

**COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS
APLICADOS AO SOLO NA CULTURA DA
CANA-DE-AÇÚCAR**



ORGANIZADORES
PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI
RAMIRO FERNANDO LÓPEZ-OVEJERO

2008

**COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS
APLICADOS AO SOLO NA CULTURA DA
CANA-DE-AÇÚCAR**

ORGANIZADORES

**PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI
RAMIRO FERNANDO LÓPEZ-OVEJERO**

1ª Edição

Apoio: BASF S.A.

PIRACICABA - SP

2008

RESERVADO PARA FICHA CATALOGRÁFICA

**COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS
APLICADOS AO SOLO NA CULTURA DA
CANA-DE-AÇÚCAR**

Autores:

**Pedro Jacob Christoffoleti¹
Ramiro Fernando López Ovejero
Virginia Damin
Saul Jorge Pinto de Carvalho
Marcelo Nicolai**

1ª Edição

Apoio: BASF S.A.

PIRACICABA - SP

2008

¹ Professor Associado, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP/ESALQ), Departamento de Produção Vegetal, Área de Biologia e Manejo de Plantas Daninhas; Endereço: USP/ESALQ – Dep. Produção Vegetal – Caixa Postal 09, CEP 13418-900, Piracicaba – SP. E-mail: pjchrist@esalq.usp.br

Os autores agradecem à **BASF S.A.** pelo apoio, em especial aos colegas **Nilton Degaspari** e **Daniel Medeiros** pelo incentivo e revisão do texto e à **ESALQ - USP - Departamento de Produção Vegetal** pela oportunidade.

SUMÁRIO

Prefácio.....	7
1. Introdução.....	9
2. Atributos dos solos e o comportamento de herbicidas.....	12
2.1. Composição granulométrica.....	12
2.2. Tipo de argila.....	14
2.3. Matéria orgânica do solo.....	18
2.4. pH da solução do solo.....	20
2.5. Ponto de carga zero.....	23
3. Características físico-químicas dos herbicidas que influenciam no seu comportamento no solo.....	25
3.1. Constante de ionização ácido/base (pKa/pKb).....	25
3.2. Coeficiente de distribuição octanol-água (K_{ow}).....	30
3.3. Solubilidade em água.....	31
3.4. Pressão de vapor.....	33
3.5. Meia vida do herbicida no solo ($T_{1/2}$).....	34
4. Interação dos fatores ambientais com os herbicidas aplicados ao solo e as conseqüências agronômicas.....	37
4.1. Sorção de herbicidas no solo.....	37
4.1.1. Coeficientes de sorção.....	40
4.1.1.1. Coeficientes de partição (K_f e K_d).....	40
4.1.1.2. Coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (K_{oc}).....	42

4.2. Transformação de herbicidas no solo.....	45
4.2.1. Transformação abiótica.....	45
4.2.1.1. Transformação química de herbicidas no solo.....	46
4.2.1.2. Transformação física de herbicidas no solo.....	46
4.2.2. Transformação biótica ou biodegradação.....	47
4.3. Transporte de herbicidas no solo.....	51
4.3.1. Lixiviação de herbicidas no solo.....	51
4.3.2. Escoamento superficial ou <i>runoff</i>	55
4.3.3. Volatilização de herbicidas aplicados ao solo.....	56
4.4. Influência da umidade do solo no comportamento de herbicidas.....	58
4.5. Influência da adição de resíduos orgânicos ao solo no comportamento de herbicidas.....	64
4.6. Comportamento de herbicidas aplicados em áreas com palhada.....	68
5. Considerações finais.....	72
6. Literatura citada.....	73

PREFÁCIO

As estratégias para escolha de herbicidas aplicados no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar devem estar fundamentadas em critérios técnicos relacionados às variáveis ambientais, edafo-climáticas, bem como nas práticas culturais e nas propriedades físico-químicas do herbicida selecionado. As interações destas variáveis em cada situação específica de recomendação é que determinam a eficácia no controle das plantas daninhas, seletividade para a cultura da cana-de-açúcar e o grau de impacto desses produtos no agroecossistema canavieiro. Como a maioria dos herbicidas aplicados na cultura da cana-de-açúcar tem efeito residual (ação sobre as plantas daninhas em condições de pré-emergência), ou seja, o alvo da pulverização é o solo, o objetivo desta publicação é proporcionar ao leitor conhecimentos teóricos e práticos sobre o comportamento dos herbicidas, bem como sua interação, com o solo e seus atributos. É escopo, também, proporcionar embasamento para a compreensão da importância da umidade do solo na dinâmica dos herbicidas residuais. O objetivo principal dos autores é que este livro sirva de base para recomendações racionais de manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar.

Os autores

1. Introdução

A maioria dos herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar é recomendada para aplicação em pré-emergência e/ou pós-emergência inicial da cultura e das plantas daninhas e, portanto, o solo é o principal destino desses produtos. Assim, a eficácia sobre as plantas daninhas na cultura não depende, somente, das características físico-químicas do herbicida. Os atributos do solo, os fatores ambientais e as práticas adotadas nos sistemas de produção da cana-de-açúcar afetam o comportamento dos herbicidas e, como consequência, sua eficácia agrônômica e impacto ao meio ambiente. Portanto, a tomada de decisão quanto à molécula a ser utilizada, o momento de aplicação, a dose e a necessidade de irrigação ou incorporação, devem ser fundamentadas no conhecimento das características físico-químicas do produto, dos atributos do solo, das condições climáticas nos sistemas de produção adotados e na interação destes fatores.

Ao entrar em contato com o solo, os herbicidas podem sofrer diversos processos, que são comumente agrupados em três categorias: (i) processos de sorção; (ii) transformação ou degradação e (iii) transporte (Figura 1, retirada de Foloni, 1998 e Spadotto, 2002).

O processo de sorção se refere à retenção de herbicidas pela fase sólida do solo, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica (Koskinen & Harper, 1990). Assim, como nem sempre é possível saber qual(is) processo(s) específico(s) está(ão) ocorrendo, utiliza-se genericamente o termo sorção. 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**. A **transformação ou degradação** do herbicida diz respeito à alteração de sua estrutura molecular por meios bióticos e abióticos. A transformação pode ser completa, dando origem a CO_2 , H_2O e sais minerais (mineralização), ou parcial, dando origem a metabólitos. O **transporte** é definido como a movimentação do herbicida no solo, podendo ocorrer por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. A lixiviação se refere ao caminhamento do herbicida em profundidade no solo, enquanto o escoamento superficial diz respeito a seu caminhamento lateral, sobre a superfície do solo. A volatilização é o processo pelo qual o herbicida é transportado do solo para a atmosfera, devido à passagem das moléculas do estado líquido para a forma de vapor.

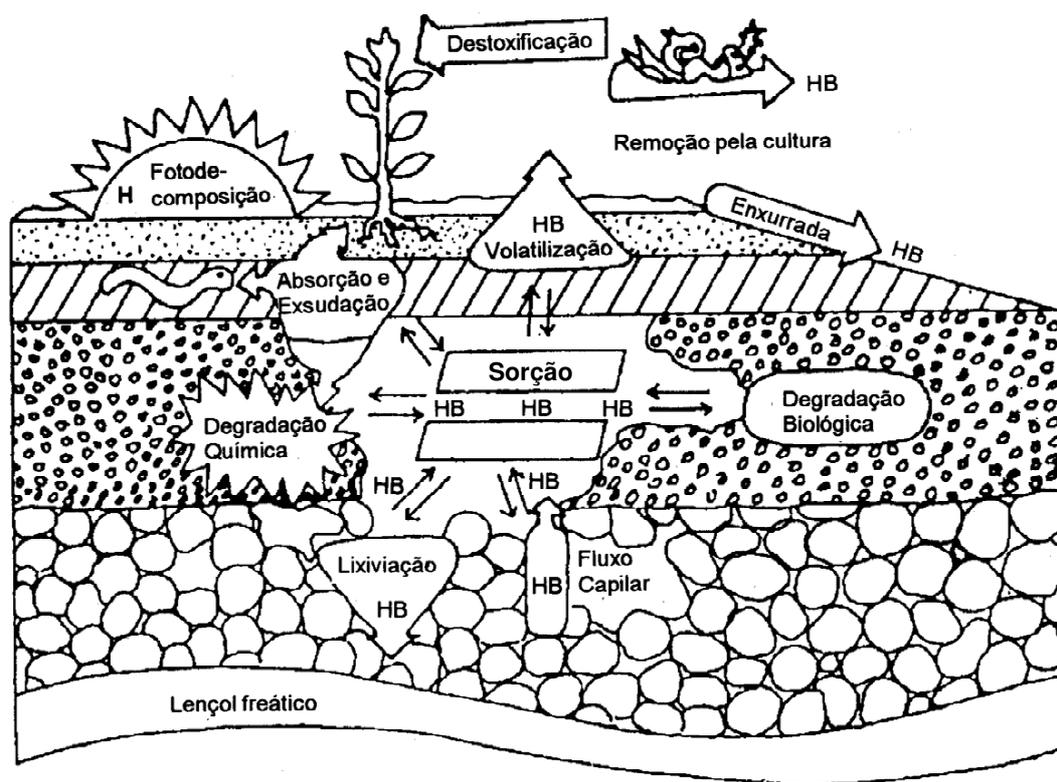


Figura 1. Representação dos processos de retenção, transformação e transporte que influenciam o comportamento dos herbicidas (HB) em um ambiente agrícola. Fonte: Weber et al. (1973) citado por Foloni (1998).

Comportamento de Herbicidas no Solo

Os processos de sorção, transformação e transporte são dinâmicos e podem ocorrer simultaneamente no solo. Assim, o que determina o comportamento do herbicida e, conseqüentemente, a eficácia e seletividade do produto no controle de plantas daninhas, é a intensidade em que cada um destes processos acontece. Na Tabela 1, retirada de Oliveira Jr. (2002) e Plimmer (1992), podem ser observadas as estimativas das principais perdas totais máximas de herbicidas ocasionadas por alguns dos processos descritos.

Tabela 1. Perdas totais máximas de herbicidas aplicados ao solo, sob condições agrícolas normais.

Processos	Perdas totais máximas (%)
Volatilização	10 a 90 (40 a 80)
Lixiviação	0 a 4 (1)
Escoamento superficial	0 a 10 (5)
Absorção	1 a 10 (2 a 5)

Fontes: Oliveira Jr. (2002), Plimmer (1992). Valores entre parênteses representam a média.

Os fatores que governam o comportamento dos herbicidas são: os atributos do solo (textura, estrutura, teor de matéria orgânica, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), conteúdo de água, relevo, comunidade microbiana e equilíbrio nutricional); as condições ambientais (umidade relativa do ar, temperatura, luminosidade, vento e chuvas); as propriedades físico-químicas das moléculas de herbicidas, a interação destes fatores, as formas de manejo da cultura, a tecnologia de aplicação dos herbicidas e a presença ou ausência de plantas.

Portanto, nesta publicação é abordado o comportamento dos herbicidas no solo, com ênfase aos fatores que governam os processos de sorção, transformação e transporte. Estas informações podem ser utilizadas para obtenção de controle eficaz das plantas daninhas, com seletividade adequada para a cultura da cana-de-açúcar, de forma econômica e com reduzido impacto ambiental.

2. Atributos dos solos e o comportamento de herbicidas

O solo é composto pelas fases sólida (normalmente constituída por 40-45% fração mineral e 1-5% fração orgânica), líquida (solução do solo, que representa em torno de 20-30% do solo) e gasosa (com valores variando entre 20-30% do solo). As fases líquida e gasosa sofrem variações temporais e espaciais que modificam a proporção relativa entre as fases do solo. Estas variações afetam propriedades, como o conteúdo de água disponível e, portanto, podem modificar o comportamento de herbicidas. Embora as fases líquida e gasosa sejam importantes, a fase sólida, em especial a fração coloidal, é a principal fase considerada na predição do comportamento de herbicidas devido à sua capacidade sortiva.

2.1. Composição granulométrica

A fração mineral é constituída por partículas de diferentes dimensões (Tabela 2), sendo a proporção relativa entre elas denominada composição granulométrica. As frações mais grossas (cascalho e areia grossa) são constituídas, principalmente, por fragmentos do material de origem do solo. O silte e areia fina são compostos, em maior extensão, por minerais primários, os quais são formados em condições de elevada temperatura e pressão. A fração argila do solo é composta por minerais derivados de minerais primários e/ou minerais formados em condições normais de temperatura e pressão. Estes minerais são denominados minerais secundários.

Devido à alta superfície específica (SE), que corresponde à área exposta de determinado material por

Comportamento de Herbicidas no Solo

unidade de massa, a argila é a fração mineral que mais contribui para a capacidade sortiva do solo (Tabela 2). Por este motivo, o conteúdo de argila tem sido associado à capacidade do solo de reter nutrientes, moléculas orgânicas e água.

Tabela 2. Tamanho e área superficial de partículas do solo segundo a Sociedade Internacional da Ciência do Solo.

Tipo de partícula	Diâmetro (mm)	Número (n° g⁻¹)	Área superficial (cm² g⁻¹)
Cascalho	>2,0	90	11
Areia grossa	2,0-0,2	3.200	34
Areia fina	0,2-0,05	384.000	159
Silte	0,05-0,002	5.780.000	454
Argila tipo 2:1	<0,002	9x10 ⁹	8x10 ⁶

A capacidade de troca de cátions (CTC) e a capacidade de troca de ânions (CTA) são utilizadas para medir a capacidade de retenção da fração argila. Estes parâmetros expressam a quantidade de cargas retidas na fração argila, por unidade de massa ou volume de solo (mmol_c kg⁻¹). Conforme ilustrado na Figura 2, as cargas negativas das partículas sólidas do solo são contrabalanceadas por cátions a elas adsorvidos e estes, por sua vez, estão em equilíbrio com os cátions da solução do solo (fase líquida). Assim, a troca de cátions, semelhante à troca de ânions, é um processo reversível. Na Figura 2 também podem ser observados os componentes da acidez do solo resultante do equilíbrio dos íons de hidrogênio e alumínio entre as superfícies adsorptivas e a solução do solo.

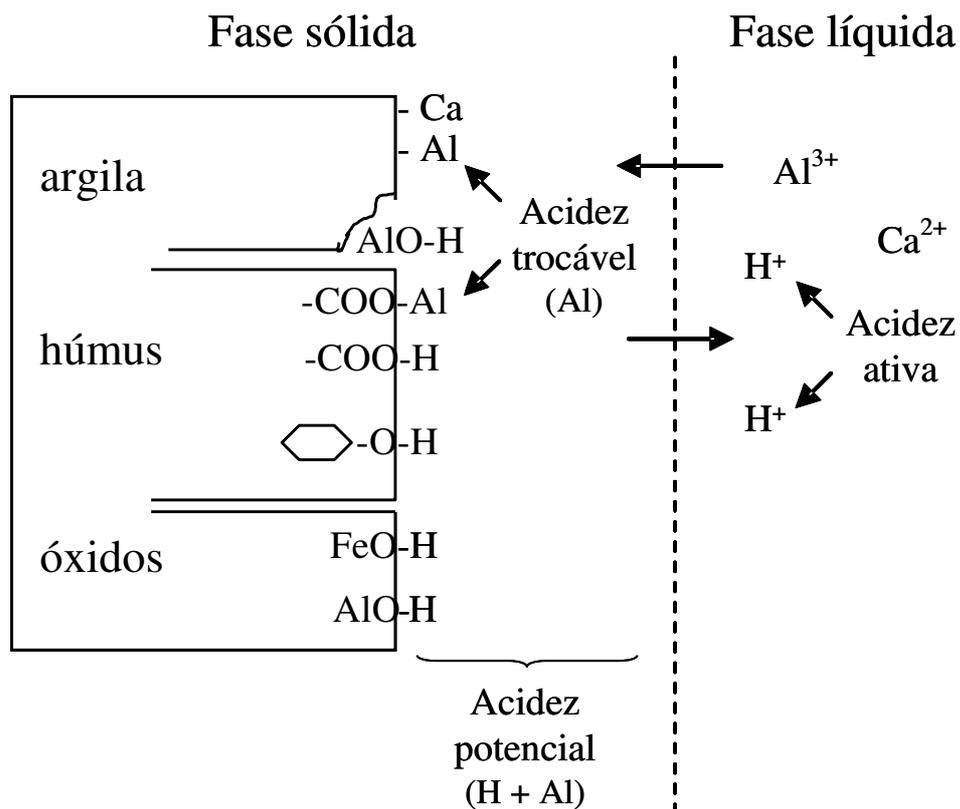


Figura 2. Modelo esquemático dos componentes da acidez do solo, mostrando o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida (solução do solo), Raij (1991).

