

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

DANIEL FRANÇA NIGRO

**Influência da palha de cana-de-açúcar e precipitação nos
processos de sorção-dessorção e lixiviação de indaziflam**

Piracicaba

2021

DANIEL FRANÇA NIGRO

Influência da palha de cana-de-açúcar e precipitação nos processos de sorção-dessorção e lixiviação de indaziflam

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

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

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

Piracicaba

2021

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Nigro, Daniel França

Influência da palha de cana-de-açúcar e precipitação nos processos de sorção-dessorção e lixiviação de indaziflam / Daniel França Nigro; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2021.

43 p.

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, 2021.

1. Biodisponibilidade 2. Contaminação do solo 3. Física do solo 4. Herbicidas 5. Lixiviação 6. Proteção de plantas 7. Química do solo I. Título

CDU (632.954 + 631.432.3) : 633.61

Elaborada por:

Marilia Ribeiro Garcia Henyei
CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

Aos meus pais, Carlos e Denise,

Dedico

AGRADECIMENTOS

- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP) pelas condições e estruturas que possibilitaram a condução desse estudo.
- Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo pela confiança e oportunidade de desenvolver esse trabalho no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA-USP. Pelos seus ensinamentos, orientação e parceria, que contribuíram para meu crescimento como pessoa e pesquisador.
- Aos amigos Vanessa Takeshita e Gustavo Munhoz por todo o suporte, orientação, dicas, ensinamentos e guia espiritual durante todo o desenvolvimento do presente trabalho.
- Ao amigo Márcio Adoryan, pelo apoio, incentivo, amizade e paciência.
- À toda equipe do Laboratório de Ecotoxicologia pelo suporte durante a condução do estudo.
- Aos amigos Daniel Barbosa, Tatiane Rodrigues, Ana Clara Fontana, Wanderson Teixeira pela ajuda e companheirismo na condução das análises em laboratório.
- À Bayer S.A. pela disponibilização do herbicida radiomarcado e pela autorização para condução do projeto.
- Aos amigos e irmãos da República K-Labouço pelo acolhimento e parceria
- Ao amigo Marcelo Abritta, pelos anos de parceria, amizade e ajuda na conclusão desse trabalho
- À amiga Lucilene Murakami, pela parceria e fundamental ajuda na idealização desse projeto.

RESUMO

NIGRO, D. F. **Influência da palha de cana-de-açúcar e precipitação nos processos de sorção-dessorção e lixiviação de indaziflam.** 2021. 43 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2021.

Diversos fatores podem contribuir com a mobilidade e comportamento dos herbicidas no solo, dentre eles destacam-se a pluviosidade, as características físico-químicas do ingrediente ativo e do solo, assim como a presença de palha no sistema de cultivo. O indaziflam é um ingrediente ativo registrado e comercializado no Brasil, para diversas culturas com a aplicação na pré-emergência das plantas daninhas. O objetivo deste estudo foi avaliar sorção e dessorção do indaziflam no solo e em palha de cana-de-açúcar, bem como a sua lixiviação em diferentes pluviosidades e quantidades de palha no solo. A sorção e dessorção foram avaliadas através do método de equilíbrio em lotes, tanto para o solo quanto para a palha, com o produto aplicado em diferentes doses (10, 25, 50, 75 e 100 g ha⁻¹). A lixiviação foi avaliada em colunas de vidro, avaliando a influência de 3 quantidades de palha (0, 5 e 10 t ha⁻¹) e 2 precipitações (40 e 80 mm em 24 horas). A distribuição do indaziflam foi mensurada no perfil do solo (0 – 30 cm) e no lixiviado. A sorção do indaziflam foi elevada, tanto no solo ($K_d = 14,76$ a $18,16$ L kg⁻¹) quanto na palha ($K_d = 100,00$ a $113,62$ L kg⁻¹), com valores maiores que 71% de sorção para ambos fatores. A porcentagem de dessorção variou de 11,45 a 15,01% no solo e 8,57 a 9,12% na palha. O processo de sorção-dessorção mostrou-se reversível no solo e na palha, favorecendo a biodisponibilidade do herbicida na solução do solo. Os dados da lixiviação indicaram que o indaziflam permaneceu na camada superficial do solo em ambas as precipitações estudadas, não sendo detectado em profundidades superiores a 5 cm. Valores de 3,25 – 8,30% do herbicida aplicado ficou retido na palha e 91,03 – 99,78% ficou retido na camada 0-5 cm no perfil do solo. A presença da palha em combinação com o volume de chuva aplicado pode afetar a deposição do herbicida da superfície do solo. O indaziflam conseguiu ultrapassar a camada de palha e ficou retido na camada superficial, indicando a manutenção da eficácia no controle do banco de sementes do solo ao mesmo tempo que não lixiviou para maiores profundidades, indicando um baixo potencial de contaminação de lençóis freáticos.

Palavras-chave: Solo. Mobilidade. Herbicida pré-emergente. Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

NIGRO, D.F. **Influence of sugarcane straw and rainfall on sorption-desorption and leaching of indaziflam.** 2021. 43 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2021.

Several factors can contribute to the mobility and behavior of herbicides in the soil, among them rainfall, the characteristics of the active ingredient and of the soil and the presence of straw on the system. Indaziflam is an active ingredient registered and commercialized in Brazil for several crops for pre-emergence application of weeds. The aim of this study was to evaluate indaziflam sorption and desorption in soil and in sugarcane straw, as well as its leaching in different rainfall and amounts of straw cover in the soil. Sorption and desorption were evaluated using the batch equilibrium method, both for soil and straw, with application of different dose rates of the compound (10, 25, 50, 75 and 100 g a.i. ha⁻¹). Leaching was evaluated in glass columns (precipitations of 40 and 80 mm in 24 hours, straw coverings of 0, 5 and 10 ton ha⁻¹) with indaziflam concentrations being measured in the soil profile (0 - 30 cm) and in the leachate. The sorption of indaziflam was high, both in the soil and in the straw, varying from $K_d = 14.76$ to 18.16 L kg⁻¹ in the soil and $K_d = 100.00$ to 113.62 L kg⁻¹ in the straw, with sorption values higher than 71% for both soil and straw the desorption ranged from 11.45 to 15.01% in soil and 8.57 to 9.12% in straw. The sorption-desorption process was reversible in soil and straw, favoring the bioavailability of the herbicide in the soil solution. In both precipitations studied, indaziflam was not detected at depths beyond 5 cm, being retained in the surface layer of the soil (91.03 – 99.78%) and to a lesser extent in the straw layer (3.25 – 8, 30%). The presence of straw cover in combination with rainfall volume can affect the deposition of the herbicide on the soil surface. Indaziflam surpassed the straw layer and was retained in the soil surface layer, indicating the maintenance of effectiveness in the control of the soil seed bank while it did not leach in depth beyond 5 cm, indicating a low potential for groundwater contamination.

Keywords: Soil. Mobility. Pre-emergence herbicide. Sugarcane.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos	15
1.1.1. Objetivo geral	15
1.1.2. Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 Indaziflam.....	16
2.2 Sorção e dessorção	17
2.3 Lixiviação	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Local.....	21
3.2 Solo	21
3.3 Palha.....	21
3.4 Delineamento experimental.....	22
3.5 Químicos	22
3.6 Estudo de sorção e dessorção.....	22
3.7 Modelo de sorção e dessorção	23
3.8 Estudo de Lixiviação	24
3.9 Análise estatística	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Sorção e dessorção do indaziflam	26
4.2 Lixiviação	32
5. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, estima-se que a área de plantio direto (sobre palha) é de cerca de 32 milhões de hectares (MOTTER; ALMEIDA, 2015). Com a mecanização da colheita da cana-de-açúcar, grande parte da palha permanece no solo. Nesse sistema a colheita é praticamente toda realizada sem queima prévia, deixando os restos culturais formando uma cobertura de resíduo vegetal denominada palha ou palhada. (CONAB, 2019). A manutenção da cobertura morta sobre o solo pode reduzir o potencial de infestação de plantas daninhas, assim como pode afetar a transposição dos herbicidas, a dinâmica de molhamento e a lavagem da palha pela água das chuvas (PRADO et al., 2013).

A palha depositada sobre o solo interfere diretamente sobre a comunidade de plantas daninhas. No entanto, o controle químico das plantas daninhas em áreas de cana-de-açúcar, é ainda assim o método de controle mais utilizado, principalmente através do uso de herbicidas residuais, devido à necessidade de controle por longos períodos (CARBONARI, 2009).

A introdução da palha da cana-de-açúcar cobrindo o solo no sistema, em alguns casos, pode controlar parte da infestação de plantas daninhas e contribuir para a redução do uso de herbicidas (OLIVEIRA; SIMÕES, 2014).

