the new herbicide aminocyclopyrachlor and its methyl analogue in soil and water. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 81, n. 2, p. 797-808, 2008.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Guidelines for Testing of Chemicals: Aerobic and anaerobic transformation in soil**. Paris: 2002. 17 p. (Test, 307).

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. **Journal of Environmental Science and Health, Part. B**, New York, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista de Biociências**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

RAIJ, B. V. et al. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico; Fundação IAC, 1996. p. 237-239.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema de classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa Solos, 2018. 590 p.

SANTOS, T. M. C. et al. Efeito da fertirrigação com vinhaça nos microrganismos do solo. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 22, n. 1, p. 155-160, 2009.

SILVA, G. S. et al. Influence of Sugarcane Straw on Aminocyclopyrachlor Leaching in a Green-Cane Harvesting System. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 229, n. 5, p. 156, 2018.

SOUZA, R. A. et al. Effects of sugarcane harvesting with burning on the chemical and microbiological properties of the soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 155, p. 1-6, 2012.

TEJADA, M. et al. Application of two beet vinasse forms in soil restoration: Effects on soil properties in an arid environment in southern Spain. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 119, n. 3-4, p. 289-298, 2007.

USEPA. **Registration of the new active ingredient aminocyclopyrachlor for use on non-crop areas, sod farms, turf, and residential lawns**. Washington, DC: Office of Pesticide Programs, Registration Division, 2010. 23 p. (EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014). Disponível em: <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014>. Acesso em: 03 mar. 2018.

WESTRA, P. et al. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY, 63., 2008, Champaign. **Proceedings...** Westminster, CO: NCWSS, 2009.

YANG, S. D. et al. Effects of vinasse and press mud application on the biological properties of soils and productivity of sugarcane. **Sugar Tech**, New Delhi, v. 15, n. 2, p. 152-158, 2013.