2.2. Tipo de argila

Além da quantidade, a constituição da fração argila é determinante nos processos de sorção. Em regiões tropicais úmidas, os minerais de argila mais frequentes são os óxidos de ferro (hematita e a goethita) e alumínio (gibbsita) e os minerais silicatados do tipo 1:1, como a caulinita e a haloisita. Em condições de clima temperado há predomínio dos minerais do tipo 2:1, como esmectita (montmorilionita) e vermiculita (Oliveira, 2001). Na Tabela 3 são apresentados dados referentes à CTC e SE dos principais constituintes dos solos com capacidade de sorção.

Tabela 3. Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE) dos constituintes do solo.

Constituintes do solo	CTC (cmol kg⁻¹)	SE (m² g⁻¹)
Matéria Orgânica	200-400	500-800
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorilonita	80-150	600-800
Illita	10-40	65-100
Clorita	10-40	25-40
Caulinita	3-15	7-30
Óxidos e Hidróxidos de Fe e Al	2-6	1-8

Fonte: Bailey & White (1970).

As notações 2:1 e 1:1 dos minerais silicatados se referem à proporção entre as lâminas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio. Assim, os minerais 2:1 possuem duas lâminas de tetraedros de silício para cada lâmina de octaedros de alumínio, enquanto os minerais 1:1 possuem uma lâmina de tetraedros de silício para cada lâmina de octaedros de alumínio, conforme ilustrado na Figura 3. Como a força de ligação entre as lâminas tetraedrais e octaedrais é muito forte, não há retenção de íons e moléculas nas superfícies internas dos minerais 1:1. Nestes minerais, o processo de retenção ocorre somente nas superfícies externas. Nos minerais 2:1 a força de ligação entre as lâminas tetraedrais de folhas adjacente é baixa, permitindo a retenção de íons e moléculas nestes espaços. Por este motivo, os minerais 2:1 apresentam maior SE (Tabela 3) do que os do tipo 1:1 e, portanto, maior capacidade de retenção.

Além da superfície específica, a origem das cargas elétricas das argilas é importante para predição da sorção. As cargas podem ser geradas por substituição iônica e pelo desenvolvimento de cargas em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio devido à clivagem das arestas do mineral. Um mesmo mineral pode apresentar os dois tipos de carga (Tabela 4). As cargas oriundas de substituição iônica são chamadas

permanentes, visto que não são influenciadas pelo pH e concentração de íons na solução do solo. Este tipo de carga é gerado durante a formação do mineral. O íon central, das estruturas tetraedrais e octaedrais, é substituído por outro de tamanho semelhante, mas com menor valência. Como exemplo, tem-se a substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} nas lâminas octaedrais, com geração de uma carga negativa por octaedro.

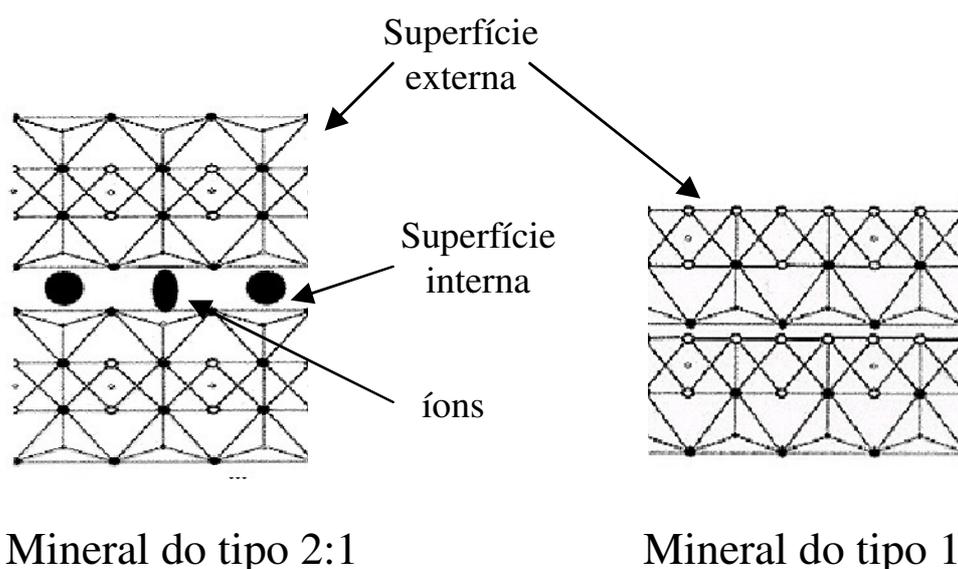


Figura 3. Representação esquemática dos minerais silicatados do tipo 2:1 e 1:1.

Tabela 4. Cargas elétricas de alguns minerais da fração argila de solos.

Minerais	CTC			CTA
	Permanente	Variável	Total	
mmol _c kg ⁻¹ de argila				
Montmorilonita	1120	60	1180	10
Vermiculita	850	0	850	0
Ilita	110	30	140	30
Caulinita	10	30	40	20
Gibbsita	0	50	50	50
Goethita	0	40	40	40

Fonte: Alleoni, 2002.

As cargas desenvolvidas em óxidos e hidróxidos são cargas externas, originadas pela clivagem de arestas do mineral. A valência e a densidade de cargas são altamente dependentes do pH e, por isso, são chamadas cargas variáveis. Quanto menor o pH maior a concentração de íons H^+ em solução. Estes íons deslocam outros cátions do colóide e se ligam covalentemente às cargas negativas dos óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) e da caulinita. Os sítios de ligação do H^+ tornam-se indisponíveis e a CTC efetiva do solo é reduzida. À medida que o pH abaixa e a disponibilidade de H^+ aumenta, há formação de H_2^+ na superfície dos colóides, desenvolvendo carga positiva e aumentando a CTA do solo (Figura 4).

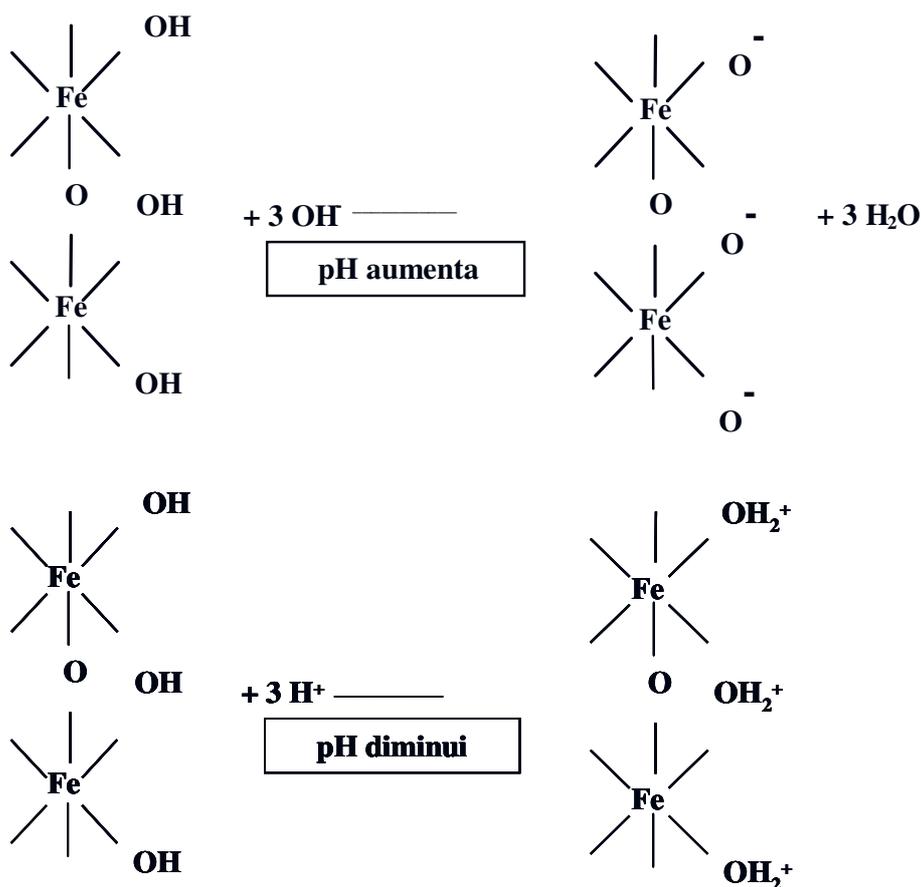


Figura 4. Modelo esquemático da geração de cargas nas superfícies externas dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Brady et al., 2001).

Por outro lado, à medida que o pH aumenta, ocorre enfraquecimento da ligação, com liberação do hidrogênio para a solução do solo e geração de uma carga negativa. Neste caso, a superfície passa a ser trocadora de cátions, com retenção de cálcio, magnésio e potássio, entre outros (Alleoni, 2002). Cabe ressaltar que, nos solos de carga variável, cargas elétricas positivas e negativas podem ocorrer simultaneamente no solo.

As cargas são internas nos solos com predomínio de carga permanente, pois as cargas foram geradas durante a formação dos minerais. Assim, o H^+ se liga ao colóide por interação eletrostática, permanecendo trocável. Portanto, nestes solos, o H^+ não afeta a quantidade de sítios disponíveis para troca e, conseqüentemente, a CTC não é afetada pelo pH.

2.3. Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (M.O.S.) tem composição heterogênea, incluindo desde organismos vivos até substâncias mais estáveis como o húmus. O teor de M.O.S. e sua complexidade estão relacionados ao material de origem, tipo de clima, manejo do solo, entre outros fatores (Tabela 5) (Alleoni, 2002).

Tabela 5. Influência das frações granulométricas em alguns atributos e processos que ocorrem nos solos.

Atributo/processo	Areia	Silte	Argila
Teor de M.O.S.	Baixo	Médio a alto	Alto a médio
Decomposição da M.O.S.	Rápida	Média	Lenta
Capacidade de armazenamento de água	Baixa	Média a alta	Alta

Fonte: Alleoni, 2002.

Nos solos de regiões tropicais úmidas, devido à baixa capacidade sortiva dos minerais de argila, a M.O.S. tem sido o principal fator relacionado à sorção de íons e produtos

químicos aplicados ao solo (Santos & Camargo, 1999). Em média, a M.O.S. é responsável por 30 a 40% da CTC dos solos argilosos e 50-60% dos solos arenosos. No entanto, em solos argilosos altamente intemperizados do cerrado, a M.O.S. pode representar até 90% da superfície reativa para retenção de cátions. O teor de M.O.S. para os solos arenosos, em geral, é de até 15 mg dm^{-3} , solos de textura média têm teores variando de 16 a 30 mg dm^{-3} e solos argilosos de 31 a 60 mg dm^{-3} (Alleoni, 2002).

Além da alta densidade de cargas, a natureza da M.O.S. favorece o processo de sorção de moléculas orgânicas, especialmente, as hidrofóbicas. A ligação do herbicida à M.O.S. é, geralmente, mais estável que sua ligação aos componentes minerais. Portanto, quando o herbicida está sorvido à fração orgânica, o tempo para que a dessorção ocorra é maior e a quantidade de moléculas que retornam a solução do solo é menor em relação à sorção destes produtos aos componentes minerais.

Devido à importância relativa da M.O.S. na sorção de herbicidas em solos tropicais e ao tipo de ligação estabelecida entre a fração orgânica e estes produtos, a escolha de doses deve considerar, entre outros fatores, o conteúdo de M.O.S. (Beltrão & Pereira, 2001). Para herbicidas residuais (Procópio et al., 2001), os quais devem permanecer ativos por um período de tempo maior, o conteúdo de M.O.S. é particularmente importante na eficácia do produto. Normalmente, existe alta correlação entre o teor de argila e o conteúdo de M.O.S. (Tabela 5), o que garante a funcionalidade das recomendações baseadas, somente, no teor de argila do solo. No entanto, em solos tropicais muito intemperizados essa correlação pode não ocorrer.

De modo geral, a taxa de decomposição de resíduos orgânicos é inversamente proporcional ao conteúdo de argila (Tabela 5). Isto porque, quando o teor de argila é mais elevado, há maior retenção dos compostos orgânicos aos colóides de

solo, reduzindo sua disponibilidade ao ataque microbiano. Quanto mais lenta a decomposição de resíduos, maior a contribuição do resíduo para o incremento da M.O.S. No entanto, em solos muito intemperizados, como é o caso dos Latossolos do cerrado, a capacidade sortiva devido aos minerais de argila é muito baixa. Nestes solos, a susceptibilidade dos restos vegetais à degradação microbiana é maior e sua contribuição para o incremento da M.O.S. é muito pequena. Portanto, mesmo quando o teor de argila é alto a capacidade sortiva pode ser muito baixa e a recomendação de doses baseada somente no teor de argila do solo resultará na aplicação de quantidades superiores às necessárias, com maior potencial de fitotoxicidade para as culturas.

2.4. pH da solução do solo

A solução do solo é constituída pela mistura de água, sais minerais e moléculas de baixo peso molecular, como os aminoácidos, peptídeos, açúcares e substância húmicas. Estas substâncias determinam o potencial hidrogeniônico (pH), a força iônica, o potencial redox (Eh) dentre outras propriedades da solução. Assim, quando se aplica um herbicida no solo cujas propriedades físico-químicas possam ser alteradas pelo meio (solução do solo), sua atividade sobre as plantas e seu destino no ambiente é variável em função das propriedades da solução do solo (Oliveira, 2001).

O potencial hidrogeniônico (pH), conforme será discutido no Item 3, é uma das principais propriedades do solo que afeta o comportamento de herbicidas ionizáveis. O pH se refere à concentração de íons H^+ na solução do solo expressa em base logarítmica (ex. um solo com pH 6,0 tem 10 vezes mais H^+ ativo do que um com pH 7,0). A concentração hidrogênio iônica é determinada através da extração do hidrogênio do solo ou com água ou solução de cloreto de cálcio

0,01M (Tabela 6). O pH representa a acidez ativa, que se refere à concentração de íons H^+ na solução do solo (Figura 2).

Tabela 6. Classificação da acidez ativa dos solos.

pH $CaCl_2$	Classes de acidez ativa
Até 4,3	Muito alta
4,4-5,0	Alta
5,1-5,5	Média
5,6-6,0	Baixa
> 6,0	Muito baixa

Fonte: Raij (1991).

A maior parte da acidez, no entanto, encontra-se ligada a fase sólida do solo, de forma não dissociada, e é denominada acidez potencial (Figura 2). Nos solos arenosos e argilosos a acidez potencial é 1.000 e 100.000 vezes maior, respectivamente, que a acidez ativa. Portanto, é esta acidez que determina a resistência que o solo oferece às mudanças de pH, ou seja, seu poder tampão. A acidez potencial é obtida após extração do solo com solução de acetato de cálcio a pH 7. A elevação do pH permite a dissociação de íons H^+ da fração coloidal, enquanto o cálcio, proveniente do $2(CH_3-COO)_2Ca$, desloca o Al^{3+} da fase sólida. Assim, a acidez potencial se refere à soma de $H+Al$ retido nos colóides e passível de extração a pH 7 (Figura 2). O alumínio representa a acidez trocável do solo. Este elemento é contabilizado na acidez potencial visto que, quando deslocado do colóide para a solução do solo, gera H^+ :



Os valores de pH do solo variam em função do material de origem, estágio de intemperismo (à medida que o intemperismo avança, o solo torna-se mais ácido), correção e adubação, decomposição da M.O.S., entre outros fatores.

A adição de materiais orgânicos ao solo, em longo prazo, pode reduzir a acidez ativa. No entanto, a mineralização de resíduos vegetais tem sido um dos principais fatores associados ao aumento da acidez (Havlin et al., 2005). Segundo Amaral et al. (2001), os resíduos vegetais deixados na superfície podem reduzir a acidez pela maior complexação do Al. Por outro lado, durante a mineralização destes resíduos há liberação de NH_4^+ , o qual é rapidamente oxidado a NO_3^- pelos microrganismos do solo (nitrificação), que libera 4H^+ no meio para cada molécula de NH_4^+ oxidada.

Do ponto de vista químico, ácidos são substâncias que, em solução, liberam prótons (íons hidrogênio), enquanto bases são substâncias capazes de receber prótons. A dissociação em solução (H_2O) pode ser representada por:



Os ácidos e bases podem ser classificados, quanto a sua capacidade de dissociação em meio aquoso, como fortes e fracos. Podemos considerar como ácidos ou bases fortes por definição aqueles que, em solução, se dissociam completamente. Porém, os percentuais reais de dissociação não são totais, mas superiores a 90%, sem influência significativa do pH da solução no percentual de dissociação. Ácidos/bases fracos, por sua vez, são aqueles que, em solução, apresentam dissociação parcial, estabelecendo equilíbrio químico entre as formas ionizadas e moleculares (não dissociada).