Os herbicidas aplicados ao solo apresentam comportamento influenciado por fatores relacionados com as propriedades físico-químicas do herbicida (como solubilidade, sorção à matriz coloidal, volatilidade e degradação química e biológica). As características físico-químicas dos herbicidas em conjunto com as condições ambientais (temperatura, luz e precipitação pluvial) e edáficas (disponibilidade hídrica no solo, textura, pH e matéria orgânica) irão determinar a disponibilidade dos herbicidas para absorção pelas plantas (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

Em áreas de cana, colhida mecanicamente, ou seja, sem queima da palha (cana-crua), o comportamento do herbicida quando aplicado diretamente sobre a palha ainda é pouco conhecido. Nesta situação parte do herbicida pode ficar retido na palha ou atingir o solo em quantidades que são dependentes da qualidade e quantidade da palha e do período e intensidade de chuvas após aplicação (TOFOLI, 2004). O transporte de herbicidas da palha para o solo depende de vários fatores, como as características físico-químicas inerentes a cada herbicida, a capacidade da palha de cobrir o solo e de reter o herbicida e o período em que a área permanece

sem chuva após a aplicação, sendo a chuva a principal responsável pelo transporte do herbicida até o solo (LAMOREAUX et al., 1993).

Nesse sistema de cana crua, com a presença de palha em quantidade equivalente a 10 t ha⁻¹ não foi suficiente para inibir a germinação de *Ipomoea triloba* e *Euphorbia heterophylla* sem a aplicação de herbicidas, mas com a aplicação de herbicidas e subsequente precipitação de 20 mm houve controle satisfatório das duas espécies (Guerra et al., 2015). Em 2011, Negrisoni et al. observaram a necessidade de precipitação após a aplicação de clomazone+hexazinone para a transposição do herbicida pela palha e controle satisfatório de *Brachiaria decumbens*, *Ipomoea hederifolia*, *Ipomoea grandifolia* e *Euphorbia heterophylla*.

A lixiviação constitui um dos principais processos de dissipação dos herbicidas no solo, exercendo influência direta sobre o controle das plantas daninhas, a persistência e o risco de contaminação ambiental (FERRI et al., 2003). A partir dos dados de sorção-dessorção de um produto, são geradas informações importantes sobre a mobilidade de produtos químicos e sua distribuição no ar, na água e no solo. É possível prever e estimar a disponibilidade do produto para a degradação, transformação e absorção por organismos, para a lixiviação através do perfil do solo, para a volatilidade e para o escoamento superficial (OECD, 2000).

Assim como o indaziflam, outros herbicidas são muito utilizados em pré-emergência na cultura da cana-de-açúcar, como por exemplo diuron, metribuzin e tebuthiuron. Araldi et al. (2015), observaram que diferentes herbicidas necessitam diferentes volumes pluviométricos para transpor diferentes camadas de palha para atingir o solo. Prado et al. (2013) analisando a influência da palha sobre o desempenho de herbicidas, constataram que o diuron teve a eficácia de controle reduzida pela presença da palha. Ao comparar herbicidas entre si, os mesmos autores observaram que na presença de palha, metribuzin, seguido de tebuthiuron e diuron promoveram melhor controle, enquanto que na ausência de palha os resultados de controle foram semelhantes. A palha afetou de maneira significativa o controle de plantas daninhas pelos herbicidas na ausência de chuva, sendo que uma chuva de 20 mm foi suficiente para promover níveis de controle das plantas daninhas superiores a 95%.

O indaziflam (N-[(1R,2S)-2,3-dihidro-2,6-dimethyl-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoroethyl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine) é um ingrediente ativo com efeito herbicida, pertencente à classe química "alkylazine". Seu mecanismo de ação é a inibição da biossíntese de celulose (AMIM et al., 2014). O indaziflam apresenta as seguintes

características físico-químicas: $S_w = 2.8\text{mgL}^{-1}$, $K_{ow} = 6.31 \times 10^2$, $K_{oc} = 1000$ e meia vida no solo de 150 dias (Lewis et al., 2016). Esse é um herbicida que possui elevado residual no solo, o que pode implicar em risco de contaminação ambiental, a depender de aspectos relacionados ao potencial de sorção e lixiviação deste nos solos (SOUZA, 2018).

O indaziflam pode ser aplicado no campo em diferentes condições de palha e pluviosidade, condições que aliadas à textura do solo, podem influenciar no comportamento do herbicida. Da Silva et al., observaram em 2021 que a eficácia de indaziflam foi negativamente influenciada por quantidades elevadas de palha de cana-de-açúcar, sendo as melhores performances alcançadas com menores quantidades de palha, indicando uma possível retenção do herbicida na palha

Levando em conta o cenário de uso dos herbicidas pré-emergentes em áreas de cana-açúcar, a influência do ambiente no comportamento de herbicidas, bem como as interações entre a palha e herbicidas pré-emergentes, são necessários estudos que foquem no comportamento desses produtos em diferentes condições ambientais. O objetivo desse estudo foi avaliar a influência da quantidade de palha e volume de chuva e suas interações na sorção-dessorção e lixiviação de indaziflam no solo.

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar a sorção e dessorção indaziflam em solo e palha de cana-de-açúcar;

1.1.2. Objetivos específicos

Compreender o processo de sorção e dessorção do indaziflam no solo e na palha em função do uso de diferentes doses do herbicida;

Verificar a lixiviação do indaziflam no perfil do solo em função do uso de diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar e dois níveis de pluviosidade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Indaziflam

Herbicidas são produtos químicos que têm por finalidade inibir o desenvolvimento e levar à morte as plantas daninhas (CORREIA, 2018). O indaziflam (N-[(1R,2S)-2,3-dihidro-2,6-dimetil-1H-inden-1-il]-6-[(1R)-1-fluoroetilo]-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é o ingrediente ativo inovador nos herbicidas Specticle®, Esplanade® e Alion® (primeiros registros pela Bayer em 2010/2011). Este novo composto da Bayer CropScience pertence ao grupo químico alquilazina e é classificado como inibidor da biossíntese de celulose em plantas. O indaziflam é eficaz contra uma ampla gama de plantas daninhas e oferece excelentes resultados a longo prazo com taxas de dose muito baixas (Ahrens, 2015).

As propriedades físico-químicas do indaziflam indicam baixa solubilidade em água ($S_w = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$ a pH 9 e 20°C), pK_a de 3,5 correspondente a um herbicida ácido fraco e constante de partição octanol-água K_{ow} de 2,8 caracterizando-o como herbicida moderadamente lipofílico. Sua meia vida de 150 dias indica elevada persistência no solo (LEWIS et al., 2016).

O indaziflam oferece possibilidade de uso principalmente em pré-emergência de plantas daninhas (GUERRA, 2013). O manejo de plantas resistentes é primordial para o sistema produtivo, fazendo do indaziflam uma importante ferramenta no controle de plantas daninhas. Plantas de *Arabidopsis thaliana* resistentes a inibidores da biossíntese de celulose conhecidos, como isoxabeno ou quinoxifeno, não apresentaram resistência cruzada ao indaziflam, sugerindo um alvo molecular diferente para indaziflam (BRABHAM et al., 2014).

O herbicida indaziflam é registrado no Brasil para cana-de-açúcar, café, citrus, manga, goiaba, coco, dendê, eucalipto, pinus, uva, maçã, banana e caju (BRASIL, 2021). A seletividade desse composto foi amplamente estudada, confirmando-se a aplicabilidade do herbicida, como em café (BLANCO; RAMOS, 2012a) e citrus (BLANCO; RAMOS, 2012b). Também na cultura da banana, o indaziflam aplicado em pré-emergência na entrelinha da cultura, não causou injúrias nas doses de 50 a 125g ha⁻¹ (VITAL SILVA et al., 2017).

Para a maioria dos herbicidas utilizados em cana-de-açúcar, quanto maior for o intervalo entre a aplicação e a ocorrência de chuvas menor será a lixiviação até o solo, reduzindo a eficácia de controle das plantas daninhas (DA SILVA; MONQUERO, 2013). A eficácia de indaziflam, a 75 e 100g i.a. ha⁻¹ para *Urochloa plantaginea*, a uma simulação de precipitação de 40 mm, foi superior a 97% nos tratamentos com 0, 2, 5 e 10 t ha⁻¹ de palha (DA SILVA et al., 2019).

Apesar das baixas doses de aplicação, o indaziflam parece ter longa atividade residual para a maioria dos usos propostos como resultado de sua longa persistência no solo (meia vida \geq 150 dias); baseado exclusivamente em parâmetros de sorção, o indaziflam seria classificado como de baixa a moderada mobilidade no solo, porém, devido sua elevada persistência, pode ser classificado como transicional a lixiviável (ALONSO et al., 2011). Esse comportamento pode variar de acordo com as condições do ambiente.

A persistência do indaziflam tem correlação direta com suas propriedades físico-químicas e com as propriedades do solo, sendo detectado em amostras de solo coletadas de pomares de nozes aproximadamente um ano após sua aplicação (GONZALES-DELGADO et al., 2015).