A liberação de H^+ pelos ácidos fracos é dependente da concentração de H^+ na solução. Assim, à medida que a concentração de H^+ em solução é reduzida mais moléculas do ácido passam para a forma ionizada, liberando H^+ para o meio. O solo apresenta comportamento semelhante aos ácidos fracos, em que somente parte da acidez fica dissociada na fase líquida, devido à retenção de H^+ . À medida que a concentração de H^+ em solução diminui, há liberação de íons H^+ retidos no colóide.

2.5. Ponto de carga zero

Um conceito muito importante para a compreensão do processo de sorção de herbicidas no solo é o Ponto de Carga Zero (PCZ). É o valor de pH do solo no qual o somatório de cargas positivas e negativas é igual. Cada material tem o seu PCZ, e o valor de PCZ do solo varia em função dos materiais que o compõem (Alleoni, 2002) (Tabela 7).

Tabela 7. Pontos de carga zero dos diversos constituintes dos solos.

pH						Colóides	PCZ
0	2	4	6	8	10		
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Óxidos amorfos	8,3
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Goetita (FeOOH)	6,7
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Hematita (Fe ₂ O ₃)	5,4
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Gibbsita (AlOH ₃)	5,0
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Minerais de argila	<2,5
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	Húmus	<2,0

Fonte: Alleoni, 2002.

Quando o pH da solução do solo é maior do que o PCZ do material ocorre formação de cargas negativas na sua superfície, sendo essa a situação mais comum nos solos tropicais. Por exemplo, a partir de pH 2,0, a M.O.S. (húmus) gera cargas negativas. A maioria dos minerais de argila tem seu PCZ próximo de 2,5. Dessa forma, nas condições comuns de pH dos solos (4,5 a 7,0), estes materiais atuam como trocadores de cátions, pois suas superfícies estão carregadas negativamente.

No entanto, em solos tropicais muito intemperizados, devido à predominância de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), os valores de PCZ são, geralmente, próximos da

Comportamento de Herbicidas no Solo

faixa de pH dos solos cultivados (4,0 a 6,0). Alleoni & Camargo (1994) observaram valores de PCZ variando de 5,5 a 6,0, em solos das regiões de Ribeirão Preto e Guáira (SP). Nessa região predominam solos com caráter ácidos ou associados, que são solos altamente intemperizados, com elevado conteúdo de gibbsita e óxidos e hidróxidos de Fe e Al, (Alleoni, 2002). Devido aos elevados valores de PCZ, estes materiais podem atuar como trocadores de ânions e de cátions. Portanto, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al são os principais sítios de sorção de herbicidas aniônicos, como os pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas (imazapyr e imazapic, por exemplo).

3. Características físico-químicas dos herbicidas que influenciam no seu comportamento no solo

Os herbicidas apresentam algumas características físico-químicas que, juntamente com as condições ambientais e atributos físicos, químicos e biológicos do solo, regem seu comportamento. Estas características são específicas para cada herbicida, sendo variáveis entre moléculas pertencentes ao mesmo grupo químico. O conhecimento destas características é de fundamental importância para o sucesso na utilização de herbicidas (Procópio et al., 2003). As características mais importantes são descritas a seguir.

3.1. Constante de ionização ácido/base (pKa/pKb)

As moléculas de herbicidas atualmente disponíveis no mercado podem ser classificadas, quanto a sua capacidade de ionização, em iônicas e não-iônicas. As formas não-iônicas são moléculas cujas propriedades físico-químicas independem do pH da solução onde o herbicida está atuando. Por outro lado, herbicidas iônicos têm o grau de ionização variável em função do pH da solução e podem ser subdivididos em aniônicos e catiônicos.

As constantes de ionização ácido/base (pKa ou pKb) de moléculas que possuem caráter de ácido fraco ou base fraca, respectivamente, representam a sua tendência de ionização em uma determinada faixa de valores de pH. Assim, o pKa é o valor de pH no qual metade das moléculas está ionizada e

metade está na forma molecular. Devido à polaridade, as formas ionizadas têm comportamento distinto das não ionizadas (forma molecular) (Regitano, 2002). Conforme a constante de ionização, os herbicidas iônicos podem ser classificados em (Oliveira, 2001; Regitano, 2002):

Herbicidas ácidos (aniônicos): são aqueles cujas formas moleculares (neutras) são capazes de doar prótons e formar íons carregados negativamente. Quanto maior o valor do pKa do herbicida, mais fraca é a sua força ácida, logo menor a chance do herbicida ficar aniônico (Tabela 8). Quando o herbicida permanece na forma original (forma molecular) tem comportamento semelhante ao das substâncias não-iônicas (Tabela 9).

Herbicidas ácidos – aniônicos:	
Herb-COOH	\leftrightarrow
$\text{H}^+ + \text{Herb-COO}^-$	
Forma molecular não ionizada [M]	Forma aniônica (ionizada) [MA]
Herbicidas básicos – catiônicos:	
$\text{Herb-NH}_2 + \text{H}^+$	\leftrightarrow
Herb-NH_3^+	
Forma molecular não protonada [M]	Forma molecular protonada [MP]

Herbicidas básicos (catiônicos): são aqueles cujas formas moleculares (neutras) são capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente. Para esses herbicidas, quanto menor for o valor de pKa, menor a sua força básica, isto é, menor a chance do herbicida ficar catiônico (Tabela 8). Uma vez que é comum a utilização da notação pKa, considera-se, para os herbicidas básicos, que a espécie química protonada é um ácido conjugado do herbicida. Por isso, será usado nesta publicação a notação pKa indistintamente para herbicidas ácidos e básicos.

Tabela 8. Relação entre o pH da solução do solo e o pKa do herbicida e predominância das formas molecular (neutra) ou iônica e cada umas das relações.

Herbicidas ácidos	
1. pH da solução do solo = pKa	[M] = [MA]
2. pH da solução do solo < pKa	[M] > [MA]
3. pH da solução do solo > pKa	[M] < [MA]
Herbicidas básicos	
1. pH da solução do solo = pKa	[M] = [MP]
2. pH da solução do solo < pKa	[M] < [MP]
3. pH da solução do solo > pKa	[M] > [MP]

[M] = Concentrações das formas não dissociadas (molecular ou neutra);
 [MA] = Concentrações das formas dissociadas (ionizada, aniônica);
 [MP] = Concentrações das formas associadas (protonada, catiônica).
 Adaptado de Oliveira (2001).

Tabela 9. Exemplos de grupos químicos de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar considerados iônicos e não iônicos, e classificação da intensidade de sorção destes herbicidas no solo.

Categoria química	Grupo químico	Sorção
Não-iônicos	Dinitroanilinas (trifluralina, pendimethalin)	Moderada a Alta
	Tiocarbamatos (MSMA)	Baixa a moderada
	Cloroacetamidas (alachlor, S-metolachlor)	Baixa
	Uréias substituídas (diuron, tebuthiuron)	Baixa a Alta
	Isoxazolidinona (isoxaflutole, clomazone)	Baixa
Ácidos (aniônicos)	Fenoxis/benzóicos/picolínicos (2,4-D)	Muito Baixa
	Imidazolinonas (imazapic, imazapyr)	Muito Baixa
	Sulfoniluréias (trifloxysulfuron)	Muito Baixa
	Glyphosate	Muito Alta
Básicos (catiônicos)	Aril triazolinonas (sulfentrazone)	Baixa
	Triazinas (ametrina, hexazinona)	Baixa a Alta
Fortemente básicos	Dipiridiluns (paraquat)	Muito Alta

Fonte: Adaptado de Weber (1991).

Herbicidas básicos apresentam mais de 90% de suas moléculas na forma molecular quando o valor de pH do solo é maior que $pK_a + 1$. Nestas mesmas condições, os herbicidas ácidos apresentam mais de 90% de suas moléculas na forma aniônica. Como a elevação do pH favorece o desenvolvimento de cargas negativas, em solos com carga variável, há redução da sorção de herbicidas ácidos e básicos à medida que o pH aumenta. As cargas negativas do colóide repelem as moléculas aniônicas dos herbicidas ácidos. Para herbicidas básicos há menor afinidade das formas moleculares com a matriz do solo em relação às formas catiônicas (Tabela 9).

Os herbicidas paraquat e diquat (derivados da amônia quaternária) têm comportamento de base forte em solução, apresentando carga positiva. Portanto, estes herbicidas são fortemente sorvidos ao solo, com pequena dessorção. A ametrina é um herbicida base fraca, seu valor de pK_a é 4,1 e, em solos com acidez corrigida ($pH > 5$), tende a ficar na forma molecular, portanto, mais disponível às plantas.

O herbicida ácido fraco imazaquin tem pK_a de 3,8. Portanto, quando o pH do solo é 4,8 mais de 90% de suas moléculas estão na forma aniônica. Quando o pH do solo é maior que 4,8, a disponibilidade do herbicida às plantas é dependente do PCZ do solo. Como discutido no Item 2, solos com caráter ácido, ou seja, muito intemperizados, podem apresentar valores de PCZ próximos de 6. Portanto, nestes solos, quando o pH é menor que o PCZ há predomínio de cargas positivas e o herbicida imazaquin pode ser altamente sorvido. Na Tabela 10 é apresentada a porcentagem de imazaquin sorvido em função do pH de dois solos com textura contrastante. Para os dois solos observou-se redução na porcentagem sorvida com o aumento de pH.

Tabela 10. Relação entre tipo de solo, pH da solução do solo e porcentagem do herbicida imazaquin sorvido à matriz coloidal do solo.

Tipo de solo	pH	Sorção (%)
Arenoso	5,6	53
	6,3	53
	6,6	0
Argiloso	4,7	62
	5,2	40
	5,5	25

Fonte: Goetz et al., 1986.

Assim, quando é feita a aplicação de herbicidas ionizáveis com efeito residual no solo, a disponibilidade do produto e, como consequência, sua eficácia no controle das plantas daninhas, é dependente dos valores de pH da solução. De modo geral, a elevação do pH, acima dos valores de pKa do produto, aumenta a disponibilidade dos herbicidas às plantas. Normalmente, solos devidamente corrigidos para o cultivo da cana-de-açúcar possibilitam boa disponibilidade dos herbicidas ácidos ou bases fracas na solução do solo, e conseqüentemente, controle eficaz de plantas daninhas. No entanto, nestas condições, há maior potencial de perdas por lixiviação (Regitano, 2002; Oliveira Jr. & Tormena, 2002), principalmente em solos mais arenosos ou com menores teores de M.O. Portanto, nem sempre a elevação do pH resulta em aumento da eficácia dos produtos.

Os herbicidas que não doam e nem recebem prótons, em solução, são considerados não-iônicos (Ex: pendimethalin, metolachlor). De modo geral, estes herbicidas permanecem na forma molecular, não sofrendo influência do pH do solo (Tabela 9).

3.2. Coeficiente de distribuição octanol-água (K_{ow})

Refere-se à medida da afinidade da molécula pela fase apolar (representada pelo 1-octanol = Lipofilicidade) e polar (representada pela água = Hidrofilicidade). Os valores de K_{ow} são adimensionais e expressos, normalmente, na forma logarítmica ($\log K_{ow}$). O K_{ow} é constante para os produtos não-iônicos, porém para os herbicidas do tipo ácido ou base fraca, seus valores são dependentes do valor de pH da solução. A temperatura da solução do solo, de forma discreta, também pode influir nos valores de K_{ow} de herbicidas iônicos e não-iônicos (Oliveira, 2001).

Quanto maior o valor de K_{ow} , maior a afinidade pelo 1-octanol, ou seja, maior a lipofilicidade do herbicida (Tabela 11). De modo geral, os valores de K_{ow} apresentam correlação inversa com a solubilidade em água e direta com a persistência do produto no ambiente ($> K_{ow}$, $>$ sorção, $>$ persistência). Portanto, quanto maior a solubilidade em água (S) do herbicida, menor tende a ser o K_{ow} e a sorção. Por outro lado, quanto menor o K_{ow} maior o potencial de lixiviação do herbicida, o que pode resultar em menor efeito residual no solo.

Tabela 11. Classificação da lipofilicidade dos herbicidas em função dos valores de $\log K_{ow}$ ou K_{ow}

$\log K_{ow}$	K_{ow}	Lipofilicidade
<0,1	< 1	Hidrofílico
0,1 a 1	1 a 10	Medianamente lipossolúvel
1 a 2	10 a 100	Lipofílico
2 a 3	100 a 1000	Muito Lipofílico
> 3	> 1000	Extremamente lipofílico

Fonte: Vidal, 2002.

3.3. Solubilidade em Água (S)

Refere-se à quantidade máxima do produto que pode ser dissolvida em água pura a uma determinada temperatura. Acima dessa concentração há precipitação do produto. A S é expressa, normalmente, em partes por milhão (ppm) a 20 ou 25°C e a pH 5 e 7 ou em miligramas do herbicida por litro de água a 25°C (Tabela 12). Portanto, a S indica a quantidade de herbicida que é disponibilizado na solução do solo, podendo ser absorvida por raízes e sementes em processo de germinação.

Tabela 12. Significado dos valores de solubilidade dos herbicidas em água.

Classificação	Categoria de solubilidade	Valores (ppm)
1	Insolúvel	< 1
2	muito baixa	1 – 10
3	Baixa	11 – 50
4	Média	51 – 150
5	alta	151 - 500
6	muito alta	500 - 5000
7	extremamente alta	> 5.000

Fonte: Deuber (1992).

Quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos do herbicida (mais polar), maior sua afinidade pela água e, logo, maior sua solubilidade. Assim, de modo geral, herbicidas na forma iônica (mais polar) tendem a ser mais solúvel do que nas formas não-iônicas. Ainda, quanto maior o peso molecular do herbicida não-iônico, menor sua solubilidade em água (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002; Procópio et al., 2003).

Um herbicida de baixa solubilidade em água, como o diuron (42 ppm a 25°C), necessita de maior teor de água no solo para sua disponibilização na fase líquida quando comparado a um herbicida de alta solubilidade em água, como

o tebuthiuron (2.500 ppm a 25°C). Entretanto, herbicidas de alta solubilidade, quando utilizados em períodos de alta precipitação podem ser lixiviados. A lixiviação dos herbicidas aumenta seu potencial de fitotoxicidade para a cultura, pois reduz a seletividade de posicionamento no solo, principalmente em solos arenosos.

Alguns grupos químicos de herbicidas ácidos, como as imidazolinonas e as sulfoniluréias, apresentam S em água e K_{ow} variando de acordo com o pH da solução. Isso porque esses herbicidas possuem grupos funcionais ionizáveis em sua estrutura que, de acordo com o pH do meio, podem apresentar-se na forma molecular ou na forma ionizada. Em valores de pH superiores ao seu pKa, as moléculas encontram-se ionizadas e mais solúveis em solventes polares, como a água. Ao contrário, em valores de pH inferiores ao seu pKa, encontram-se na forma molecular, apresentando maior afinidade com solventes apolares, como o 1-octanol.

Portanto, para herbicidas ionizáveis, a análise do K_{ow} do herbicida deve ser realizada juntamente com o pKa, e o pH da solução (Oliveira, 2001; Procópio et al., 2003). Na Tabela 13, são apresentados os valores do K_{ow} de alguns herbicidas da classe químicas das imidazolinonas em diferentes pHs. Observa-se que, em geral, com a elevação do pH tem-se valores menores de K_{ow} , devido ao alto grau de ionização das moléculas, que permite maior solubilidade em água.

Tabela 13. Coeficiente de partição entre octanol e água das imidazolinonas a diferentes pHs da solução.

Herbicida	Log K_{ow}			
	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9
Imazapic	--	0,160	0,010	0,002
Imazaquin	4,340	--	0,026	--
Imazethapyr	--	1,040	1,490	1,200

Obs: quanto maior K_{ow} , menor solubilidade em água. Fonte: Oliveira, 2001

3.4. Pressão de Vapor (P)

A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido, a uma determinada temperatura. Esta característica indica o grau de volatilização da molécula, ou seja, sua tendência de se perder para a atmosfera na forma de gás. Quanto maior a P maior o potencial de volatilização do herbicida (Tabela 14). Normalmente, a P é expressa em mmHg ou Pa (Pascal) a 25°C. A volatilidade dos herbicidas aumenta em condições de alta temperatura e baixa umidade relativa do ar. Portanto, estas condições são impróprias para a aplicação de herbicidas classificados na categoria dos voláteis (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002; Procópio et al., 2003).

Tabela 14. Categoria de volatilidade em função da pressão de vapor (P) expressa em duas unidades de medida.

Classificação	Categoria	Pressão de vapor	
		(mm Hg)	(Pa) Pascal
1	Não volátil	$< 10^{-8}$	$< 10^{-6}$
2	Pouco volátil	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
3	Medianamente volátil	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$
4	Muito volátil	$> 10^{-2}$	> 1

Fonte: Ross & Lembi (1999).