Em solos arenosos da Flórida – Estados Unidos, indaziflam aplicado em dose de 73g ha⁻¹ e submetido a precipitação de 150 mm, lixiviou aproximadamente 30 centímetros de profundidade no perfil do solo, indicando mobilidade limitada do herbicida (JHALA; SINGH, 2012).

2.2 Sorção e dessorção

A retenção refere-se à habilidade do solo em reter uma molécula orgânica, englobando os processos de adsorção, absorção e degradação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A sorção refere-se à retenção de moléculas orgânicas pelo solo, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica (CHRISTOFFOLETI et al., 2008). O processo de sorção-dessorção é dinâmico, onde as moléculas são continuamente transferidas entre a solução e a superfície do solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A sorção na matriz sólida do solo é um dos processos mais importantes no controle do transporte, persistência, biodisponibilidade e degradação dos agrotóxicos no solo (FOLDENYI et al., 2011). A sorção engloba não somente fenômenos de adsorção das moléculas nas partículas sólidas do solo, como também sua absorção pelas plantas ou microrganismos nele presentes (CORREIA, 2018).

A adsorção do herbicida regula a sua biodisponibilidade no solo, pois, quando retido, não estará disponível na solução do solo para absorção pelas plantas (CORREIA, 2018). As moléculas sorvidas de herbicidas podem retornar à solução do solo, pelo processo de dessorção, ou permanecerem retidas em uma forma indisponível, denominada resíduo ligado (CHRISTOFFOLETI et al., 2008). Várias interações ocorrem no processo de sorção de herbicidas no solo, dentre elas, as ligações de hidrogênio, as ligações hidrofóbicas, as ligações eletrostáticas e reações de coordenação (SILVA et al., 2007),

O solo tem uma função muito importante que é a capacidade de tamponamento. Isso significa que o solo pode adsorver algum pesticida como contaminante, mas também significa que se a concentração na solução do solo diminuir, os pesticidas podem ir para a fase líquida por dessorção (FOLDENYI et al., 2011). Quanto maior a retenção do produto pelos coloides do solo, menor a quantidade do produto em solução propensa a lixiviação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Em 2015, Schmidt et al. observaram baixa retenção de atrazina no solo para diferentes manejos utilizados (convencional, integração lavoura-pecuária e plantio direto), onde os coeficientes de dessorção foram superiores aos de sorção, sugerindo o fenômeno de histerese. O indaziflam, baseando-se somente nos coeficientes de sorção observados em seis solos brasileiros e três solos americanos estudados, apresenta baixa a moderada mobilidade no solo (ALONSO et al., 2011). Os três metabólitos do indaziflam ((indaziflam-triazinediamine (FDAT), indaziflam-triazine-indanone (ITI) and indaziflam-carboxylic acid (ICA)), apresentaram diferentes coeficientes de sorção inferiores quando comparados ao indaziflam, indicando diferentes classificações de mobilidade no solo (TRIGO et al., 2014; ALONSO et al., 2016).

À medida que o teor de matéria orgânica do solo aumenta, há maior sorção dos herbicidas residuais, diminuindo a mobilidade da molécula no perfil do solo e sua biodisponibilidade às plantas e aos microrganismos (CHRISTOFFOLETI et al., 2008). A adição de materiais orgânicos ao solo, como restos culturais e palha, promovem o aumento da atividade microbiana, o que pode proporcionar a aceleração da degradação de herbicidas no solo, diminuindo sua persistência; já a adição ao solo de substâncias húmicas, promove um aumento dos sítios sortivos, o que contribui com a maior sorção e formação de resíduos ligados (PRATA; LAVORENTI, 2000).

2.3 Lixiviação

O movimento descendente dos herbicidas na matriz solo ou com a água do solo é chamado de lixiviação ou percolação. Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fulvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A lixiviação compreende o transporte em profundidade, através do perfil do solo, da fração dos sólidos dissolvidos na solução do solo. A adsorção é o processo que exerce maior influência na lixiviação de herbicidas no solo, porém as condições de umidade e de temperatura também têm papel relevante (GEBLER; SPADOTTO, 2008).

Diversas características do solo e do herbicida determinam a profundidade de lixiviação logo após chuva ou irrigação e, conseqüentemente, a eficácia de controle das plantas daninhas e seletividade para a cultura da cana-de-açúcar. Dentre elas, destacam-se a solubilidade em água do produto, a intensidade de chuva ou irrigação, o conteúdo de água no solo, a capacidade de infiltração do solo, a sorção do herbicida, a velocidade de sorção e de dessorção e a dispersão do herbicida no solo (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

Em estudos realizados em colunas de vidro, com aplicação de lâminas de 40 a 60 mm de chuva simulada, observou-se lixiviação de imazapic e isoxaflutole em latossolo vermelho distrófico e Latossolo vermelho distroférico. Para o imazapic, ocorreu lixiviação até a camada 10-15 e 15-20 cm, já para isoxaflutole, a movimentação nas colunas restringiu-se à camada de 5-10 cm (INOUE et al., 2011).

A alteração de solos com matéria orgânica pode modificar a lixiviação de pesticidas no solo, estudos mostraram que a matéria orgânica adicionada ao solo reduziu os agrotóxicos nas águas subterrâneas (SADEGH-ZADEH et al., 2017).

A presença de sorgo e de milho na ocasião da aplicação de sulfentrazone em área de soja, reduziu em até 57% a presença do herbicida na camada de 0 a 10 centímetros do solo, em comparação com a aplicação em área sem palha (MACEDO et al., 2020)

O movimento da água e dos pesticidas dissolvidos no solo (processo de lixiviação) pode ser afetado principalmente pelos processos de sorção e degradação, ambos influenciados pelas propriedades químicas e físicas dos solos e compostos envolvidos, e pelas condições climáticas (FENOLL et al., 2014). A adição de compostos orgânicos pode reduzir a mobilidade de pesticidas no solo, diminuindo o risco de contaminação do lençol freático (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2014).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local

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

3.2 Solo

As amostras de solo foram coletadas em camada superficial (0 – 20 cm) após pré-limpeza de restos vegetais na superfície (MENDES et al., 2017). O solo é proveniente de área de estação agrícola experimental em Paulínia – SP, Brasil (22° 44' 38.736"S, 47° 6' 34.611"W). As amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e armazenadas à temperatura ambiente até a realização dos experimentos. As características físico-químicas do solo estão apresentadas na Tabela 1. O solo é classificado como Nitossolo Vermelho Eutroférico típico, com textura argilosa/muito argilosa.

3.3 Palha

A palha de cana-de-açúcar foi coletada na estação agrícola experimental em Paulínia – SP, Brasil, em área típica de produção de cana-de-açúcar. As características físico-químicas da palha estão apresentadas na Tabela 1.1. A palha foi triturada e posteriormente peneirada em malha de 2 mm para permitir a operacionalização do experimento. No estudo de sorção-dessorção utilizou-se a quantidade de 10 toneladas de palha por hectare, no estudo de lixiviação foram usadas 0, 5 e 10 toneladas de palha por hectare.

Tabela 1.1 – Características físico-químicas do solo e da palha de cana-de-açúcar. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021

Parâmetros	Matriz	
	Solo	Palha
Areia total (g.kg ⁻¹)	502	-
Silte (g.kg ⁻¹)	147	-
Argila (g.kg ⁻¹)	351	-
pH (CaCl ₂)	4,5	-
M.O. (g.dm ⁻³)	16	940
C.O. (%)	0,9	46,29

Continua

Parâmetros	conclusão	
	Matriz	
	Solo	Palha
P (mg.dm ⁻³)	30	32
K (mmolc.dm ⁻³)	4	5,8
Ca (mmolc.dm ⁻³)	23	6,6
Mg (mmolc.dm ⁻³)	9	2,5
H+Al (mmolc.dm ⁻³)	12,11	-
SB (mmolc.dm ⁻³)	36,3	-
CTC (mmolc.dm ⁻³)	84,3	-
V (%)	43	-

3.4 Delineamento experimental

Para o estudo de sorção e dessorção, foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial 5 x 2, onde foram utilizadas 5 doses do herbicida Indaziflam (10, 25, 50, 75 e 100 g ha⁻¹) e duas matrizes, solo e palha de cana-de-açúcar. O estudo de lixiviação foi também realizado delineamento inteiramente casualizado, esquema fatorial 3 x 2, onde foram utilizadas 3 quantidades de palha (0, 5 e 10 t ha⁻¹) e 2 volumes de precipitação (40 e 80 mm) e a dose de 100 g ha⁻¹. Os dois estudos foram realizados em duplicata.

3.5 Químicos

Foram utilizadas as substâncias teste [triazine-2,4-¹⁴C]-indaziflam com pureza radioquímica de 99% e atividade específica de 3,96 MBq mg⁻¹ e o padrão analítico do indaziflam com pureza 98%. Os produtos foram gentilmente fornecidos pela empresa Bayer S.A.