Agronomicamente, a volatilização pode ser reduzida ou evitada pela incorporação do herbicida ao solo com operação mecânica (grade ou enxada rotativa) ou irrigação/chuva. A maioria dos herbicidas comerciais utilizados na cultura da cana-de-açúcar não sofre volatilização, não sendo necessária sua incorporação ao solo. Entretanto, herbicidas como a trifluralina, devido à alta P, devem ser incorporados (Oliveira

Jr, 2001). O pendimentalin é menos volátil que a trifluralina, não sendo necessária sua incorporação (Tabela 15).

Existe interação da pressão de vapor (P) com a solubilidade em água (S). Herbicidas com mesma P têm menor tendência de volatilização quanto maior a solubilidade em água. Desta forma, apesar do herbicida clomazone apresentar P semelhante à trifluralina (Tabela 15) tem menor volatilização, pois sua solubilidade em água é maior.

Tabela 15. Comparação da pressão de vapor (P) de alguns herbicidas utilizados em cana-de-açúcar.

Herbicida	Pressão de vapor (mm Hg a 25°C)
Trifluralina	$1,1 \times 10^{-4}$
Clomazone	$1,4 \times 10^{-4}$
Pendimentalin	$3,0 \times 10^{-5}$
Ametryne	$3,3 \times 10^{-6}$
Glyphosate (sal de isopropilamina)	$3,0 \times 10^{-7}$
Imazapic e imazapyr	$1,0 \times 10^{-7}$
Diuron	$6,9 \times 10^{-8}$
Isoxaflutole	$7,5 \times 10^{-9}$

Fonte: Rodrigues & Almeida (2005).

3.5. Meia-vida do herbicida no solo ($T_{1/2}$)

Esta característica pode ser definida como o tempo, em dias, necessário para que 50% das moléculas do herbicida sejam dissipadas (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002). A dissipação se refere à passagem do herbicida para formas não-ativas. Portanto, a dissipação abrange a fração do produto que sofreu processos de degradação, absorção, metabolização e formação de resíduo ligado.

Em termos práticos, a $T_{1/2}$ indica, para a maioria dos herbicidas, o período de eficácia de controle de plantas daninhas (residual). No entanto, em alguns casos, como o da atrazina (Peixoto et al., 2000), podem ser formados metabólicos tão ou mais tóxicos que a molécula original. Nestes casos, a $T_{1/2}$ é menor que o período de eficácia e deve-se levar em consideração a $T_{1/2}$ dos metabólitos tóxicos.

O conhecimento da meia-vida ($T_{1/2}$) dos herbicidas no solo é fundamental para evitar fitointoxicação de cultivos subseqüentes (“carryover”). Embora a maioria das moléculas de herbicidas seja dissipada no período de uma safra, alguns herbicidas podem permanecer ativos e causar fitointoxicação para culturas específicas. O potencial de “carryover” é função do herbicida utilizado, da eficiência da aplicação, da cultura em sucessão e das condições ambientais após a aplicação da molécula. O planejamento da rotação de culturas deve ser criterioso para evitar este problema (Oliveira Jr. & Tormena, 2002; Oliveira Jr., 2002).

O herbicida tebuthiuron, por exemplo, apresenta efeito residual prolongado ($T_{1/2}$) e pode provocar problemas nas culturas em sucessão à cana-de-açúcar, como amendoim, soja e feijão. Assim, não é recomendada sua aplicação nas duas últimas soqueiras de cana-de-açúcar que antecedem a rotação com essas culturas (obedecer, portanto, um intervalo de pelo menos 24 meses entre a última aplicação de tebuthiuron e a rotação de culturas) (Procopio et al., 2003). Para herbicidas ionizáveis, como os pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas, o efeito residual e a persistência no ambiente são dependentes dos teores de argila, M.O.S. e pH do solo (Milanova & Grigorov, 1996). Como exemplo, Marsh & Loyd (1996) citam que a dissipação do imazaquin foi rápida durante as primeiras 12 semanas após a aplicação em solos com pH superior a 5,5, mas, significativamente, mais lenta em valores de pH menores.

Comportamento de Herbicidas no Solo

Cabe ressaltar que, embora a $T_{1/2}$ seja útil na predição do efeito residual dos herbicidas, não é um bom indicativo da persistência destas moléculas no ambiente. Para este fim, a meia-vida de mineralização ($T_{1/2\text{min.}}$) é mais adequada. A $T_{1/2\text{min.}}$ se refere ao tempo necessário, em dias, para que 50% da concentração inicial do herbicida seja mineralizada. Um, entre vários exemplos de molécula com elevada $T_{1/2\text{min.}}$ e baixa $T_{1/2}$, é o herbicida glyphosate. Essa molécula apresenta $T_{1/2\text{min.}}$ de até 22,7 anos, para solos com elevado grau de sorção (Nomura & Hilton, 1977) e $T_{1/2}$ em torno de 19 dias (Cheah et al., 1997) para a maioria dos solos. A alta $T_{1/2\text{min.}}$ do glyphosate tem sido atribuída à formação de resíduo ligado (Prata et al., 2000a).

4. Interações dos fatores ambientais com os herbicidas aplicados ao solo e as consequências agronômicas

4.1. Sorção de herbicidas no solo

A sorção refere-se à retenção de moléculas orgânicas pelo solo, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica. Este termo é utilizado para agroquímicos pela dificuldade de isolar qual ou quais destes processos estão atuando. A **adsorção** diz respeito à interação “face a face” da molécula com a matriz do solo. O termo **absorção** é utilizado quando as moléculas de herbicida penetram em poros de agregados do solo ou quando há imobilização destes produtos pela microbiota e pelas plantas. A **precipitação** ocorre quando a concentração de moléculas na solução do solo é igual ou maior do que a solubilidade do herbicida. Assim, a precipitação se refere à passagem das moléculas do estado líquido para o estado sólido. A **partição hidrofóbica** diz respeito ao deslocamento de herbicidas da fase líquida para a fase sólida do solo, devido à baixa afinidade destas moléculas com a água. Este processo é particularmente importante para herbicidas hidrofóbicos, os quais são depositados, principalmente, na fração orgânica do solo.

Os processos específicos de sorção podem atuar concomitantemente na retenção de uma molécula de herbicida. Portanto, a sorção destas moléculas é muito mais complexa do que a dos íons que servem como nutrientes de plantas. A sorção de herbicidas envolve interações hidrofóbicas (afinidade de compostos orgânicos pelas M.O.S. – herbicidas

hidrofóbicos), processos físicos (forças de Van der Waals e ligações iônicas) e químicos (pontes de hidrogênio e ligações covalentes), em que o composto passa da solução do solo para as superfícies externas e internas dos colóides (minerais ou orgânicos).

Geralmente, a sorção refere-se a processos reversíveis e, portanto, as moléculas sorvidas podem retornar a solução do solo, pelo processo de **dessorção**. Nesse caso, a concentração do pesticida sorvido encontra-se em equilíbrio com a concentração dele na solução do solo. Os processos de sorção e dessorção são dinâmicos e podem ocorrer simultaneamente (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002; Gebler & Spadotto, 2004).

Em algumas situações, as moléculas sorvidas podem passar para formas indisponíveis, denominadas resíduo ligado. **Resíduo ligado** é o nome dado às espécies químicas (ingrediente ativo, metabólitos e fragmentos), originadas de pesticidas, que somente são passíveis de extração por métodos que alteram significativamente a natureza da molécula e/ou da matriz (solo, plantas e animais) (Führ et al., 1998; Prata & Lavorenti, 2002). A matéria orgânica é o principal sítio de formação destes resíduos. Os herbicidas e/ou seus metabólitos são firmemente retidos pelas frações húmicas, devido, provavelmente, a processos que envolvem sorção às superfícies externas e penetração pelos vazios internos das substâncias orgânicas que apresentam arranjo estrutural tipo peneira (Khan, 1991).

A formação de resíduo ligado é um importante mecanismo de dissipação de herbicidas. Para o glyphosate, por exemplo, é o processo que possibilita o cultivo subsequente com intervalo de, aproximadamente, 20 dias (Cheah et al., 1997). No entanto, a formação destes compostos pode comprometer a eficácia do produto, em especial dos herbicidas residuais aplicados no solo.

A formação de resíduo ligado, além de comprometer a eficácia do produto, pode aumentar sua persistência no

ambiente, devido à disponibilidade reduzida das moléculas ao ataque microbiano (Steen et al., 1980; Kawamoto & Urano, 1989). No entanto, em casos específicos, parte desta fração ligada pode tornar-se disponível, processo denominado remobilização (Lavorenti et al., 1997). Khan & Behki (1990), avaliaram a remobilização de atrazina por duas espécies de *Pseudomonas* e observaram, ao final de 56 dias, aumento na liberação de resíduo ligado. Resultados similares foram encontrados por Peixoto et al. (2000).

Os processos sortivos governam o comportamento de herbicidas no solo e, conseqüentemente, afetam a eficácia destes produtos (Koskinen & Harper, 1990). A sorção controla, e é controlada, por transformações químicas e biológicas, influenciando o transporte das moléculas orgânicas para a atmosfera, águas subterrâneas e superficiais (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002).

A quantidade de herbicida sorvido depende de suas propriedades físico-químicas, das características do solo (SE e CTC), da formulação, da dose aplicada do produto e das condições climáticas. Oliveira Jr. et al. (2001) caracterizaram a sorção de herbicidas em seis solos brasileiros. De modo geral, os herbicidas ácidos fracos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron-methyl, nicosulfuron e sulfometuron-methyl) foram menos sorvidos quando comparados às triazinas, que são bases fracas (atrazina, simazina e hexazinone) e ao não-iônico alachlor.

Firmino et al. (2008a) estudaram a sorção do herbicida imazapyr em areia lavada e em três solos com diferentes texturas. Observaram correlação da sorção com o teor de argila dos solos, cuja ordem constatada foi: muito argiloso > franco-argilo-arenoso > areia-franca > areia lavada. No entanto, vale destacar que as condições de clima e de solo afetam a sorção e, por isso, informações obtidas em determinados locais, quando extrapolados para outras regiões, apresentam sempre um valor relativo (Blanco et al., 1983).

4.1.1. Coeficientes de sorção

A capacidade sorviva de herbicidas pode ser avaliada por meio de coeficientes (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002). Os principais coeficientes utilizados são descritos a seguir.

4.1.1.1. Coeficientes de partição (K_d e K_f)

Os coeficientes de partição indicam a distribuição relativa do herbicida entre o sorvente (argila e M.O.S.) e o solvente (usualmente água). Desta maneira, quanto menor o valor de K_d e K_f , maior a proporção de pesticida disponível na solução do solo e, portanto, maior sua mobilidade e disponibilidade às plantas e aos microrganismos.

Os valores de K_d e K_f dos herbicidas são obtidos experimentalmente, à partir das isotermas de sorção, que são modelos matemáticos utilizadas para quantificar a sorção de solutos à matriz do solo. O modelo de Freundlich tem sido o mais utilizado para descrever os processos de sorção de pesticidas. Segundo este modelo tem-se:

$$S = K_f \cdot C_e^N$$

Em que: S = quantidade do herbicida sorvido à matriz do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_e = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$); K_f = coeficiente de sorção; e N = grau de linearidade da isoterma.

Quando $N = 1$ a sorção é linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio e então se tem:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Em que: C_s é a quantidade do herbicida sorvido ao solo ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo); e C_w é a concentração do herbicida em solução depois de atingido o equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Comportamento de Herbicidas no Solo

Portanto, quando $N=1$, K_f e K_d se equivalem. O K_d pode ser usado para comparar a sorção de diferentes moléculas em vários solos em concentrações unitárias, ou para estudar a sorção em função das propriedades físico-químicas do herbicida. No entanto, quando N se desvia da unidade, pelo fato da equação conter duas variáveis independentes (K_f e N), as quais variam com o solo e com o pesticida, seu uso é limitado apenas para interpolação e não para extrapolação (Lavorenti et al., 2003).

A seguir é apresentada a relação entre o valor de N e a afinidade de sorção do herbicida com o solo.

Valor de N	Situação
$N < 1$	À medida que a concentração de herbicida na solução aumenta a sorção de moléculas adicionais diminui. Indica que os sítios de sorção são limitados.
$N = 1$	Quanto maior a concentração do herbicida em solução maior a sorção. Indica que os sítios de sorção não são limitados pelo aumento da concentração do herbicida.
$N > 1$	Aumentos na concentração do herbicida em solução favorecem a sorção de moléculas adicionais. Indica que novos sítios de sorção são disponibilizados à medida que a concentração do herbicida em solução aumenta.

Hausler (1986) determinou a sorção do herbicida imazaquin em hidróxidos de Fe e Al. A sorção do herbicida aos óxidos de Fe foi muito superior a sua sorção aos hidróxidos de Al, como pode ser observado pelos valores de K_f apresentados na Tabela 17. Para o herbicida sulfentrazone, Paula Neto (1999) observou redução da eficácia do produto, no controle de tiririca, com o aumento dos teores de óxidos de ferro dos solos

estudados. Os teores de argila e matéria orgânica não afetaram a eficácia do produto.

Tabela 17. Constante de Freundlich (K_f) indicativa da sorção do herbicida imazaquin aos hidróxidos de ferro e alumínio (Hausler, 1986)

Tipo de hidróxido	Constante de Freundlich (K_f)
Ferro	2653
Alumínio	174

Vivian et al. (2007a) estudaram a sorção e dessorção dos herbicidas ametrina e trifloxysulfuron-sodium em seis solos brasileiros. Os valores de K_f da ametrina apresentaram alta correlação com o teor de M.O., CTC e percentual de argila do solo. No entanto, para o trifloxysulfuron, os valores de K_f foram pouco correlacionados com estes parâmetros. Como o trifloxysulfuron é um ácido fraco, provavelmente, os valores de pH do solo e a mineralogia tenham maior influência sobre a sorção do que os parâmetros avaliados. Neste mesmo trabalho, avaliou-se a correlação dos valores de K_f com a saturação por bases do solo (V%), sendo observada correlação negativa para o trifloxysulfuron. Segundo os autores, herbicidas ácidos, na forma ionizada, podem formar complexos com cátions disponíveis na solução do solo, reduzindo sua sorção.

4.1.2. Coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (K_{oc})

Devido à natureza orgânica dos herbicidas e sua alta afinidade pela M.O.S., o coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (K_{oc}) tem sido considerado o melhor parâmetro isolado para predição da sorção de herbicidas à fração orgânica do solo (Oliveira, 2001).

O valor de K_{oc} é um indicativo da tendência de sorção do herbicida pela fração orgânica do solo (CO), sendo

particularmente importante para herbicidas não-iônicos. Ele é calculado a partir do K_d , levando-se em consideração a porcentagem de carbono orgânico do solo (obtido pela análise de solo) (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002). O K_{oc} é obtido pela seguinte equação:

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{\%CO}$$

O cálculo do K_{oc} é complexo, e o que se usa na prática é uma base de dados, que fornece os valores de K_{oc} para a maioria dos herbicidas registrados no Brasil. Entretanto, esta prática é questionável, pois há grande variação da forma como o CO se apresenta nos solos (Procópio et al., 2003).

A M.O.S. pode ser dividida em substâncias húmicas e não-húmicas. A capacidade sortiva do solo, no entanto, é determinada pela fração humificada da M.O., a qual pode ser subdividida, de acordo com sua solubilidade, em:

Ácidos húmicos: substâncias solúveis em bases, mas que precipitam quando o pH é inferior a dois.

Ácidos fúlvicos: substâncias solúveis em qualquer valor de pH.

Humina: Insolúvel em soluções aquosas a qualquer valor de pH.

A sorção de herbicidas iônicos (quando em uma faixa de pH que proporcione baixa dissociação destes) e dos não-iônicos, normalmente, correlaciona-se melhor com o teor de humina do que com os teores de ácidos húmicos e fúlvicos (Chafetz et al., 2000; Ferri et al., 2005).

Devido à heterogeneidade da M.O.S., observa-se grande variabilidade nos valores de K_{oc} para os herbicidas (ex: metolachlor tem K_{oc} variando de 28 a 663). Portanto, o K_{oc} não deve ser utilizado para a comparação da sorção de herbicidas em diferentes solos (Procópio et al., 2001). Em geral, pode-se inferir que quanto menor o valor de K_{oc} (Tabela 16) de um

herbicida, menor a sua sorção ao solo, tendo uma tendência de permanecer em solução (Procópio et al., 2003).