3.6 Estudo de sorção e dessorção

O estudo foi conduzido seguindo a metodologia estabelecida pela OECD 106, "Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method" (OECD, 2000). Foram realizados testes para determinação do equilíbrio (24 h) e proporção solo:solução (1:5 v/v) ou palha:solução (1:40 m/v) para que posteriormente as isotermas de sorção fossem construídas. As unidades experimentais consistiam em um tubo de teflon de 50 mL contendo solo ou palha e uma solução de CaCl₂ (0,01 M). Para o fator solo os tubos consistiram em 2 gramas de solo e 10 mL de solução para cada uma das cinco concentrações de ¹⁴C-indaziflam, na proporção. Para o fator palha, 0,5 g de palha e

20 mL de solução para cada uma das concentrações do ^{14}C -Indaziflam, foram utilizadas. Após a aplicação do herbicida, os frascos de teflon foram agitados a 180 rpm por 24 horas, em mesa horizontal, em sala escura, a temperatura controlada (MENDES et al., 2017). Atingido o período de equilíbrio, os frascos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos. Após, o sobrenadante foi 1 mL de sobrenadante de cada frasco, em duplicata, para frascos contendo 10 mL de solução cintiladora (Ultima Gold™, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), para mensuração da radioatividade em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) (Tri-carb 2910 TR LSA, LSA PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), por 5 minutos. O total de herbicida sorvido no solo e na palha foi calculado através da diferença entre a concentração aplicada e a concentração no sobrenadante após o equilíbrio.

O estudo de dessorção foi realizado na sequência do estudo de sorção. Realizou-se o descarte da solução restante do estudo de sorção e foram adicionados 10 mL de solução CaCl_2 (0,01 M), livres de herbicida, aos frascos de teflon contendo solo e palha. Os tubos foram agitados e centrifugados nas mesmas condições do estudo de sorção e pelo mesmo período. Após a centrifugação, a radioatividade do sobrenadante também foi aferida em ECL. O total de herbicida dessorvido foi calculado através da diferença entre a quantidade de ^{14}C -indaziflam sorvido na etapa de sorção e a concentração na solução na etapa de dessorção.

3.7 Modelo de sorção e dessorção

Os coeficientes de sorção e de dessorção para o solo e para a palha foram calculados através da equação $K_d = C_s / C_e$, onde C_s é a concentração de ^{14}C – indaziflam sorvida no solo ou palha ($\mu\text{g g}^{-1}$) e C_e é a concentração de ^{14}C – Indaziflam em equilíbrio na solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$). Os coeficientes de sorção e dessorção normalizados pelos teores de Carbono Orgânico no solo ou palha foram calculados através da equação $K_{oc} = (K_d/\%CO) \times 100$, sendo %CO a porcentagem de carbono orgânico no solo ou palha. Os coeficientes foram calculados levando-se em conta a dose de registro do indaziflam (75 g ha^{-1}).

O cálculo das isotermas de sorção e dessorção foi realizado utilizando-se a equação de Freundlich: $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$, sendo C_s a concentração de ^{14}C – indaziflam sorvido no solo/palha ($\mu\text{g g}^{-1}$), K_f a constante de equilíbrio de Freundlich ($\mu\text{g}^{(1 - 1/n)} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$), C_e é a concentração de ^{14}C – indaziflam em equilíbrio na solução

($\mu\text{g mL}^{-1}$) e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma. O coeficiente de histerese foi calculado para solo e palha, através da equação: $H = {}^{1/n}\text{dessorção} / {}^{1/n}\text{sorção}$.

3.8 Estudo de Lixiviação

Para o estudo de lixiviação em colunas, foi realizada uma adaptação da metodologia proposta pela OECD – 312 “Leaching in Soil Columns” (OECD, 2004) quanto a quantidade e tempo de chuva simulada. O solo foi posicionado em colunas de vidro de 50 cm, em duplicatas, com lã de vidro nas duas extremidades e com areia fina lavada com HCl e seca em estufa a 100°C na extremidade cônica inferior. As colunas foram preparadas a uma profundidade de 30 cm em cada coluna de vidro. As camadas de palha, proporcionais a 5 e 10 t ha^{-1} foram colocadas no topo das colunas com o auxílio de uma pinça. Após a montagem das colunas, estas foram saturadas com solução de CaCl_2 (0,01 M) até sua completa saturação. Após a saturação das colunas, o excesso de solução de CaCl_2 foi drenado durante 30 minutos por gravidade. A aplicação da solução de trabalho contendo ${}^{14}\text{C}$ – indaziflam foi realizada em seguida, sendo aplicada sob o solo nu e com as duas diferentes quantidades de palha cobrindo o solo (5 e 10 t ha^{-1}). As colunas foram cobertas com lã de vidro e com funil de vidro invertido. Aos funis, foram conectadas as mangueiras da bomba peristáltica, a qual foi utilizada para simular dois volumes de chuva, sendo 40 mm em 24 horas e 80 mm em 24 horas, com fluxos de aproximadamente $1,66$ e $3,33 \text{ mm h}^{-1}$.

O lixiviado foi coletado em frascos Schott de 250 mL após as 24 horas de precipitação simulada. Alíquotas de 10 mL foram retiradas dos frascos, em duplicata, e adicionados a frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora (Insta-gel Plus PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) para leitura da radiação no ECL, por 5 minutos cada frasco.

O solo foi retirado das colunas com o auxílio de indução de ar pela extremidade inferior e seccionado em camadas iguais de 5 centímetros (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm), a camada de palha também foi separada da coluna. As camadas de solo foram secas em temperatura ambiente por 48 h, moídas e homogeneizadas em moinho mecânico. Após a moagem, sub amostras de cada camada de solo e palha foram pesadas (0,2 g cada) em triplicata e queimadas no oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA), para a quantificação da radioatividade presente em cada camada. O ${}^{14}\text{CO}_2$ proveniente do ${}^{14}\text{C}$ – indaziflam

presente em cada camada foi fixado em solução cintiladora após a queima no oxidador e a leitura foi realizada no ECL, por 5 minutos cada frasco. Extrapolou-se a quantidade de radioatividade de cada sub amostra para o peso total de cada camada de solo e de palha, os resultados foram expressos em porcentagem relativa do herbicida aplicado em cada coluna.

3.9 Análise estatística

Para os dados de sorção-dessorção e lixiviação do indaziflam foi realizada a análise de variância (ANOVA). Quando significativas, as médias foram submetidas ao teste de Tukey ($p < 0,05$). Após a análise de variância, para a construção das isotermas de Freundlich, os gráficos foram plotados utilizando o software Origin 2020 (Versão 9.7.0.185 para Windows, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sorção e dessorção do indaziflam

As diferentes doses de indaziflam estudadas não apresentaram diferenças significativas nas porcentagens de sorção do herbicida tanto no solo quanto na palha (Figura 1.1). Quando comparadas as porcentagens de sorção em solo e palha, na dose comercial de 75 g ha⁻¹ (Tabela 1.2), também não houveram diferenças significativas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Para a matriz solo, a sorção do indaziflam, indicada pelo K_d , apresentou valores variando entre 14,76±1,15 a 18,16±0,04 L kg⁻¹, valores para os quais não se observou diferença significativa para as cinco doses testadas. Esses dados corroboram com os resultados obtidos por Alonso et al. (2011), onde valores de K_d para o indaziflam em seis solos brasileiros variaram entre 4,26 a 27,44 L kg⁻¹, sendo que em solos de textura argilosa a variação foi de 9,56 a 13,68 L kg⁻¹. Em solos arenosos, são relatados menores valores de K_d (1,16 e 2,91 L kg⁻¹) (TRIGO et al., 2014). A influência das propriedades físico-químicas do solo na retenção do herbicida, pode explicar a variação dos K_d encontrados nos diferentes solos. Já para a matriz palha, os valores de K_d para o indaziflam variaram entre 100,00±0,62 e 113,62±0,28 L kg⁻¹. Para outro importante herbicida aplicado em pré-emergência e amplamente utilizado no Brasil, o pendimethalin, foi encontrado valor de K_d de 355,52 L kg⁻¹ na palha de cana-de-açúcar (OLIVEIRA et al., 2020), esses valores em palha podem ser explicados pela sua composição e características físico-químicas. Observamos porcentagens de sorção de indaziflam até 73,92±0,52 % na palha de cana-de-açúcar (tabela 1.4). Clark et al. (2019) observaram retenções de até 84,3±0,5 % de rimsulfurom, imazapic e indaziflam em palha de *Taeniatherum caput-medusae*.

Para o coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico nas matrizes (solo e palha) K_{oc} , verifica-se o mesmo padrão de K_d , onde nas maiores doses do herbicida observa-se menores valores dos coeficientes. O K_{oc} reflete a tendência de adsorção do herbicida pelo carbono orgânico do solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Para a matriz solo, observamos diferença significativa quando a dose de 10 g ha⁻¹ foi utilizada. Já para a matriz palha não se observou diferenças significativas nas doses utilizadas (Tabela 1.4).

A baixa variação das porcentagens de sorção observadas nesse experimento corroboram com dados observados em estudos conduzidos em solos do Brasil e Estado Unidos, onde os valores de $1/n$ (0,92-1,03) indicam a linearidade da isoterma de sorção, o que significa que a sorção é constante com o aumento da concentração do herbicida (ALONSO et al., 2016).

A sorção do indaziflam no solo e na palha estão descritas pelas isotermas de Freundlich ($R^2 > 0,99$) (Figura 1.2). Os valores de K_f para solo e para a palha da cana-de-açúcar variaram de 10,05 a 10,69 $\mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ e 97,84 a 121,2 $\mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ respectivamente, em linha com os resultados para solos, encontrados por Alonso et al. em 2015, que variaram de 4,66 a 29,27 $\mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ em solos brasileiros. O indaziflam apresentou elevada afinidade às matrizes solo e palha. O padrão observado do comportamento foi como uma isoterma do tipo C, o mesmo observado em atrazina, outro herbicida amplamente utilizado na cultura da cana-de-açúcar, em que o mecanismo de sorção primário é uma partição constante entre o soluto e um componente do solo, de modo que o número de sítios de sorção permanece constante em uma ampla faixa de concentrações (BEDMAR et al. 2011). Esse mecanismo pode explicar a maior sorção do indaziflam quando aplicado em menor concentração, pois há maior disponibilidade de sítios de sorção disponíveis na superfície das matrizes estudadas (LIMA et al., 2021).

Na dessorção, a análise de variância, indicou diferenças significativas entre as doses aplicadas de indaziflam no solo, onde a menor dose de 10 g ha^{-1} diferiu das demais doses, indicando uma menor dessorção na menor dose aplicada, isso pode ocorrer devido ao preenchimento rápidos dos sítios de sorção resistentes ao processo de dessorção, que envolve reações com alta energia de ligação (SADEGH-ZADEH et al., 2017). Já na matriz palha, não foi detectada diferença estatística entre as doses. Na dose de campo, 75 g ha^{-1} , 15,01% do indaziflam sorvido no solo retornou para a solução, já na palha, 9,12% do herbicida retornou à solução (

Tabela 1.3).

Em ambas as matrizes, as maiores porcentagens de dessorção foram observadas nos tratamentos com as maiores doses de herbicida, e as porcentagens

de dessorção no solo foram maiores que as porcentagens de dessorção na palha em cerca de 5 % (Tabela 1.4).

A dessorção foi histerética, $1/n_{\text{dessorção}} < 1/n_{\text{sorção}}$ tanto para solo quanto para a palha, na dose de campo de 75 g ha^{-1} , indicando a reversibilidade desse processo de retenção (LIMA et al., 2021). As isotermas de dessorção de Freundlich são mostradas na Figura 1.2. Em 2015, Alonso et al., em estudo com solos do Brasil e Estados Unidos, sugeriram que parte do indaziflam aplicado no solo fica forte/irreversivelmente ligado ao solo e não é prontamente dessorvido.

Tabela 1.2 – Parâmetros de sorção do indaziflam em solo e palha de cana-de-açúcar, na dose comercial. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021

Matriz	Dose g i.a. ha ⁻¹	K _{d(sorção)} L kg ⁻¹	K _{oc(sorção)} L kg ⁻¹	K _{f(sorção)} μg ^(1 - 1/n) mL ^{1/n} g ⁻¹	1/n _(sorção)	R ²	Sorção %
Solo	75	14,76 (13,60 - 15,91) ^a	1639,78 (1511,48 - 1768,08)	10,37 (10,05 - 10,69)	0,90 ± 0,005 ^b	0,99	74,60
Palha	75	113,62 (113,34 - 113,90)	245,46 (244,86 - 246,07)	109,52 (97,84 - 121,2)	0,98 ± 0,03	0,99	73,92

^aNúmeros entre parênteses são intervalos de confiança da média, n=2.

^bValor da média de 1/n ± desvio padrão da média.

Tabela 1.3 – Parâmetros de dessorção do indaziflam em solo e palha de cana-de-açúcar, na dose comercial. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021

Matriz	Dose g i.a. ha ⁻¹	K _{d(dessorção)} L kg ⁻¹	K _{oc(dessorção)} L kg ⁻¹	K _{f(dessorção)} μg ^(1 - 1/n) mL ^{1/n} g ⁻¹	1/n _(dessorção)	R ²	Dessorção %
Solo	75	31,73 (31,13 - 32,32) ^a	3525,84 (3459,70 - 3591,98)	18,01 (16,95 - 19,07)	0,86 ± 0,009 ^b	0,99	15,01
Palha	75	515,23 (479,91 - 550,53)	1113,04 (1036,76 - 1189,32)	495,04 (462,57 - 527,51)	0,98 ± 0,01	0,99	9,12

^aNúmeros entre parênteses são intervalos de confiança da média, n=2.

^bValor da média de 1/n ± desvio padrão da média

Tabela 1.4 – Coeficientes de sorção K_d , coeficientes de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico K_{oc} e porcentagens de sorção e dessorção o indaziflam em solo e palha de cana-de-açúcar. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021

Matriz	Dose g i.a. ha ⁻¹	$K_d(\text{sorção})$ L kg ⁻¹	$K_{oc}(\text{sorção})$ L kg ⁻¹	$K_d(\text{dessorção})$ L kg ⁻¹	$K_{oc}(\text{dessorção})$ L kg ⁻¹	Sorção %	Dessorção %
Solo	100	14,82 ±0,6 ^a	1646,66 ±67,75	33,32 ±2,05	3702,32 ±228,32	74,74 ±0,77	14,52 ±0,73
Solo	75	14,76 ±1,15	1639,78 ±128,30	31,73 ±0,59	3525,84 ±66,13*	74,60 ±1,48	15,01 ±0,24
Solo	50	15,31 ±0,16	1702,17 ±17,85	35,40 ±1,26	3933,92 ±139,55	75,38 ±0,18	13,64 ±0,36
Solo	25	15,55 ±0,57	1728,14 ±63,65	37,33 ±0,42	4148,32 ±47,75	75,65 ±0,67	13,04 ±0,11
Solo	10	18,16 ±0,04	2018,57 ±5,30*	43,19 ±0,10	4798,90 ±11,59*	78,41 ±0,04	11,45 ±0,04*
Palha	100	100,00 ±0,62*	216,03 ±1,35	522,13 ±36,24	1127,95 ±78,28	71,41 ±0,12	9,09 ±0,56
Palha	75	113,62 ±0,28	245,46 ±0,60	515,22 ±35,31	1113,04 ±76,28	73,92 ±0,01	9,11 ±0,47
Palha	50	113,53 ±3,07	245,26 ±6,64	520,42 ±3,20	1124,26 ±6,91	73,92 ±0,52	8,98 ±0,04
Palha	25	113,17 ±0,35	244,48 ±0,76	510,68 ±55,93	1103,23 ±120,84	73,87 ±0,06	9,08 ±0,85
Palha	10	111,69 ±4,18	241,30 ±9,04	556,23 ±43,06	1201,63 ±93,03	73,60 ±0,72	8,57 ±0,58

^aErro padrão da média n=2.

*Valores diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) em cada matriz.

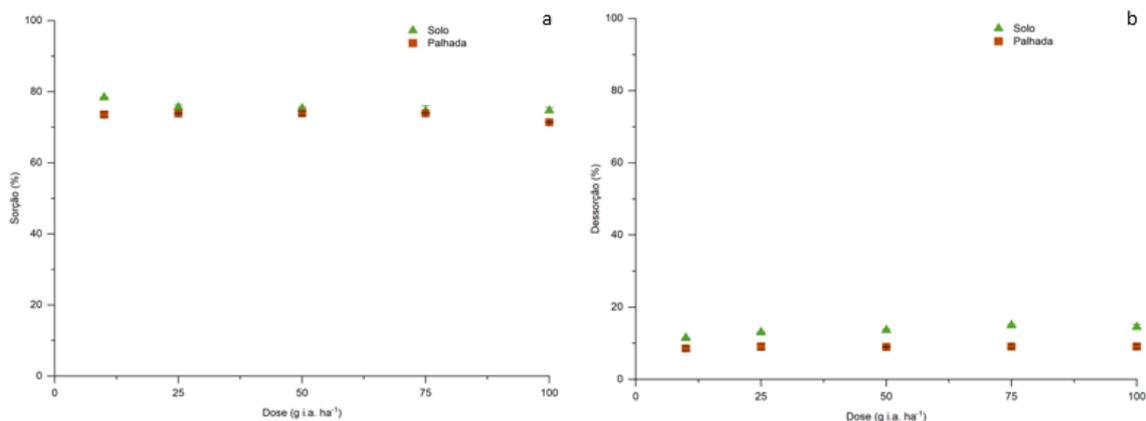


Figura 1.1 – Porcentagens de sorção de ¹⁴C-indaziflam em solo e em palha de cana-de-açúcar (a) e porcentagens de dessorção ¹⁴C-indaziflam em solo e em palha de cana-de-açúcar (b) nas cinco doses estudadas, 10, 25, 50, 75 e 100 g i.a. ha⁻¹. Símbolos representam a média ± erro padrão da média ($n=2$). Símbolos podem encobrir as barras de erro