Tabela 16. Classificação de alguns herbicidas segundo sua força de sorção à matéria orgânica (Gebler & Spadotto, 2004)

Força de sorção	Herbicida
Muito Forte ($K_{oc} > 5000$)	Paraquat, MSMA, glyphosate, pendimethalin, oxyfluorfen e trifluralina
Forte ($K_{oc} 600 - 4.999$)	-
Moderado ($K_{oc} 100 - 599$)	Alachlor, diuron, grupo das triazinas
Fraco ($K_{oc} 0,5 - 99$)	Hexazinone, grupo das imidazolinonas, metribuzin, picloran

Normalmente, existe alta correlação entre K_{oc} e K_{ow} , visto que a sorção de compostos lipofílicos é muito relacionada à fração orgânica do solo (Vidal, 2002). Uma correlação empírica usada tradicionalmente para determinar o K_{ow} foi apresentada por Karickhoff (1981), sendo: $K_{ow} = 0,41 \times K_{oc}$. A correlação entre K_{oc} e K_{ow} não pode ser aplicada aos herbicidas ionizáveis. O valor de K_{oc} do herbicida, associado à CTC efetiva, teor de M.O.S. e textura, é importante para determinação da dose a ser recomendada. A maioria dos herbicidas utilizados em cana-de-açúcar requer diferentes doses para cada tipo de solo, em razão do comportamento diferenciado que apresentam no solo (Procópio et al., 2003). É importante lembrar que, em áreas onde o horizonte A do solo foi removido, por erosão ou mecanicamente, a fitotoxicidade do herbicida pode ser maior, já que o teor de M.O.S. do horizonte sub-superficial é menor que o observado em superfície.

Enquanto a M.O.S. parece dominar a sorção dos herbicidas não-iônicos, isso não pode ser assumido para

compostos ionizáveis. Para estes herbicidas o pH é particularmente importante na predição da sorção. A extensão dos processos sortivos pode diferir muito entre as formas iônicas e neutras de tais compostos (Gebler & Spadotto, 2004). Quando a sorção de uma molécula orgânica não está diretamente relacionada ao conteúdo de C orgânico, por exemplo, em casos onde a molécula não apresenta características hidrofóbicas, ou quando a relação entre a % argila e a % de C org. é superior a 40, o parâmetro K_{oc} deve ser ignorado.

4.2. Transformação de herbicidas no solo

A transformação se refere à alteração da estrutura molecular do herbicida por meios bióticos ou abióticos (processos físicos e químicos). Os processos de transformação, de modo geral, resultam na degradação da molécula que pode ser parcial, formando metabólitos, ou completa (mineralização), dando origem a CO_2 , H_2O e sais minerais. Existem processos de transformação, no entanto, que não são degradantes, sendo formadas moléculas mais complexas que a original (conjugação).

4.2.1. Transformação abiótica

A importância relativa dos processos abióticos para a transformação de herbicidas é variável para cada produto. Para a trifluralina os principais processos que levam a sua transformação são abióticos (Campanhola, 1982). No entanto, para a atrazina, mais de 80% da degradação ocorre por vias biológicas (Moreira & Siqueira, 2006). As imidazolinonas podem ser degradadas pela ação da luz (Miller & Westra, 1998). No entanto, a principal forma de degradação desta classe de herbicidas é microbiológica (Mangels, 1991).

4.2.1.1. Transformação química de herbicidas no solo

A hidrólise é, provavelmente, a mais importante reação química de transformação de herbicidas. Ela é influenciada, no solo e na água, pelo valor de pH, temperatura e pela disponibilidade do produto em solução (Wolfe, 1992). A hidrólise se refere à quebra de ligações químicas e a incorporação de componentes da água (H^+ ou OH^-) na estrutura molecular do herbicida.

Para a atrazina, por exemplo, a hidrólise é o principal processo de transformação, principalmente em baixo pH (5,5 – 6,5) produzindo hidroxí-atrazina (Rodrigues & Almeida, 2005). De modo geral, a hidrólise não resulta na transformação completa da molécula (mineralização). Ela é a etapa inicial da transformação, que torna os herbicidas mais susceptíveis a outros processos de degradação, devido ao aumento de sua polaridade (Bollag & Liu, 1990). Outro processo químico importante para a transformação de herbicidas são as reações de oxi-redução. Estas reações compreendem, principalmente, a transferência de elétrons para compostos ionizáveis (Gebler & Spadotto, 2004).

4.2.1.2. Transformação física de herbicidas no solo

A **fotodegradação** ou degradação fotoquímica (F) é o principal processo físico associado à redução da eficácia de herbicidas no controle de plantas daninhas. Este processo ocorre quando determinada faixa de radiação solar é absorvida pelo herbicida. A excitação de seus elétrons, ocasionada pela radiação, gera energia suficiente para desfazer as ligações químicas existentes entre os átomos da molécula. A F pode desativar a molécula de herbicida, ocasionando perda total do produto.

Cada herbicida é sensível a comprimentos de ondas específicos, em geral, na faixa do ultravioleta. A F ocorre em herbicidas que apresentam picos de absorção de comprimentos de onda de 295 a 400 nm. Comprimentos de onda abaixo de 295 nm são muito difíceis de ocorrer naturalmente, devido à sua absorção pelas moléculas de ozônio na atmosfera, enquanto comprimentos maiores de 400 nm não fornecem energia suficiente para desfazer as ligações químicas da molécula.

O processo de fotodegradação afeta principalmente moléculas que apresentam alto grau de volatilidade (Velini, 1992; Gebler & Spadotto, 2004), como a trifluralina. Contudo, é difícil quantificar as perdas por fotodegradação na superfície do solo, pois não se consegue isolar as perdas ocorridas por este processo daquelas resultantes da volatilização (Velini, 1992). A trifluralina (pico de absorção de luz em 376 nm) apresenta mobilidade restrita, como pode ser observado pelo seu elevado valor de K_{ow} . Portanto, sua incorporação ao solo é recomendada com o intuito de evitar a perda do produto para a atmosfera (Deuber, 1992; Procópio et al., 2003).

Herbicidas como imazapic, imazapyr, isoxaflutole não sofrem fotodegradação, enquanto o pendimethalin sofre alguma fotodegradação. As uréias substituídas também podem sofrer F, se submetidas a longos períodos de luz (Oliveira, 2001). Normalmente, a F ocorre quando o herbicida se encontra na superfície do solo, sendo agravada por condições de solo seco.

4.2.2. Transformação biótica ou biodegradação

A transformação biótica é considerada o principal mecanismo de degradação de herbicidas no solo, embora sua contribuição varie muito entre os produtos. (Moreira & Siqueira, 2006). Quanto maior e mais complexa a molécula orgânica mais restrita e especializada tende a ser a comunidade

microbiana capaz de promover sua degradação. Alguns herbicidas podem ser degradados por uma grande diversidade de microrganismos, enquanto outros somente podem ser degradados por uma pequena parcela da microbiota do solo. Portanto, a comunidade degradadora é variável entre os produtos (Moreira & Siqueira, 2006). A degradação biótica ocorre, principalmente, pelos processos de catabolismo e cometabolismo.

Catabolismo: o pesticida serve como fonte de energia e de nutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos degradadores. Este processo, geralmente, leva à mineralização da molécula.

Cometabolismo: o pesticida é transformado por reações metabólicas, mas não serve como fonte de energia para os microrganismos. No solo existe grande diversidade de enzimas, as quais são excretadas pela microbiota. Parte destas enzimas tem como função reduzir moléculas maiores a monômeros passíveis de absorção pelas células microbianas. Assim, os herbicidas podem ser degradados pela ação destas enzimas, sem que haja sua posterior absorção pelos microrganismos. Neste caso, o herbicida é degradado “acidentalmente” e a microbiota não tem ganho energético ou benefício com este processo. Normalmente, a degradação por cometabolismo é incompleta, dando origem a metabólitos (Moreira & Siqueira, 2006).

O mesmo herbicida pode ser degradado por vias catabólicas e cometabólicas. Na prática, a via de degradação preferencial do herbicida é importante porque indica como as práticas agrícolas irão afetar sua degradação e persistência no ambiente. Quando a degradação ocorre por catabolismo, a deficiência do elemento que o herbicida serve como fonte pode favorecer este processo. Por exemplo, o herbicida atrazina pode

ser utilizado como fonte de nitrogênio (N) pela microbiota do solo e, portanto, sua degradação pode ser favorecida em condições restritivas do nutriente. De fato, Abderhalfind et al. (2000) observaram redução da degradação de atrazina quando foi adicionado nitrogênio mineral ao solo. O herbicida glyphosate serve como fonte de fósforo (P), sendo sua degradação induzida pela deficiência do nutriente (Eijsackers, 1985; Dick & Quinn, 1995). No entanto, em solos com mineralogia oxídica, Prata et al. (2003) observaram aumento da sorção com a redução das doses de P adicionadas ao solo. O P compete com o glyphosate pelos sítios sortivos e, portanto, a deficiência do nutriente favorece a sorção do herbicida.

De modo geral, as condições que favorecem a degradação de herbicidas por cometabolismo e catabolismo são aquelas favoráveis ao desenvolvimento da comunidade degradadora. Neste sentido, os fatores que podem afetar os processos de biodegradação são: as condições ambientais (temperatura e umidade); do solo (pH, CTC, M.O.); solubilidade em água e estrutura química do produto (Rodrigues, 1985).

O aumento da umidade, até a capacidade de campo, favorece a atividade microbiana do solo (Guimarães, 1992). Em solos secos, muitos microrganismos passam ao estágio de repouso e tornam-se inativos, reduzindo as taxas de degradação dos herbicidas. A temperatura também influencia o processo, sendo observadas maiores taxas de degradação com o incremento da temperatura até 40°C (Blumhorst, 1996). A localização da molécula no perfil de solo também é importante. Nos primeiros centímetros há maior disponibilidade de oxigênio e fontes de carbono e, portanto, melhores condições para o desenvolvimento da microbiota.

A biodegradação é mediada, principalmente, por bactérias, além de fungos e clorófitas. Assim, o pH ideal para o processo é variável entre os microrganismos que compõem a comunidade degradadora. Os fungos se desenvolvem melhor

em solos ácidos, enquanto as bactérias podem se desenvolver em uma ampla faixa de pH. No entanto, as populações de bactérias são favorecidas em pH neutro visto que, nestas condições, há menor colonização de fungos e, portanto, maior disponibilidade dos recursos do meio. De modo geral, tem-se considerado valores de pH entre 5,5 e 8,0 como sendo ideais para a biodegradação de agroquímicos (Moreira & Siqueira, 2006).

Ainda, a adaptabilidade dos microrganismos ao substrato (herbicidas) pode favorecer sua degradação (Gebler & Spadotto, 2004). Aplicações sucessivas do mesmo ingrediente ativo favorecem o crescimento e desenvolvimento da comunidade microbiana capaz de promover sua degradação, resultando em menor eficácia do produto. Dellamatrice et al. (2004) avaliaram a mineralização do herbicida diuron e a biomassa microbiana em solos com e sem aplicação prévia do herbicida. Estes autores observaram que a mineralização foi sete vezes maior no solo com aplicação prévia, enquanto a biomassa não sofreu alterações significativas. Resultados similares foram observados por Cullington & Walker (1999) e Rouchard et al. (2000).

A principal forma de decomposição das imidazolinonas nos solos é a microbiana (Mangels, 1991), e a luz solar (raios ultravioleta) participa com a menor parte das perdas dos compostos (Miller & Westra, 1998). Dessa forma, a dissipação desse grupo de herbicidas é mais rápida em solos com temperaturas e teores de umidade que favoreçam a atividade dos microrganismos (Goetz et al., 1990; Loux & Reese, 1992).

Neste sentido, Carvalho et al. (2006) aplicaram o herbicida imazapic sobre solo exposto ou coberto com palhada de cana-de-açúcar (12 t ha^{-1}), submetendo-o a diferentes períodos de seca (0, 30, 60 e 90 dias). Observaram atividade do herbicida mesmo após 90 dias de seca, em presença e ausência de palha. Estes resultados podem ser explicados pela reduzida atividade microbiana em condições de pouca

disponibilidade hídrica, de modo que a molécula mantém-se inalterada.

Raciocínio semelhante pode ser desenvolvido para o herbicida isoxaflutole que, segundo Rodrigues & Almeida (2005), também tem degradação principalmente microbiana. Assim, Marchiori Jr. et al. (2005) estudaram o efeito de diferentes períodos de seca na atividade do herbicida isoxaflutole. Observaram maior atividade residual do produto em solo com textura mais argilosa, podendo permanecer ativo por período superior a 120 dias, dependendo da dose e da espécie vegetal bioindicadora. Resultados semelhantes foram observados por Oliveira Jr. et al. (2006).

4.3. Transporte de herbicidas no solo

4.3.1. Lixiviação de herbicidas no solo

O movimento descendente dos herbicidas no perfil do solo, utilizando como meio de movimentação a água, é chamado de lixiviação, sendo a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água (Enfield & Yates, 1990; Ayeni et al., 1998). As perdas anuais de pesticidas por lixiviação variam de <0,1% a 1%, quando a aplicação não é seguida de chuva intensa (Flury, 1996). Entretanto, até 5% do pesticida aplicado pode ser lixiviado se a aplicação for seguida de precipitação intensa.

O movimento descendente da água no solo, na direção vertical, segue a lei de Darcy-Buckingham (1856-1907):

$$q_z = -K(\theta) \frac{d\phi}{dz}$$

Em que: q_z é a densidade de fluxo (volume por unidade de área e de tempo); $K(\theta)$ é a condutividade hidráulica do solo; $d\phi/dz$

o gradiente de potencial total de água no solo com a profundidade.

Portanto, 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.

Monquero et al. (2008a) estudaram a lixiviação de herbicidas comumente utilizados na cultura da cana-de-açúcar (trifloxysulfuron-sodium + ametrina, imazapic, imazapyr e diuron + hexazinone), em Latossolo Vermelho distrófico, quando submetidos à diferentes lâminas de irrigação após aplicação. Foram observadas respostas diferenciais para a interação herbicida-lâmina de irrigação, porém a ordem geral de lixiviação foi: trifloxysulfuron-sodium + ametrina \geq diuron + hexazinone \geq imazapyr $>$ imazapic. Firmino et al. (2008b) também observaram alta mobilidade do imazapyr em solos tropicais, com movimentação ligeiramente superior em solos com texturas mais arenosas.

Gomes et al. (2006) estudaram a mobilidade de tebuthiuron aplicado em Neossolo Quartzarênico e Latossolo Vermelho Distrófico psamítico. Observaram lixiviação através da camada de 0,50 m dos solos, no entanto, o potencial de lixiviação no primeiro foi cerca de 6,7 vezes maior em relação ao segundo. Aparentemente, os teores mais baixos de matéria orgânica e de argila do Neossolo Quartzarênico foram os parâmetros determinantes na lixiviação mais elevada do tebuthiuron nesse solo. De forma semelhante, Souza et al. (2008) constataram baixa mobilidade vertical do tebuthiuron em Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa,

indicando, para esse solo, pequeno potencial de contaminação das águas subterrâneas.

O sistema de manejo também pode afetar a lixiviação de herbicidas, devido às alterações estruturais que ocorrem no solo. Sistemas conservacionistas, como o sistema de semeadura direta, permitem a manutenção de poros grandes e contínuos no solo (Elliot et al., 2000). Assim, em áreas sob este sistema, tem sido verificado aumento na lixiviação de herbicidas devido à ocorrência de fluxo preferencial (Isensee et al., 1990; Gish et al., 1991; Kanwar et al., 1997; Vervoort et al., 2001). Entretanto, a manutenção de palhada sobre o solo pode reduzir a lixiviação, o que é atribuído à interceptação do produto (Gish et al., 1995; Sadeghi et al., 1998).

Pfeuffer & Rand (2004) constataram, em levantamento realizado na Flórida, que os herbicidas ametrina e atrazina foram os compostos mais comumente encontrados em águas superficiais. Em áreas cultivadas com cana-de-açúcar, Vivian et al. (2007b) avaliaram a lixiviação e persistência do herbicida ametrina e observaram persistência superior a 190 dias, ficando a maior parte das moléculas retidas na camada superficial dos solos (até 10 cm). No entanto, fração significativa atingiu camadas mais profundas.

No solo, a atividade residual do sulfentrazone é longa podendo, inclusive, provocar problemas às culturas instaladas em sucessão (Blanco & Velini, 2005). Vivian et al. (2006), trabalhando com Argissolo Vermelho-Amarelo em avaliações sempre superiores a 180 DAA, observaram efeitos negativos sobre os microorganismos do solo, porém a maioria dos resíduos de sulfentrazone foi detectada em profundidade de 0-10 cm, sendo pouco significativa sua lixiviação. Rossi et al. (2005), trabalhando com um Latossolo Vermelho, também detectaram baixa mobilidade do sulfentrazone no perfil do solo, permanecendo na camada superficial, independente da precipitação.

O ideal para um herbicida de solo, sob o ponto de vista agronômico, é que a lixiviação seja suficientemente profunda para atingir o banco de sementes de plantas daninhas, onde ocorre a germinação-emergência (normalmente nos 5 cm superficiais do perfil do solo). No entanto, não deve levar o herbicida para fora da região onde estão localizadas as sementes ativas, o que resultaria na indisponibilização do produto às plantas daninhas, ou até na contaminação de águas sub-superficiais.