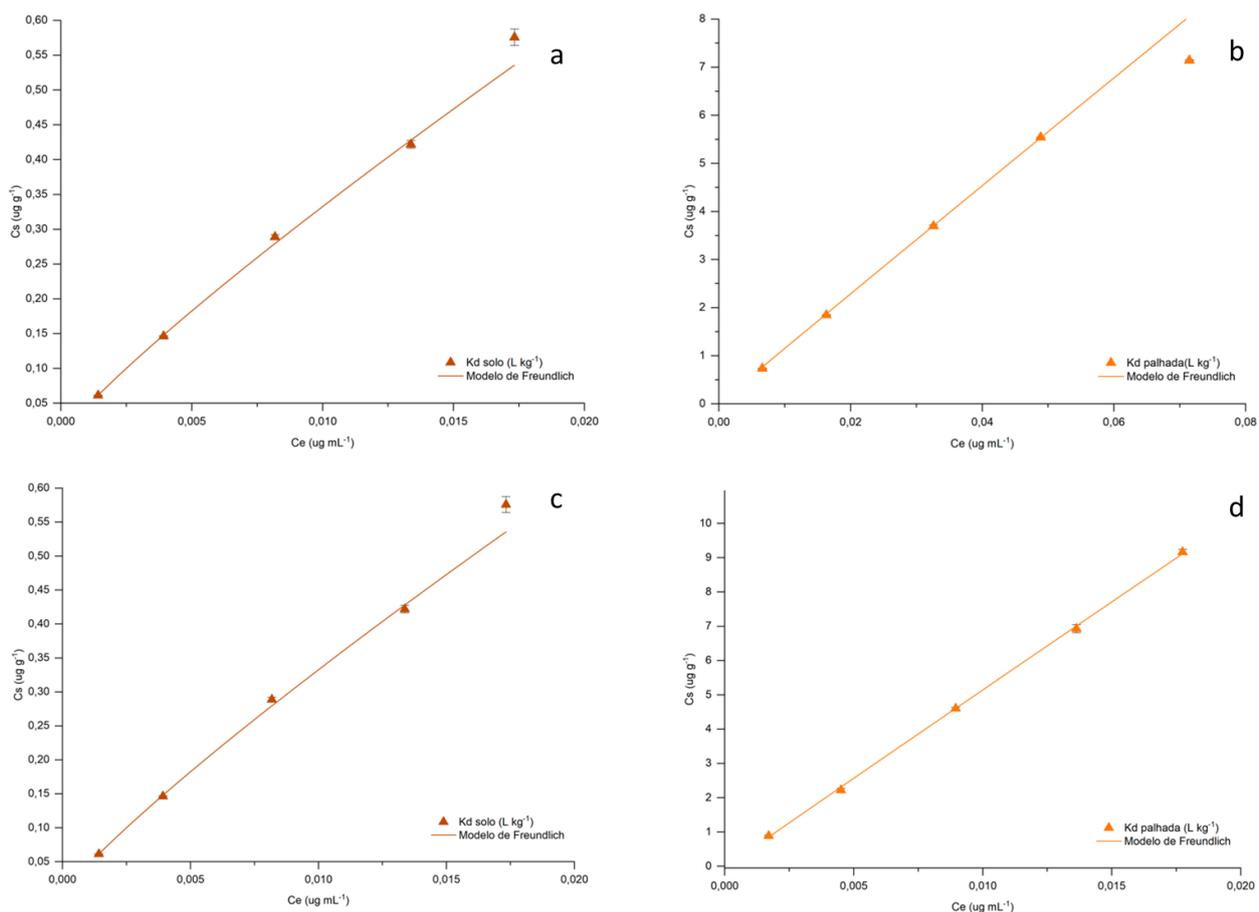


Figura 1.2 – Isotermas de sorção de Freundlich para o ¹⁴C-indaziflam em solo (a) e em palha de cana-de-açúcar (b) e isotermas de dessorção de Freundlich em solo (c) e em palha de cana-de-açúcar (d) nas cinco doses estudadas, 10, 25, 50, 75 e 100 g i.a. ha⁻¹. Símbolos representam a média ± erro padrão da média ($n=2$). Símbolos podem encobrir as barras de erro

Tanto no experimento com solo, quanto no experimento com palha de cana-de-açúcar, houve retorno do indaziflam para a solução, indicando biodisponibilidade do herbicida, o que favorece a absorção pelas plantas daninhas e a eficácia do mesmo sobre o banco de sementes do solo. Porém, a presença do herbicida na solução, também pode favorecer a sua movimentação no perfil do solo, podendo ser transportado para o lençol freático. A dessorção do indaziflam foi inversamente relacionada ao coeficiente de sorção (K_f), pois os menores valores de dessorção foram observados nas condições de maior K_f (GONÇALVES et al., 2021). Os herbicidas ácido fraco, quando o pH do solo for menor que seu pK_a , são mais propensos a ficar sorvidos e menos móveis na solução (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Isso significa que na condição de menor valor de pH do solo, o indaziflam terá menor capacidade de dessorção, o que segundo Souza. (2018) é o resultado de fortes ligações entre o herbicida e o solo, dificultando o processo de dessorção. Herbicidas com baixa taxa de dessorção podem representar maior risco para culturas sensíveis em sucessão, pois são liberados lentamente, aumentando a persistência no solo (SCURSONI et al., 2017).

4.2 Lixiviação

Para as duas simulações de precipitação estudadas, 40 e 80 mm durante 24 horas, a adição de diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar não influenciou na profundidade de lixiviação do indaziflam no perfil do solo ($p > 0,05$). O indaziflam não lixiviou a camadas mais profundas do que 5 cm em nenhuma das condições testadas no experimento; da dose aplicada, mais de 91% ficou retida na camada de 0 a 5 centímetros e de 3,25 a 8,30% ficaram retidas na camada de palha (Figura 1.3).

Em 2012, Jhala et al., submeteram solo aplicado com indaziflam a precipitações de 50 mm e constataram lixiviação do herbicida na camada de 0 a 30 cm, através de bioensaios. Também em 2012, Jhala et al., detectaram lixiviação de indaziflam a 30 cm de profundidade no perfil do solo, após aplicações de doses de até 145 g ha^{-1} e 150 mm de precipitação. Esses dados corroboram com a baixa mobilidade de indaziflam no solo detectada no presente estudo. Guerra et al., em 2016, observaram movimentação de indaziflam até 25 cm de profundidade no solo, após aplicação de 100 g ha^{-1} e simulação de precipitações de 30 e 60 mm, sendo que o maior percentual do herbicida ficou concentrado na camada de 0 a 10 cm.

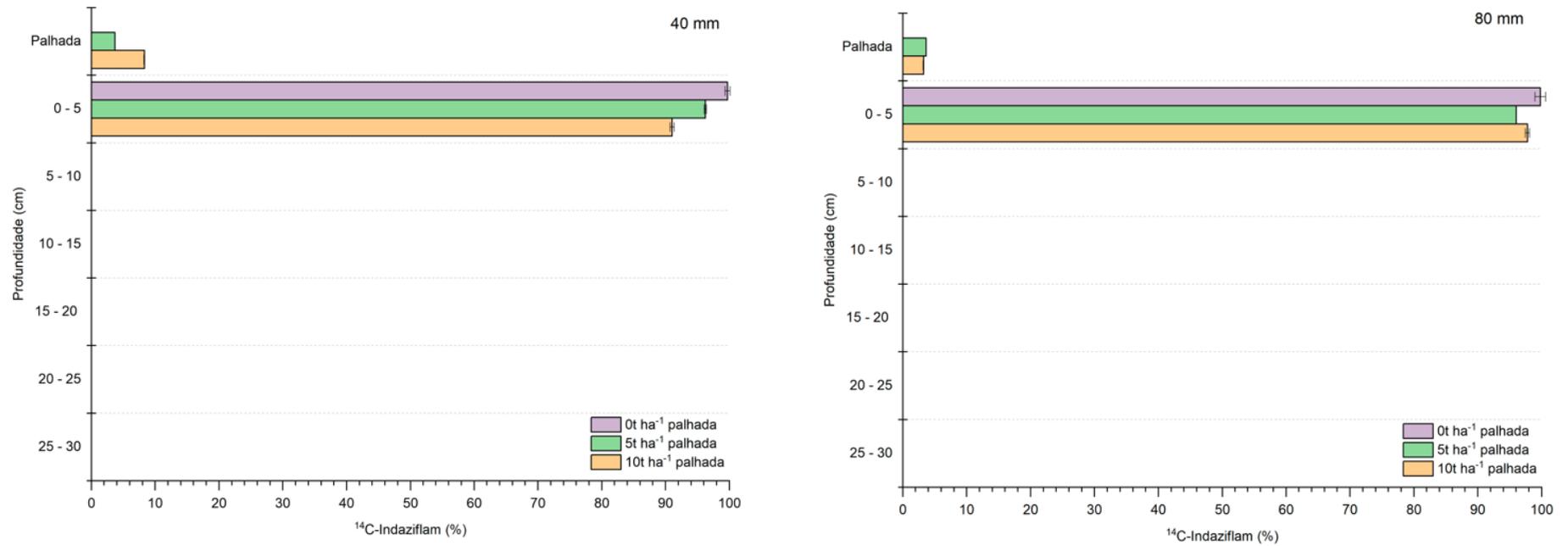


Figura 1.3 – Lixiviação de indaziflam após precipitação de 40 mm (a) e 80 mm (b) em 24 horas. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021. Barras representam a média \pm erro padrão da média ($n=2$)