Contudo, grande parte dos estudos referentes à movimentação de herbicidas no solo foi desenvolvida em laboratório, utilizando colunas de solos deformados, ou lisímetros. Estas determinações são úteis para análise comparativa dos herbicidas e agrupamento destes produtos em classes de mobilidade, que vão de bastante móveis (movem-se juntamente com a frente de molhamento) até aqueles praticamente imóveis. No entanto, como a estruturação do solo é muito importante para predição da lixiviação, estudos desta natureza podem não reproduzir, adequadamente, o que acontece no campo.

Ainda, vale ressaltar que em alguns solos (maior teor de argila e de textura homogênea) o movimento da água no perfil também pode ser ascendente, durante o processo de secagem devido à evapotranspiração. Nestas condições, herbicidas que foram lixiviados podem retornar às camadas mais superficiais, mantendo eficácia sobre plantas daninhas cujas sementes se encontram nos primeiros centímetros do solo. Este processo de transporte ascendente é de ocorrência pontual, sendo influenciado por variáveis relacionadas com o solo (grau de estruturação, presença de matéria orgânica ou cargas em sub-superfície) e com a molécula herbicida (ionização, solubilidade e sorção).

4.3.2. Escoamento superficial ou *runoff*

A movimentação de pesticidas sobre a superfície dos solos, juntamente com a água ou vento, e sua deposição em terrenos mais baixos, rios ou lagos é denominado escoamento superficial ou *runoff*.

De modo geral, as perdas de pesticidas por escoamento superficial são pequenas, em média 2% do total aplicado (Leonard, 1990). Entretanto, em chuva simulada, Baker et al. (1978) registraram perdas maiores que 10%. A proporção de herbicida perdido por escoamento superficial é dependente, dentre outros fatores, da concentração do produto nos primeiros centímetros do perfil de solo. Portanto, as características do produto, como K_{ow} e solubilidade em água, bem como sua interação com o solo (K_d e K_{oc}), são importantes para a predição do potencial de *runoff*. Moléculas com alta mobilidade são menos susceptíveis às perdas por escoamento superficial. Enquanto herbicidas com alto K_{oc} têm maior potencial de perda por escoamento superficial do que por lixiviação (Ghadiri & Rose, 1991). Para estes herbicidas, a incorporação do produto ao solo pode reduzir as perdas por escoamento superficial.

O volume e a velocidade do caminamento lateral da água (enxurrada) são influenciados pela distribuição, intensidade e duração das chuvas, capacidade de infiltração do solo, relevo da área, geologia, tipo de solo, cobertura vegetal e condições prévias de umidade do solo. As partículas de solo transportadas pela enxurrada são, principalmente, a argila, o silte e a matéria orgânica coloidal. Assim, a concentração de herbicidas é, geralmente, maior nas frações transportadas do que no solo de onde estas frações foram retiradas. Esta proporção é chamada de Fator de Enriquecimento (FE), um conceito útil na predição de perdas de herbicidas por

escoamento superficial num determinado solo (Pierzynski et al., 2000).

Cabe ressaltar que o intervalo de tempo entre a aplicação do produto e a ocorrência de chuva é primordial na predição do transporte de herbicidas por escoamento superficial. Quando o intervalo entre estes eventos é muito pequeno, propriedades de interação como K_d ou K_{oc} têm pouca influência no processo, visto que o produto poderá ser transportado tanto sorvido às partículas de argila e M.O. como livre na solução do solo (Schuz, 2001).

As principais práticas de manejo que reduzem o potencial de perdas dos herbicidas por *runoff* são aquelas que possibilitam melhor estruturação do solo, com aumento de sua permeabilidade. Portanto, práticas conservacionistas, como a adoção do sistema de plantio direto e a manutenção da cobertura vegetal, podem reduzir as perdas de pesticida sorvido ao sedimento. Triplett et al. (1978) mostraram a redução do transporte de atrazina e simazina devido ao *runoff*, em áreas sob plantio direto. Neste sentido, a passagem do sistema de colheita de cana-de-açúcar com despalha a fogo para o sistema com colheita sem queima tende a contribuir para a redução das perdas de herbicidas por este processo.

4.3.3. Volatilização de herbicidas aplicados no solo

Volatilização se refere à passagem das moléculas de herbicida do estado líquido para a forma de vapor, podendo se perder para a atmosfera (Oliveira, 2001; Oliveira Jr., 2002). As taxas de perda de herbicidas devido à volatilização variam em função da pressão de vapor de cada molécula e das condições ambientais. Segundo Gebler & Spadotto (2004), o processo de volatilização é intensificado com dias de alta insolação, solos arenosos com umidade próxima da capacidade de campo, baixos teores de M.O.S., presença de vento e baixa umidade relativa do ar

Herbicidas recomendados para aplicação em pré-emergência, que apresentam pressão de vapor maior ou igual a $1,0 \times 10^{-4}$ mmHg (25°C), em geral, devem ser incorporados ao solo para evitar perdas por volatilização, sendo que a incorporação do herbicida não modifica sua pressão de vapor. Porém, esta prática favorece a sorção do herbicida aos colóides do solo, reduzindo sua mobilidade e, conseqüentemente, sua passagem para a atmosfera (Velini, 1992). A tomada de decisão quanto à incorporação de herbicidas voláteis deve se basear, ainda, na solubilidade do produto. Quanto menor a solubilidade, maior a susceptibilidade do herbicida à volatilização. Neste caso, só haverá redução na taxa de volatilização se os teores de M.O.S. forem altos. Para herbicidas polares, há tendência de menor volatilização à medida que a solubilidade em água aumenta (Gebler & Spadotto, 2004).

Os herbicidas com alto potencial de volatilização devem, preferencialmente, ser aplicados em solo seco (com baixa umidade). Baixos teores de água na camada superficial do solo favorecem a ligação das moléculas do herbicida à fase sólida pelo processo de sorção, reduzindo a perda do produto para a atmosfera. Em solo úmido, há maior competição entre as moléculas dos herbicidas e as moléculas de água pelos sítios de sorção. Além disso, o aumento do número de camadas de água envolvendo os colóides de solo reduz a intensidade do campo elétrico responsável pela retenção do herbicida e, conseqüentemente, reduz a sorção. Como discutido anteriormente, moléculas sorvidas são menos susceptíveis às perdas por volatilização (Procópio et al., 2003).

Em condições específicas, por exemplo, dias com baixa umidade relativa do ar e solo com disponibilidade hídrica, há movimento ascendente de água no perfil do solo, em decorrência da evaporação superficial. Nestas condições, o fluxo capilar ascendente de água pode transportar moléculas, favorecendo a passagem do produto para a atmosfera, devido

ao arraste de vapor. Esse processo ocorre em maior intensidade com herbicidas que apresentam alta solubilidade em água (Velini, 1992).

4.4. Influência da umidade do solo no comportamento de herbicidas

A água disponível no solo para o crescimento das plantas e microrganismos tem papel determinante na eficácia dos herbicidas residuais no controle de plantas daninhas e seletividade para a cultura da cana-de-açúcar. Para que os produtos aplicados ao solo sejam absorvidos pelas plantas daninhas é necessário que ocorra lixiviação do produto aplicado na superfície do solo ou da palhada até as estruturas de absorção da planta (raízes, radículas, caulículo, radícula e, raramente, pelas sementes e órgãos de propagação vegetativa). A absorção dos herbicidas pelas plantas, semelhante aos nutrientes minerais, ocorre alternativamente pelos processos de fluxo de massa, difusão ou interceptação radicular.

Além de afetar a absorção dos herbicidas pelas plantas e microrganismos, o conteúdo de água no solo também influencia diretamente o comportamento destas moléculas na interface entre os componentes do solo. A quantidade de herbicida na fase líquida do solo é diretamente proporcional ao conteúdo de água do solo. A redução da umidade do solo, caracterizando-se na prática como solo seco, diminui os espaços livres para os herbicidas na solução do solo e, nestas condições, menores quantidades do herbicida ficam biodisponíveis, devido ao aumento da sorção. Assim, em condições de solo seco, as plantas são expostas a menores quantidades de herbicida, reduzindo a absorção destes produtos pelas plantas daninhas. No entanto, em solo com bom suprimento de água, denominado na prática de solo úmido, a degradação microbiana e a sorção do herbicida também podem

ser favorecidas. Rocha (2003) estudou a biodegradação e sorção de 2,4-D e diuron em solos a 25, 50 e 75% da capacidade de campo, e concluiu que tanto a biodegradação como a sorção dos herbicidas foram maiores nos solos com maior disponibilidade de água. A água favorece a difusão dentro dos agregados do solo e os compostos têm acesso a novos sítios sortivos.

A relação entre a concentração na solução do solo, o conteúdo de água e o coeficiente de partição são descritos por:

$$C_w = \frac{Q}{m.(W_e + K_d)}$$

Em que: C_w é a concentração de herbicida na água do solo; Q é a massa (μg) total de herbicida aplicado no sistema; m é a massa (g) de solo considerado seco e W_e é o conteúdo (g g^{-1}) de água no solo, medido até o ponto de murcha permanente (-1500 kPa) e K_d é o coeficiente de sorção do produto. Na Tabela 17 pode-se observar que a concentração de herbicida na solução do solo (C_w) aumenta de forma significativa com a diminuição do conteúdo de água no solo (W_e) quando o K_d é baixo, e permanece constante quando o K_d é alto.

Quando a água disponível no solo aumenta ocorre dessorção do herbicida, voltando à solução do solo (restabelecimento do equilíbrio). No entanto, a quantidade de herbicida dessorvido é, na maioria das vezes, inferior a quantidade que foi sorvida (Hartzler, 2005). Quanto maior à temperatura, umidade e pH do solo, maior a quantidade de herbicida sorvido que sofre o processo de dessorção. O conteúdo de água no solo, no momento da aplicação do herbicida, e o período de seca também afetam a quantidade de herbicida sorvido que retorna a solução.

Tabela 17. Previsão da concentração de herbicida na solução do solo (C_w , $\mu\text{g cm}^{-3}$) em função do conteúdo de água ($\mu\text{g g}^{-1}$), da constante de equilíbrio K_d e da relação Q/m .

C_w ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para três valores de K_d e (Q/m)			
We	$KD = 0,1$ e $Q/m = 0,5$	$Kd = 1,0$ e $Q/m = 1,4$	$Kd = 10,0$ e $Q/m = 10,4$
0,01	4,55	1,39	1,04
0,10	2,50	1,27	1,03
0,20	1,67	1,17	1,02
0,40	1,00	1,00	1,00

Fonte: Christoffoleti & Dourado Neto (2001)

Regitano et al. (2002) observaram redução na mobilidade do herbicida imazaquin devido ao aumento do período de seca. O experimento foi desenvolvido, sob condições controladas, em colunas de solo. O herbicida foi aplicado no topo das colunas e foram simuladas chuvas após períodos crescentes de seca. O tempo de contato entre o pesticida e o solo influencia a extensão do processo de sorção (Rijnaarts et al, 1990; Scow & Alexander, 1992; Bosma et al., 1997), sendo a dessorção das moléculas menor com o aumento de tempo de sorção. No entanto, para o herbicida clomazone (não iônico), a umidade do solo tem pequeno efeito na sorção (Mervosh et al., 1995).

Nem sempre existe correlação entre a solubilidade do herbicida em água e a concentração do herbicida disponível na solução do solo. Geralmente, os processos sortivos controlam a concentração do herbicida na solução do solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade às plantas. A solubilidade da molécula em água determina, somente, o tempo necessário para dissolução do produto. Por exemplo, a atrazina, devido à baixa solubilidade (3 mg kg^{-1}), requer quase 100 dias para se dissolver e entrar em equilíbrio total com a água do solo. No entanto, o metribuzin, com solubilidade de 1220 mg

kg^{-1} , dissolve-se na água em algumas horas, mesmo quando o conteúdo de água do solo é baixo. Portanto, não é possível inferir, somente pela solubilidade do produto, qual é seu potencial de desorção da molécula. (Christoffoleti & Dourado Neto, 2001).

Conforme Ogg & Dowler (1988), a quantidade de água, proveniente de chuva ou irrigação, aplicada na área após pulverização do herbicida pode afetar a distribuição, movimento, persistência e eficácia do produto, assim como a tolerância da cultura ao herbicida. Se quantidades de água forem aplicadas ao solo, acima de sua capacidade de armazenamento, o herbicida pode infiltrar mais profundamente no solo através do processo conhecido como lixiviação, e eventualmente injuriando a cultura cujo mecanismo de seletividade é o posicionamento do herbicida no solo. Além disso, a eficácia do produto pode ser comprometida, visto que a maioria das plantas daninhas é proveniente de sementes localizadas na camada superficial do solo. Por outro lado, se pouca água é aplicada ao solo, o herbicida pode não ser distribuído uniformemente ou não infiltrar adequadamente no perfil do solo. A quantidade ótima de aplicação de água em um solo, para o bom funcionamento de um herbicida, depende das características do produto, textura, capacidade de armazenamento de água do solo x conteúdo armazenado de água no momento da aplicação e matéria orgânica do solo; além de aspectos ligados à cultura e às plantas daninhas.

A seletividade de herbicidas aplicados no solo para as plantas cultivadas pode ser obtida de três maneiras: (i) variações no posicionamento das raízes ou órgãos subterrâneos da planta que absorvem o herbicida em relação ao posicionamento do herbicida no solo; (ii) absorção diferencial entre as espécies; e (iii) após absorção, a seletividade pode ocorrer por translocação, metabolismo diferencial ou alteração do local de ação do herbicida nas plantas tolerantes. Desta forma, é bastante arriscada a aplicação de herbicidas com baixo

coeficiente de adsorção (K_d) em culturas que apresentam como principal forma de seletividade o primeiro tipo de seletividade (posicionamento do herbicida no perfil do solo), principalmente em área irrigada e de alta precipitação pluvial.

Na Tabela 18 são apresentados valores de algumas características físico-químicas de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. Nela podem ser observadas as diferenças entre os produtos, e as correlações entre solubilidade em água, pressão de vapor, pK_a , K_{ow} e K_{oc} médio. Por esta Tabela podem ser feitas algumas inferências sobre o comportamento de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar em solos brasileiros. Herbicidas com alta solubilidade em água, baixo K_{ow} e K_{oc} podem ser recomendados para aplicação em solo seco, como no caso dos herbicidas amicarbazone, imazapic, imazapyr e tebuthiuron. No entanto, alguns herbicidas como o metribuzin (1100 ppm), apesar de serem de alta solubilidade em água, não são recomendados para aplicação em solo seco, o que deve estar relacionado às características de sortividade e decomposição química destes produtos.

Já os herbicidas do tipo isoxaflutole (IFT) e seu derivado diketonitrilo (DKN) não apresentam solubilidade em água elevada (Tabela 18), porém tem eficácia no controle de plantas daninhas sob condições de solos secos. Este fato, provavelmente, está associado à maior estabilidade do herbicida no solo e também à maior dose do produto aplicada no período seco.

Os herbicidas de alto K_{ow} , apresentados na Tabela 18, como no caso do oxyflurofen, pendimethalin e trifluralina, estão associados à baixa solubilidade em água e, portanto, são dependentes de bom suprimento de água durante ou logo após sua aplicação. Por outro lado, os herbicidas de solubilidade média a alta são os mais recomendados para aplicação em período seco ou início e final do período seco (chamado na prática como período semi-seco), dependendo da molécula.

Comportamento de Herbicidas no Solo

Tabela 18. Parâmetros físico-químicos dos principais herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar

Herbicidas	Parâmetros físico-químicos				
	S mg L ⁻¹	P mm Hg	pKa	Log K _{ow}	K _{oc} mL g ⁻¹
2,4-D amina	600	5,5x10 ⁻⁷	2,8	2,55	20
Ametrina	200	8,4x10 ⁻⁷	4,1	2,63	30
Amicarbazone	4.600	1,3 a 3,0x10 ⁻⁶	0	1,20	25
Carfentrazone	22.000	1,2x10 ⁻⁷	-	3,36	750
Clomazone	1.100	1,4x10 ⁻⁴	NI	2,54	300
Diuron	42	6,9x10 ⁻⁸	NI	2,77	477
Flumioxazin	1,79	2,4x10 ⁻⁶	NI	2,55	-
Glyphosate	15.700	1,8x10 ⁻⁷	2,6 a 10,3	-4,10	24.000
Hexazinone	33.000	1,4x10 ⁻⁷	2,2	1,05	54
Imazapic	2.150	<1,0x10 ⁻⁷	3,9	0,16 a 0,002	0,17 - 2,99
Imazapyr	11.272	<1,0x10 ⁻⁷	1,9 e 3,6	1,30	0,11 - 1,48
Isoxaflutole (DKN)	326	-	1,1	2,50	17
Isoxaflutole (IFT)	6,2	7,5x10 ⁻⁹	4,3	2,32	134
Mesotrione	2.200	<7,5x10 ⁻⁹	3,12	-	19 – 387
Metribuzin	1.100	1,2x10 ⁻⁷	1,00	1,58	60
MSMA	1.040.000	--	4,1	<1,00	7.000
Oxyfluorfen	0,11	2,0x10 ⁻⁶	NI	4,47	100.000
Paraquat	620.000	<10 ⁻⁷	0	4,50	1.000.000
Pendimethalin	0,275	3,0x10 ⁻⁵	NI	5,18	17.200
S-metolachlor	480	1,3x10 ⁻⁵	NI	3,05	120 – 310
Sulfentrazone	490	1,0x10 ⁻⁹	6,56	1,48	10
Tebuthiuron	2.500	1,0x10 ⁻⁷	NI	2,83	80
Trifloxysulfuron	352	<0,97x10 ⁻⁸	4,76	1,40	29 – 574
Trifluralina	0,22	1,1x10 ⁻⁴	NI	5,07	7.000

NI - Valores não existentes ou não foram encontrados na literatura, ou foram encontrados valores divergentes nos diferentes trabalhos.

S = solubilidade em água; P = pressão de vapor; pKa = valor de pH onde as formas ionizadas e não ionizadas estão em concentrações equilibradas (NI – não-iônico);

LogK_{ow} = coeficiente de distribuição entre 1-octanol e água;

K_{oc} = coeficiente de partição entre a solução do solo e os constituintes coloidais, levando em consideração o carbono orgânico (dados médios da literatura).

Como a aplicação de herbicidas residuais em cana-de-açúcar pode ocorrer durante o ano todo, a pulverização desses produtos pode ser necessária tanto em solos secos como com boa disponibilidade de água. As características que permitem aos herbicidas serem aplicados em períodos secos sem perda de eficácia ou no período chuvoso sem haver lixiviação do produto para fora da região de germinação do banco de sementes devem ser criteriosamente observadas. O sucesso no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar é dependente da seleção de herbicidas adequados para cada situação.

4.5. Influência da adição de resíduos orgânicos ao solo no comportamento de herbicidas

A adição de resíduos orgânicos em áreas agrícolas é uma prática usual, sendo que na cultura da cana-de-açúcar esta adição assume grande importância; primeiro pela geração destes resíduos no processo agroindustrial de processamento da cana para fabricação de álcool e açúcar, e segundo pela alta nos preços dos fertilizantes que tem viabilizado cada vez mais a aplicação de resíduos orgânicos como a torta de filtro e a vinhaça, principalmente.

Os resíduos orgânicos adicionados nas lavouras de cana-de-açúcar podem modificar o comportamento de herbicidas no solo e, conseqüentemente, comprometer a eficácia do produto, sendo que a intensidade desta influência é dependente da quantidade e composição dos resíduos, além do grau de compostagem e mineralização. A biodegradação dos herbicidas no solo pode ser favorecida, já que os resíduos fornecem nutrientes e energia à microbiota intensificando os índices populacionais das comunidades microbianas no solo (Felsot & Dzantor, 1990).

Também, 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. Portanto, em áreas com adições periódicas de resíduos orgânicos, a eficácia sobre as plantas daninhas tende a ser reduzida, tanto pela biodegradação como pela sorção dos herbicidas, dependendo da interação da molécula com a matéria orgânica e susceptibilidade à biodegradação por microrganismos.

A contribuição relativa dos processos de sorção e biodegradação para a dissipação de herbicidas é bastante variável. Além de fatores relacionados à molécula do herbicida, aos atributos do solo e às condições climática reinantes logo após sua aplicação, a composição química do resíduo é muito importante. Materiais ricos em açúcares, proteínas, amido e celulose são facilmente decomponíveis pela microbiota heterotrófica do solo, enquanto que aqueles com elevados teores de gorduras, ligninas e ácidos graxos caracterizam materiais orgânicos recalcitrantes (Subba Rao, 1995). Quanto maior a riqueza em substâncias de difícil degradação, maior tende a ser a contribuição do resíduo para a elevação da M.O.S. e menor sua efetividade no suprimento de nutrientes e energia à microbiota. Portanto, quanto menor a degradabilidade do material orgânico maior tende a ser sua contribuição para a sorção e menor para a biodegradação.

Em áreas cultivadas com cana-de-açúcar os principais resíduos orgânicos adicionados ao solo são vinhaça, torta de filtro, bagaço, além de outros materiais como resíduos da água de lavagem da matéria prima, e a palhada residual da colheita mecanizada da cultura sem queima. Prata et al. (2000b; 2001) avaliaram o efeito da adição de 100 e 200 m³ ha⁻¹ de vinhaça, na degradação e sorção de diuron e ametrina, em dois solos de textura contrastante. Para os dois herbicidas, a adição do resíduo aumentou a degradação microbiana, porém não afetou a sorção do herbicida aos colóides do solo. A vinhaça é rica em

glicerol, substância facilmente decomponível pela microbiota heterotrófica do solo. Portanto, este resíduo não deve contribuir para o aumento da matéria orgânica humificada do solo, a qual é relacionada à sorção de herbicidas.

Gloria & Magro (1976), Ferreira (1980) e Camargo et al. (1983) observaram aumento do conteúdo de carbono orgânico (C) do solo após aplicação de vinhaça. Entretanto, quando a aplicação do resíduo foi interrompida, os teores de C decresceram rapidamente, retornando aos valores originais. O decréscimo de C observado por estes autores pode ser explicado pela intensa atividade microbiana ocorrida em função do tipo de material adicionado. A incorporação deste resíduo ao solo também contribuiu significativamente para a elevação do pH do meio e, portanto, para a maior disponibilidade dos herbicidas ionizáveis às plantas e microrganismos (Canellas, 2003). Os herbicidas ionizáveis tendem a dissociarem das partículas coloidais a medida que os valores de pH do solo aumentam, especialmente em valores acima do respectivo pKa do herbicida.

Embora a vinhaça promova o aumento quantitativo dos microrganismos heterotróficos do solo, por servir como fonte de carbono e energia, Martinez Cruz et al. (1987) observaram redução na diversidade microbiana devido à adição deste resíduo ao solo. Como a comunidade de microrganismos que utilizam os herbicidas como fonte de energia e nutrientes é variável para as diferentes moléculas de herbicidas, é possível que, para alguns herbicidas, a vinhaça tenha efeito negativo sobre as taxas de biodegradação.

Os microrganismos heterotróficos do solo podem ser classificados em degradadores primários, secundários e terciários. Essa classificação é baseada na complexidade das substâncias que o microrganismo é capaz de degradar. A comunidade microbiana que compõe os degradadores primários é bastante diversificada e atua degradando substâncias orgânicas facilmente decomponíveis. Os

degradadores terciários, por sua vez, são compostos por pequeno número de espécies, as quais degradam substâncias de difícil decomposição, como a lignina (Moreira & Siqueira, 2006). Microrganismos que degradam moléculas de herbicidas podem ser encontrados nas três categorias e, portanto, a composição química dos resíduos adicionados ao solo pode afetar a biodegradação de herbicidas.

Devido à importância das substâncias orgânicas no comportamento de herbicidas, o manejo dado à palha residual da colheita da cana-de-açúcar sem queima deve ser considerado para controle eficaz das plantas daninhas. Costa (1992) estudou o efeito da adição de palha de cana-de-açúcar na mineralização e formação de resíduo ligado de ametrina, concluindo que esta adição aumentou a mineralização e formação de resíduo ligado do herbicida. A presença de substâncias de natureza heterogênea estimula o crescimento e a diversidade da microbiota heterotrófica do solo, enquanto os teores de M.O.S. podem ser elevados devido à presença de substâncias recalcitrantes, como a lignina e as ceras (Canellas, 2003). Portanto, a eficácia de herbicidas tende a ser reduzida pela manutenção da palha no solo, podendo ser necessária a aplicação de maiores doses dos produtos.

Vale ressaltar que o comportamento dos herbicidas no solo também pode ser afetado em áreas com colheita da cana-de-açúcar com despalha através do uso do fogo. As cinzas originadas da queima e deixadas na superfície do solo apresentam alta superfície sortiva. Yang & Cheng (2003) observaram aumento na sorção dos herbicidas atrazina e diuron no solo, após adição de resíduos carbonizados de culturas. Materiais carbonizados têm elevada recalcitrância no ambiente. Portanto, o aumento da capacidade sortiva, em áreas com deposição destes resíduos, tende a ser estável.

A tendência atual dos sistemas de produção de cana-de-açúcar é de elevada utilização de resíduos orgânicos. A influência destes resíduos no comportamento dos herbicidas

residuais aplicados na cultura, quer seja na dinâmica do processo sortivo, quer seja na meia-vida de degradação biológica do produto exige cuidados em sua recomendação de aplicação. Especial atenção deve ser dada com relação doses do herbicida a ser aplicado e também a sua eficácia e efeito residual que podem ser significativamente afetados pela aplicação destes resíduos na canavicultura.

4.6. Comportamento de herbicidas aplicados em áreas com palhada

A presença da palhada sobre o solo após a colheita em sistema de produção que utilizam principalmente a colheita mecanizada sem queima da palha tem significativos efeitos sobre a dinâmica populacional das plantas daninhas, selecionando espécies de maior adaptabilidade ecológica para emergir nestas condições, quando comparado com sistemas de produção onde a palha é queimada. Apesar da presença da palha reduzir os índices de infestação na maioria das situações onde a quantidade depositada de palha na superfície é elevada (acima de 10 a 12 t ha⁻¹) existe a necessidade de aplicação de herbicidas para controle das plantas daninhas adaptadas, principalmente folhas largas anuais. Nestas condições, a aplicação de herbicidas em condições de pré-emergência está sujeita à interferência de variáveis adicionais àquelas que interferem nos herbicidas aplicados diretamente no solo: a interceptação e a retenção pela palha; tornando esta atividade ainda mais complexa.

Alguns herbicidas são mais retidos pela palha do que outros, esta diferença pode estar relacionada com a solubilidade em água, pressão de vapor ou com o coeficiente de distribuição octanol-água (K_{ow}) do herbicida aplicado; com a quantidade e origem da palha; e com a intensidade e época da

ocorrência de chuvas após a aplicação dos produtos (Fornarolli et al., 1998; Rodrigues & Almeida, 2005).

Diversos trabalhos têm demonstrado que uma chuva de 20 mm é suficiente para transportar boa parte dos produtos que estão depositados sobre a palha até a superfície do solo (Rodrigues et al., 2000; Fornarolli et al., 1998). Carvalho et al. (2006) utilizaram lâmina de 20 mm para simular a primeira chuva após a aplicação do herbicida, em experimento que avaliou influência de períodos de seca sobre a atividade do herbicida imazapic. Constataram adequado controle de plantas daninhas pelo herbicida mesmo após períodos prolongados de seca, concluindo que o imazapic é uma alternativa para aplicação em pré-emergência para manejo químico de plantas daninhas em área com palha de cana-de-açúcar.

Francisco et al. (2007) estudaram a suscetibilidade de *Ipomoea triloba* e *Euphorbia heterophylla* ao herbicida imazapic, quando aplicado em solo exposto ou coberto com palhada em quantidade proporcional a 12 t ha⁻¹. Foi utilizada uma lâmina de 10 mm, simulando a primeira chuva logo após aplicação do herbicida, observando, posteriormente, adequada eficácia em ambas as condições de cobertura do solo.

Rodrigues et al. (2000) observaram que antes da irrigação 90% do imazaquin estava retido na palha e menos de 7% manteve-se na cobertura após a administração de 20 mm de chuva. Por outro lado, evidenciando as diferenças intrínsecas às propriedades químicas dos diferentes produtos, Rodrigues (1993) observou que o herbicida clomazone mantêm-se retido em quantidades significativas à palha, mesmo quando foi irrigado 20 mm logo após sua aplicação.

Em concordância, Monquero et al. (2008b) estudaram o comportamento de clomazone + ametrina, isoxaflutole e diuron + hexazinone, comparando a eficácia dos referidos produtos quando aplicados em solo exposto com a eficácia em solo coberto com palha de cana-de-açúcar, em quantidades proporcionais a 10 e 15 t ha⁻¹. Concluíram que a eficácia do

herbicida isoxaflutole não foi afetada pela presença da palha de cana-de-açúcar sobre a superfície do solo, enquanto que a mistura dos herbicidas diuron + hexazinone teve sua eficácia reduzida e a eficácia da mistura de clomazone + ametrina foi negativamente afetada pela aplicação sobre palha.

Existem diversas variáveis capazes de influenciar a eficácia de um herbicida quando aplicado sobre a palhada, dentre estas se destacam: a interceptação pela palha, que ocorre e não pode ser negligenciada; a intensidade e quantidade de chuva após sua aplicação, que é a responsável pelo transporte do produto até o solo; a solubilidade em água do herbicida e sua tendência à sorção; a primeira chuva, que é a mais importante, pois são os 20 mm iniciais os que apresentam a máxima capacidade de transporte (Velini et al., 2003).

A cobertura morta de aveia-preta pode interceptar até 85% do atrazine (Fornarolli et al., 1998) e 90% do imazaquin aplicado (Rodrigues et al., 2000), sem a ocorrência de chuvas ou irrigações após sua aplicação. A concentração de alachlor, acetochlor e metolachlor em solo com 4.480 kg ha⁻¹ de cobertura morta foi menor que em solo com 2.240 kg ha⁻¹ da mesma cobertura, evidenciando a interceptação destes produtos pela palha (Banks & Robinson, 1986).

Comparando a atividade de imazapic e sulfentrazone quando submetidos a diferentes condições de chuva e palhada de cana-de-açúcar, Simoni et al. (2006) observaram que a presença de 20 t ha⁻¹ de palha diminuiu a atividade do sulfentrazone quando aplicado em condições de pré-emergência das plantas daninhas. Ainda, a simulação de lâmina de 10 mm não foi suficiente para promover transposição do sulfentrazone pela palha, exigindo lâmina de 20 mm. A eficácia do herbicida imazapic no controle de plantas daninhas não foi prejudicada pela palha na superfície do solo.

Com relação ao sulfentrazone, Medeiros (2001) também observou menor eficácia do produto quando aplicado sobre quantidade de palha considerada grande para as

condições de colheita da cana-de-açúcar, ou seja, acima de 15 t ha⁻¹. Por outro lado, Negrisoli et al. (2004) observaram adequada atividade do herbicida sulfentrazone aplicado sobre a palha, quando procedeu-se irrigação com lâmina de 20 mm um dia após sua aplicação.

Com relação ao herbicida amicarbazone, Cavenaghi et al. (2007) observaram que com o aumento da quantidade de palha, ocorreu diminuição na quantidade de herbicida lixiviado por uma chuva simulada de 20 mm, principalmente para quantidades de palha correspondentes a 15 e 20 t ha⁻¹. Através dos resultados obtidos por estes autores, foi possível concluir que quanto maior o intervalo de tempo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência da primeira chuva, menor foi a lixiviação total do produto, sendo que, os primeiros 20 mm de chuva simulada foram os mais importantes para lixiviação da maior parte do amicarbazone retido pela palha. Negrisoli et al. (2007) também ressaltaram que a lixiviação através da palha pode ser um processo fundamental para a apropriada absorção e eficácia do herbicida amicarbazone, sobretudo em áreas com aplicação sobre a palhada de cana-de-açúcar.

Deve-se lembrar que, em muitos casos, os herbicidas pré-emergentes são utilizados sobre a palhada com as mesmas técnicas adotadas para áreas de colheita com queima, esquecendo-se de aspectos correlacionados com o aumento dos teores de matéria orgânica não mineralizada nos solos e a possível sorção de herbicidas por esta, a interceptação da luz pela palha que pode no caso de alguns herbicidas reduzir a fotodecomposição, e a própria condição de retenção-interceptação física dos produtos (Velini & Negrisoli, 2000).

Na condição de corte de cana-de-açúcar sem queima, ganha especial atenção à correta escolha dos produtos a serem aplicados e o adequado manejo de todo o sistema visando à otimização destes compostos. Herbicidas com menor retenção à palhada, em geral, são aqueles com maior solubilidade em água e menor coeficiente de partição octanol-água.

5. Considerações Finais

Os herbicidas aplicados ao solo apresentam comportamento afetado por fatores relacionados com as propriedades físico-químicas do herbicida (solubilidade, adsorvidade à matriz coloidal, volatilidade e resistência à degradação química e biológica). Estas propriedades, quando interagem com as condições ambientais (temperatura, luz e precipitação pluvial) e edáficas (disponibilidade hídrica no solo, textura e matéria orgânica) irão determinar a disponibilidade dos herbicidas para absorção pelas plantas. Sendo assim, o conhecimento da interação destes fatores é essencial para a aplicação racional e econômica de um herbicida, atendendo aos objetivos de controle de plantas daninhas com eficácia e seletividade para a cultura, com o mínimo de impacto ambiental.