A análise de variância não mostrou diferença significativa na quantidade de indaziflam presente na camada de 0 a 5 cm quando se compara as mesmas quantidades de palha em precipitações diferentes; porém, ao se comparar as três quantidades de palha em precipitações diferentes; porém, ao se comparar as três quantidades de palha 0, 5 e 10 t ha⁻¹ na mesma precipitação (40 e 80 mm em 24 horas), há diferença significativa entre os tratamentos (Tabela 1.5). Na precipitação de 40 mm em 24 horas, para três quantidades de palha, as quantidades de indaziflam na camada de 0 a 5 cm apresentam diferenças significativas entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Já para a precipitação de 80 mm em 24 horas, o tratamento sem camada de palha, difere estatisticamente dos outros dois tratamentos com camadas de 5 e 10 t ha⁻¹ de palha. Esses dados ajudam a explicar os resultados observados em 2020 por Silva et al., eficácia do herbicida indaziflam pode ser afetada negativamente pela quantidade de palha e de precipitação, em que a eficácia no controle de *Digitaria nuda* caiu de 100 para 96% com o aumento da quantidade de palha de 0 para 10 t ha⁻¹.

Tabela 1.5 – Porcentagens de indaziflam retidas nas camadas de palha e de 0 – 5 cm do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2021

Tratamentos	Retido na palha (%) ^a		Lixiviado para camada 0-5 cm (%)	
	40 mm	80 mm	40 mm	80 mm
Solo	-	-	99,69 (±0,38) Aa	99,78 (±0,84) Aa
Solo + palha de cana-de-açúcar (5 t ha ⁻¹)	3,68 (±0,018) Ab	3,66 (±0,055) Aa	96,24 (±0,17) Ab	96,03 (±0,008) Ab
Solo + palha de cana-de-açúcar (10 t ha ⁻¹)	8,30 (±0,63) Aa	3,25 (±0,62) Bb	91,03 (±0,31) Bc	97,76 (±0,32) Ab

Retido na palha: *p*-valor _{tratamento*precipitação} 0,0000019

Lixiviado: *p*-valor _{tratamento*precipitação} 0,000288

^a Os valores representam a média ± erro padrão da média (n=2). Os tratamentos foram comparados entre si e entre as quantidades de chuva para a retenção na palha e para a lixiviação para a primeira camada. Letras minúsculas iguais não diferem dentro de cada coluna (tratamentos) e maiúsculas não diferem entre si na mesma linha (pluviosidade) pelo teste de Tukey (p<0,05).

Em suma, nas condições desse experimento, o indaziflam apresentou baixa mobilidade no solo estudado, com as duas simulações de precipitação e três diferentes quantidades de palha, indicando baixo potencial de contaminação do lençol freático. A interação entre chuva e quantidade de palha foi significativa, onde o aumento da chuva fez com que menor quantidade de herbicida ficasse retido na palha.

5. CONCLUSÃO

O indaziflam apresentou alta afinidade pelo solo e pela palha de cana-de-açúcar. O processo de sorção-dessorção observado foi reversível, o que indica a biodisponibilidade do herbicida na solução do solo. A quantidade de palha e de precipitação podem influenciar a deposição do indaziflam na camada superficial do solo, podendo influenciar na sua eficácia. Contudo, de acordo com os dados observados no experimento de lixiviação, nas condições em que foi conduzido o estudo, o indaziflam possui baixa movimentação no solo e, portanto, não apresenta risco de contaminação do lençol freático por lixiviação. Isto posto, faz-se importante a consideração das condições climáticas e de cobertura do solo para uma correta recomendação da aplicação do indaziflam no campo.

REFERÊNCIAS

- AHRENS, H. Indaziflam: An Innovative Broad Spectrum Herbicide. In: MAIENFISCH, P.; STEVENSON, T. M. (eds.). **Discovery and synthesis of crop protection products**. Washington, DC: ACS, 2015. chap. 17, p. 233–245. doi:10.1021/bk-2015-1204.ch017.
- ALONSO, D. G., KOSKINEN, W. C., OLIVEIRA, R. S., CONSTANTIN, J., MISLANKAR, S. Sorption–Desorption of Indaziflam in Selected Agricultural Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096–13101, 2011. doi:10.1021/jf203014g.
- ALONSO, D. G., OLIVEIRA JUNIOR, R. S. de, KOSKINEN, W. C., HALL, K., CONSTANTIN, J., MISLANKAR, S. Sorption and desorption of indaziflam degradates in several agricultural soils. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 2, p. 169–176, 2016. doi:10.1590/0103-9016-2015-0106.
- AMIM, R.T.; FREITAS, S.P.; FREITAS, I.L.J.; GRAVINA, G.A.; PAES, H.M.F. Weed control with indaziflam in soils with different physico-chemical attributes. **Planta daninha**, v. 32, n. 4, p. 791-800, Dec. 2014.
- ARALDI, R., VELINI, E. D., GOMES, G. L. G. C., TROPALDI, L., FREITAS E SILVA, I. P., CARBONARI, C. A. Dinâmica de herbicidas em palha de cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, v. 45, n. 12, p. 2106-2112, 2015.
- BEDMAR, F., DANIEL, P. E., COSTA, J. L., GIMÉNEZ, D. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1990–1996, 2011. doi:10.1002/etc.602.
- BLANCO, F. M. G.; RAMOS, Y. G. Avaliação da seletividade do herbicida indaziflam sobre as raízes e parte epígeas da cultura de café cv. Catuaí. Resultado do primeiro ano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 28., 2012, Campo Grande. **Resumos...** Campo Grande: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2012a.
- BLANCO, F. M. G.; RAMOS, Y. G. Avaliação da seletividade do herbicida indaziflam sobre as raízes e parte epígeas da cultura dos citros cv. Valência. Resultado do primeiro ano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 28., 2012, Campo Grande. **Resumos...** Campo Grande: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2012b.
- BRABHAM, C., LEI, L., GU, Y., STORK, J., BARRETT, M., DEBOLT, S. Indaziflam herbicidal action: a potent cellulose biosynthesis inhibitor. **Plant Physiology**, v. 166, n. 3, p. 1177–1185, 2014. doi: 10.1104/pp.114.241950.

CARBONARI, C. A. **Efeito da palha na disponibilidade do herbicida amicarbazone na solução do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar**. 2009. 101 f. Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/105397>>

CHRISTOFFOLETI, P. J., LÓPEZ OVEJERO, R. F., DAMIN, V., CARVALHO, S. J. P. DE, NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1. ed. Piracicaba: Basf S.A., 2008.

CLARK, S. L., DA SILVA, P. V., DAYAN, F. E., NISSEN, S. J., SEBASTIAN, D. J. The Influence of Winter Annual Grass Litter on Herbicide Availability. **Weed Science**, v. 67, n. 6, p. 702-709, 2019. doi:10.1017/wsc.2019.45.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento safra brasileira de cana**. Primeiro levantamento, Safra 2019/20, v. 6, n. 1. Brasília, DF, 2019. 58 p.

CORREIA, N. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2018. 30 p. (Documentos Embrapa Hortaliças, 160).

DA SILVA, P. V., VIANA, H. R. M., MONQUERO, P. A., RIBEIRO, N. M., PEREIRA NETO, W.; INACIO, E. M., CHRISTOFFOLETI, P. J., DIAS, R. de C. Influence of sugarcane straw on weed germination control: Weed control in sugarcane. **Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo**, v. 53, n. 1, p. 220–233, 2021. doi: 10.48162/rev.39.021.

DA SILVA, P. V., MONQUERO, P. A. Influência da palha no controle químico de plantas daninhas no sistema de cana crua. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 1, p. 94-103, 2013. doi: 10.7824/rbh.v12i1.235.

DA SILVA, P. V., ALVES, R. B., MALARDO, M. R., DUARTE, P. H. N., RIBEIRO, N. M., DIAS, R. C., MONQUEIRO, P. A., CHRISTOFFOLETI, P. J. Efeito da palha de cana-de-açúcar e da precipitação na eficácia de indaziflam. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 4, p. 1040-1051, 2019. doi: 10.19084/rca.17301.

FENOLL, J., GARRIDO, I., HELLÍN, P., FLORES, P., VELA, N., NAVARRO, S. Use of different organic wastes as strategy to mitigate the leaching potential of phenylurea herbicides through the soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 6, p. 4336–4349, 2014. doi:10.1007/s11356-014-3652-7.

FERRI, M. V. W., VIDAL, R. A., FLECK, N. G., CASSOL, E. A., GOMES, P. A. Lixiviação do herbicida acetoclor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesticidas: Revista Ecotoxi-cologica e Meio Ambiente**, v. 13, n. 2, p. 147-156, 2003.

FOLDENYI, R., CZINKOTA, I., TOLNER, L. Pesticide-soil interaction. In: STOYTCHIEVA, M. (ed.). **Pesticides in the modern world** - Pesticides use and management. Rijeka, Croacia: InTech, 2011. doi:10.5772/19428.

GEBLER, L., SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008.

GONZÁLES-DELGADO, A. M., ASHIGH, J., SHUKLA, M. K., PERKINS, R. Mobility of Indaziflam Influenced by Soil Properties in a Semi-Arid Area. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5, e0126100, 2015. doi: 10.1371/journal.pone.0126100.

GONÇALVES, V. A., FERREIRA, L. R., TEIXEIRA, M. F. F., FREITAS, F. C. L., D'ANTONIO, L. Sorption of indaziflam in brazilian soils with different pH. **Revista Caatinga**, [online] v. 34, n. 3, p. 494-504, 2021. doi:10.1590/1983-21252021v34n301rc>.

GUERRA, N., OLIVEIRA JUNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., OLIVEIRA NETO, A. M., BRAZ, G. B. P. Aminocyclopyrachlor e indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2013. doi:10.7824/rbh.v12i3.246, 2013.

GUERRA, N., OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., OLIVEIRA NETO, A. M., GEMELLI, A., PEREIRA JÚNIOR, D. M., GUERRA, A. Persistence of Biological Activity and Leaching Potential of Herbicides Aminocyclopyrachlor and Indaziflam in Soils with Different Textures1. **Planta Daninha**, v. 34, n. 2, p. 345–356, 2016. doi:10.1590/s0100-83582016340200016.

GUERRA, N., OLIVEIRA JUNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., OLIVEIRA NETO, A. M., PUTON, G., GARRIDO, T. H. P. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. **Planta Daninha**, v. 33, n. 3, p. 535–542, 2015. doi:10.1590/s0100-83582015000300015.

INOUE, M. H., OLIVEIRA JUNIOR, R. S., CONSTANTIN, J., ALONSO, D. G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 547-555, 2011. Doi: 10.1590/S0100-83582007000300014.

JHALA, A., SINGH, M. Leaching of Indaziflam Compared with Residual Herbicides Commonly Used in Florida Citrus. **Weed Technology**, v. 26, n. 3, p. 602-607, 2012. doi: 10.1614/WT-D-11-00161.

JHALA, A. J., RAMIREZ, A. H. M., SINGH, M. Leaching of Indaziflam Applied at Two Rates Under Different Rainfall Situations in Florida Candler Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 3, p. 326–332, 2012. doi: 10.1007/s00128-011-0514-6.

LAMOREAUX, R. J., JAIN, R., HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **Brighton Crop Protection Conference Weeds**, v. 3, n. 3, p. 1015-1020, 1993.

LEWIS, K. A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D., GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016. doi: 10.1080/10807039.2015.1133242.

LIMA, E. C., DEGHANI, M. H., GULERIA, A., SHER, F., KARRI, R. R., DOTTO, G. L., TRAN, H. N. Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. In: DEGHANI, M. H., KARRI, R. R., LIMA, E. C. (eds.). **Green technologies for defluorination of water**. Amsterdam: Elsevier, 2021. chap. 3, p. 41-88. doi: 10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A., PEÑA, D., ALBARRÁN, Á., SÁNCHEZ-LLERENA, J., BECERRA, D. Long-term effects of olive mill waste amendment on the leaching of herbicides through undisturbed soil columns and mobility under field conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 144, p. 195-204, 2014. doi: 10.1016/j.still.2014.08.001.

MACEDO, G. de C., CARBONARI, C. A., VELINI, E. D., GOMES, G. L. G. C., MATOS, A. K. A. de, CASTRO, E. B. de. Behavior of sulfentrazone in the soil as influenced by cover crop before no-till soybean planting. **Weed Science**, v. 68, n. 6, p. 673-680, 2020. doi: 10.1017/wsc.2020.70.

MENDES, K. F., MARTINS, B. A. B., REIS, F. C., DIAS, A. C. R., TORNISIELO, V. L. Methodologies to study the behavior of herbicides on plants and the soil using radioisotopes. **Planta Daninha**, v. 35, 2017. doi:10.1590/s0100-83582017350100049.

MENDES, K. F., ALMEIDA, C. de S., INOUE, M. H., MERTENS, T. B., TORNISIELO, V. L. Impacto do biochar no comportamento de herbicidas em solos: um enfoque no Brasil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 17, n. 1, p. 106-117, 2018. doi: 10.7824/rbh.v17i1.551.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Consulta de Produtos Formulados**. Disponível em http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso 04 set. 2021.

MOTTER, P.; ALMEIDA, H. G. **Plantio direto**: A tecnologia que revolucionou a agricultura brasileira. Foz do Iguaçu: Parque Itaipu, 2015. 144 p.

NEGRISOLI, E., VELINI, E. D., CORRÊA, M. R., ROSSI, C. V. S., CARBONARI, C. A., COSTA, A. G. F., PERIM, L. Influência da palha e da simulação de chuva sobre a eficácia da mistura formulada clomazone + hexazinone no controle de plantas daninhas em área de cana-crua. **Planta Daninha**, v. 29, n. 1, 2011. doi: 10.1590/S0100-83582011000100019.

OLIVEIRA, A. R., SIMÕES, W. I. **Manejo de palha para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar irrigada**. Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, 2014. 10 p. (Circular Técnica, 106).

OLIVEIRA, G. F. P. B., LANGARO, A. C., SIMÕES ARAUJO, A. L., PIMPINATO, R. F., TORNISIELO, V. L., PINHO, C. F. Sorption and desorption of pendimethalin alone and mixed with adjuvant in soil and sugarcane straw. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 12, p. 1114-1120, 2020. doi: 10.1080/03601234.2020.1830667, 2020.

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

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD guidelines for the testing of chemicals 106**, Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD, Paris, 2000, p. 44

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD guidelines for the testing of chemicals 312**, Leaching in soil columns. OECD, Paris, 2004, p. 15

PETTER, F. A., FERREIRA, T. S., SINHORIN, A. P., LIMA, L. B. de, MORAIS, L. A. de, PACHECO, L. P. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, v. 75, n. 4, p. 487–496, 2016. doi:10.1590/1678-4499.420.

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

PRADO, A. B. C. A., OBARA, F. E. B., BRUNHARO, C. A. G., MELO, M. S. C., CHRISTOFFOLETI, P. J., ALVES, M. C. Dinâmica de herbicidas aplicados em pré-emergência sobre palha de cana-de-açúcar em diferentes regimes hídricos. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 2, p. 179-187, 2013. Disponível em: <<http://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/211>>.

SADEGH-ZADEH, F., WAHID, S. A., JALILI, B. Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. **Advances in Environmental Technology**, v. 3, p. 119-132, 2017. doi: 10.22104/AET.2017.1740.1100.

SCHMIDT, T. D., SALTON, J. C. SCORZA, R. P. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 613-618, 2015. doi: 10.1590/1807-1929/agriambi.v19n6p613-618>

SCURSONI, J. A., MONTROYA, J. C., VIGNA, M. R., GIGÓN, R., ISTILART, C., RENZI PUGNI, J. P., LOPEZ, R., PORFIRI, C. Impact of Imazamox and Imazapyr Carryover on Wheat, Barley, and Oat. **Weed Technology**, v. 31, n. 6, p. 838–846, 2017. doi:10.1017/wet.2017.66.

SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: UFV, 2007. 367 p.

SOUZA, W. M. **Influência dos atributos do solo na sorção e lixiviação do indaziflam em solos tropicais**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

TOFOLI, G. R. **Deposition and leaching of the herbicide tebuthiuron after its application on sugarcane straw**. 2004. 62 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2004.

TRIGO, C., KOSKINEN, W. C., KOOKANA, R. S. Sorption–desorption of indaziflam and its three metabolites in sandy soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 11, 836–843, 2014. doi:10.1080/03601234.2014.938553.

VITAL SILVA, V. F., BIFFE, D. F., CATAPAN, V., SILVA, V. P., BALADELI, R. B., CUBA, A. L. F. Uso potencial do novo herbicida indaziflam em pomares de banana. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 16, n. 4, p. 325-332, 2017. doi: 10.7824/rbh.v16i4.546, 2017.