Como a aplicação de herbicidas residuais em cana-de-açúcar ocorre durante praticamente o ano todo nos sistemas de produção brasileiros, a pulverização desses produtos pode ocorrer tanto em solos secos, como em solos com boa disponibilidade de água. As características do produto que permitem sua recomendação para aplicação em período seco ou chuvoso do ano agrícola devem ser criteriosamente observadas, visando o sucesso no manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. Durante o período seco do ano os principais fatores de perdas da disponibilidade de um herbicida para as plantas são físicos, tais como volatilidade, fotodecomposição, etc., e durante o período chuvoso as perdas estão condicionadas principalmente a fatores biológicos, onde a dinâmica populacional do microrganismos no solo é responsável pela maior parte de degradação no solo.

6. Literatura Citada

- ABDELHAFID, R., HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.32, p.389-401, 2000.
- ALLEONI, L.R.F. Principais atributos dos solos relacionados à dinâmica de defensivos. In: ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B. (Coord.) SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, Piracicaba, 2002. **Anais...** Piracicaba: LSN, ESALQ/USP, 2002. p.6-22.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Atributos físicos de latossolos ácidos do norte paulista. **Scientia Agrícola**, v.51, n.2, p.321-26, 1994.
- AYENI, A.O.; MAJEK, B.A.; HAMMERSTEDT, J. Rainfall influence on imazethapyr bioactivity in New Jersey soils. **Weed Science**, v.46, p.581-586, 1998.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In: **Residue Review**. The triazine herbicides. New York: Springer Verlag, v.31, p.29-92, 1970.
- BAKER, J.L., J.M. LAFLEN, AND H.P. JOHNSON. Effect of tillage systems on runoff losses of pesticides, a rainfall simulation study. **Trans. ASAE**, v.21, p.886-892, 1978.
- BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. **Weed Science**, v.30, p.164-168, 1986.
- BELTRÃO, N.E.M.; PEREIRA, J.R. Injúrias. Diagnostique quando o herbicida prejudica o algodão. **Caderno Técnico Cultivar**, Junho, 2001. 14p.
- BLANCO, F.M.G.; VELINI, E.D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, v.23, p.693-700, 2005.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- BLANCO, H.G.; NOVO, M.C.S.; SANTOS, C.A.L.; CHIBA, S. Persistência do herbicida metribuzin em solos cultivados com soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.18, p.1073-1084, 1983.
- BLUMHORST M. R. Experimental parameters used to study pesticide degradation in soil. **Weed Technology**, v.10, pg.169-173, 1996
- BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.169-210.
- BOSMA, T.N.P.; MIDDELDORP, P.M.; SCHRAA, G.; ZEHNDER, A.J.B.. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. **Environmental Science and Technology**, v.31, p.248-252, 1997.
- BRADY N. C., WEIL R. R. **The nature and properties of soils** (13th Ed.) Prentice-Hall. 2001. 960p.
- CAMARGO, O.A. de; VALADARES, J.M.A. da S.; GERALDI, R.N. Características químicas e físicas de solo que recebeu vinhaça por longo tempo. **Boletim técnico 76**. Campinas: IAC, 1983. 30p.
- CAMPANHOLA, C. ; BROMILOW, R. H. ; LORD, K. A. ; RUEGG, E. F. Comportamento de metribuzin e trifluralina no solo e sua absorção por soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v.17, p.565-571, 1982.
- CANELLAS, L.P., VELLOSO, A.C.X., MARCIANO, C.R., RAMALHO, J.F.G.P., RUMJANEK, V.M., REZENDE, C. E., SANTOS, G.A. 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**, v.27, p. 935-944, 2003.
- CARVALHO, S.J.P.; NICOLAI, M.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F.; MEDEIROS, D.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Influência de diferentes períodos de seca sobre a eficácia do herbicida imazapic. **STAB - Açúcar Álcool e Subprodutos**, v. 24, n. 4, p. 41-43, 2006.
- CAVENAGHI, A.L. ; ROSSI, C.V.S. ; NEGRISOLI E.; COSTA, E.A.D.; VELINI, E.D.; TOLEDO,R.E.B. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, v.25, p.831-837, 2007.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in malaysian agricultural soils. **Pesticide Science**, v.50, p.53-63, 1997.
- CHEFETZ, B.; DESHMUKH, A.P.; HATCHER, P.G.; GUTHRIE, E.A. Pyrene sorption by natural organic matter. **Environmental Science and Technology**, v.34, p.2925-2930, 2000.
- CHRISTOFFOLETI, P.J.; DOURADO-NETO, D. Manejo integrado de plantas daninhas sob pivô central. In: ZAMBOLIM, L. (Ed.) **Manejo integrado - Fitossanidade: cultivo protegido, pivô central e plantio direto**. Viçosa: UFV, 2001. p.625-654.
- COSTA, M.A. **Biodegradação de ¹⁴C-ametrina em Areia Quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosferico**. 1992. 107p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 1992.
- CULLINGTON, J.E.; WALKER, A. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by soil bacterium. **Soil Biology and Biochemistry**, v.31, p.677-686, 1999.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Isolation of diuron-degrading bacteria from treated soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, p.999-1003, 2004.
- DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. v.1. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 431p.
- DICK, R.E; QUINN, J.P. Control of glyphosate uptake and metabolism in *Pseudomonas* sp. 4ASW, **FEMS Microbiology Letters**, v.134, p.177-182, 1995.
- EIJSACKERS, H. Effects of glyphosate on the soil fauna. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.) **The herbicide glyphosate**. London: British Library, 1985. 490p.
- ELLIOT, J.A.; CESSNA, A.J.; NICHLOLAICHUK, W.; TOLLEFSON, L.C. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and no-tilled soils. **Journal of Environmental Quality**, v.29, p.1650-1656, 2000.
- ENFIELD, C.G.; YATES, S.R. Organic Chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H. (Ed.) **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.271-302.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- FELSOT, A.S.; DZANTOR, E.K. Enhancing biodegradation for detoxification of herbicide waste in soil. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. (Ed.). **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Washington: ACS, 1990. p.68-81.
- FERREIRA, W.A. **Efeito da vinhaça em solos de diferentes texturas**. Piracicaba, 1980. 67p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- FERRI, M.V.W.; GOMES, J.; DICK, D.P.; SOUZA, R.F.; VIDAL, R.A. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de argissolo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, v.29, p.705-714, 2005.
- FIRMINO, L.E.; TUFFI SANTOS, L.D.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R.; TIBURCIO, R.A.S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008a.
- FIRMINO, L.E.; TUFFI SANTOS, L.D.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; QUIRINO, A.L.S. Movimento do herbicida imazapyr no perfil de solos tropicais. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.223-230, 2008b.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. **Journal of Environmental Quality**, v.25, p.25-45, 1996.
- FOLONI, L.L. Avaliação de riscos ambientais no uso de herbicidas em plantio direto. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE MANEJO E CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PLANTIO DIRETO, 1., Passo Fundo, 1998. **Resumo de Palestras**. Passo Fundo: Aldeia Norte, 1998. p.39-68.
- FORNAROLLI, D.A.; RODRIGUES, B.N.; LIMA, J.; VALÉRIO, M.A. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine. **Planta Daninha**, v.16, p.97-107, 1998.
- FRANCISCO, M.O.; SCHMIDT, D.F.; DANTAS, T.L.T.; CARVALHO, S.J.P.; MOREIRA, M.S.; NICOLAI, M.; MEDEIROS, D.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de *Ipomoea triloba* e *Euphorbia heterophylla* com o herbicida imazapic. **STAB - Açúcar Álcool e Subprodutos**, v.25, p.38-42, 2007.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- FÜHR, F.; OPHOFF, H.; BURAUDEL, P.; WANNER, U. & HAIDER, K. Modification of the definition of bound residues. In: FÜHR, F. & OPHOFF, H. (Ed.) **Bound residue in soil**. Wiley-VHC, Weinheim, Germany, 1998. p.175-176.
- GEBLER, L.; SPADOTTO, C.A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E.S. (Ed.) **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p.57-87.
- GHADIRI, H., AND ROSE, C. W. Sorbed chemical transport on overland flow: II. Enrichment ratio variation with erosion processes. **Journal of Environmental Quality** v.20, p.634-41, 1991.
- GISH, T.J.; ISENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. Impact of pesticides on shallow groundwater quality. **Trans. ASAE**, v.34, p.1745-1753, 1991.
- GISH, T.J.; SHIRMOHAMMADI, A.; VYRAVIPILLAI, R.; WIENHOLD, B.J. Herbicide leaching under tilled and no-tilled fields. **Soil Science Society of America Journal**, v.59, p.895-901, 1995.
- GLÓRIA, N.A.; MAGRO, J.A. A utilização agrícola de resíduos da usina de açúcar na Usina da Prata. In: SEMINÁRIO COPERSUCAR DA AGROINDÚSTRIA AÇUCAREIRA, 4, Águas de Lindóia, 1976. Anais. Águas de Lindóia: COPERSUCAR, 1976. p.163-180.
- GOETZ, A. J.; LAVY, T. L.; GBUR, E. E. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Science**, v. 38, p. 421-428, 1990.
- GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.R.; WALKER, R.H.; HOJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, v.34, p.788-793, 1986.
- GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; PEREIRA, A.S.; MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C. Movimento do herbicida tebuthiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.2, p.479-483, 2006.
- GUIMARÃES, G.L. Impactos ecológicos do uso de herbicidas. In: VELINI, E.D.; GOTO, R.; KIMOTO, T. (Org.). SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1., Botucatu, 1992. **Anais...** Botucatu: FCA / UNESP, 1992. p.121-141.

- HARTZLER, B. **Absorption of soil-applied herbicides**. Disponível em: <http://www.weeds.iastate.edu/>. Consultado em 2005.
- HAUSLER, M.J. **Studies of interactions of some imidazolinone herbicides with clays**. M.Sc. Oxyhydroxides, and with natural synthetic humic acids. Ph.D. Thesis Department of Chemistry, University of Birmingham, England, 1986. 228p.
- HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.B. **Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management**. 7.ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2005. 515p.
- ISENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. Effect of convencional vs. No-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. **Journal of Environmental Quality**, v.19, p.434-440, 1990.
- KANWAR, R.S.; COLIN, T.S.; KARLEN, D.L. Ridge, moldboard, chisel and no-till effects on tile water quality beneath two cropping systems. **Journal of Production Agricultural**, v.10, p.227-234, 1997.
- KARICKHOFF, S.W. Semi empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soil. **Chemosphere**, v.10, p. 833-846, 1981.
- KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constante to soil. **Chemosphere**, v.19, p.1223-1231, 1989
- KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Ed.) **Pesticide transformation products**. Fate and significance in the environment. Washington: ACS, 1991. p.108-121. (Symposium Series, 459).
- KHAN, S.U.; BEHKI, R.M. Effects of *Pseudomonas* species on the release of bound ¹⁴C residues from soil treated with [¹⁴] atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p.2090-2093, 1990.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (ed.) **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Sci. Soc. Am., Inc, 1990. 530p.
- LAVORENTI, A.; PEIXOTO, M.F.S.P.; BURAUUEL, P.; WAIS, A.; FUHR, F. Comparação entre hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio na extração e distribuição do resíduo ligado de ¹⁴C-atrazina, nas frações húmicas de dois solos. **Pesticidas Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.7, p.77-88, 1997.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solo – Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, A.S.; ALVAREZ, V.H. (Eds.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: SBCS, 2003. p.335-400.
- LEONARD, R.A. Movement of pesticides into surface waters. In: CHENG, H.H. (Ed.) **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.303-349.
- LOUX, M.M.; REESE, K.D. Effect of soil pH on absorption and persistence of imazaquin. **Weed Science**, v.40, p.490-496, 1992.
- MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil – a review of the literature. In: SHANER, D.L.; O’CONNOR, S.L. (eds.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton, FL: CRC, 1991. p.191-209.
- MARCHIORI JR., O.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JR., R.S.; INOUE, M.H.; PIVETTA, J.P.; CAVALIERI, S.D. Efeito residual de isoxaflutole após diferentes períodos de seca. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.491-499, 2005.
- MARSH, B.H.; LOYD, R.W. Soil pH effect on imazaquin persistence in soil. **Weed Technology**, v.10, p.337-340, 1996.
- MARTINEZ CRUZ, A.; ALEMÉN, I.; BACH, T.; CALERO, B.J. Effects of irrigation with sugar factory waste. II. Microflora associated to the carbon cycle. **Ciencias de la Agricultura**, v.30, p.118-127, 1987.
- MEDEIROS, D. **Efeitos da palha de cana-de-açúcar (Saccharum spp) sobre o manejo de plantas daninhas e dinâmica do banco de sementes**. 2001. 126 p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2001.
- MERVOSH, T.L., SIMS, G.K.; STOLLER, E.W.; ELLSWORTH, T.R. Clomazone sorption in soil: Incubation time, temperature, and soil moisture effects. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, p.2295-2300, 1995.
- MILANOVA, S.; GRIGOROV, P. Movement and persistence of imazaquin, oxyfluorfen, flurochloridone and terbacil in soil. **Weed Research**, v.36, p.31-36, 1996.
- MILLER, P.; WESTRA, P. **Herbicide selectivity and performance**. Crop series – production. Colorado State University Cooperative Extension. N.O.563, Nov., 1998.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- MONQUERO, P.A.; AMARAL, L.R.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v.26, n.2, p.403-409, 2008a.
- MONQUERO, P.A.; SILVA, A.C.; BINHA, D.P.; AMARAL, L.R.; SILVA, P.V.; INACIO, E.M. Mobilidade e persistência de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.411-417, 2008b.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2006. 729p.
- NEGRISOLI, E.; ROSSI, C.V.S.; VELINI, E.D.; CAVENAGHI, A.L.; COSTA, E.A.D.; TOLEDO, R.E.B. Controle de plantas daninhas pelo amicarbazone aplicado na presença de palha de cana de açúcar. **Planta Daninha**, v. 25, p. 603-611, 2007.
- NEGRISOLI, E.; VELINI, E.D.; ROSSI, C.V.S.; COSTA, A.G.F.; CORRÊA, T.M.; CAVENAGHI, A.L. Eficácia do sulfentrazone em diferentes doses associado à palha de cana-de-açúcar com ou sem chuva após a aplicação no controle de plantas daninhas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24., 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004. p.151.
- NOMURA, H.S.; HILTON, H.W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils. **Weed Research**, v.17, p.113-121, 1977
- OGG, A.G., Jr.; DOWLER, C.C. Applying herbicides through irrigation systems. In: McWORTHER, C.G.; GEBHARDT, M.R. **Methods of applying herbicides**. Champaign, IL: WSSA, 1988. p.145-164.
- OLIVEIRA Jr., R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. **Boletim informativo**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.27, n.2, p.9-12, 2002.
- OLIVEIRA JR., R.S.; MARCHIORI JR., O.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. Influência do período de restrição hídrica na atividade residual de isoxaflutole no solo. **Planta Daninha**, v. 24, n. 4, p. 733-740, 2006.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- OLIVEIRA Jr., R.S.; TORMENA, C.A. Dinâmica de herbicidas no solo e controle de plantas daninhas. In: ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B. (Coord.) SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, Piracicaba, 2002. **Anais...** Piracicaba: LSN, ESALQ/USP, 2002. p.79-96.
- OLIVEIRA, M.F.de. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA, R.S.; CONSTANTIN, J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p.315-355.
- PAULA NETO, J.F. **Influência de atributos de solos na eficiência do sulfentrazone no controle de tiririca (*Cyperus rotundus* L.)**. 1999. 80p. Monografia (Trabalho de graduação em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1999.
- PEIXOTO, M.F.S.P. **Distribuição do herbicida ¹⁴C-atrazina na matéria orgânica de seis solos e remobilização de seus resíduos ligados em ácidos fúlvicos**. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1998. 80 p. (Tese de Doutorado).
- PEIXOTO, M.F.S.P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, v.57, n.1, p.147-151, 2000.
- PFEUFFER, R. J.; RAND, G. M. South Florida ambient pesticide monitoring program. **Ecotoxicology**, v.13, n.3, p. 195-205, 2004.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis publishers, CRC Press, 2000. 313p
- PLIMMER, J.R. Dissipation of pesticides in the environment. In: SCHNOOR, J.L. (Ed.) **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p.79-90.
- PRATA, F.; CARDINALI, V.C.B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J.B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, v.60, p.175-180, 2003.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B. (Coord.) SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, Piracicaba, 2002. **Anais...** Piracicaba: LSN, ESALQ/USP, 2002. p.58-69.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, p.975-981, 2001.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, v.24, p.947-951, 2000a.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B. ; TORNISIELO, V.J. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, v.24, p.217-223, 2000b.
- PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; PIRES, F.R. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Boletim Informativo**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.27, n.2, p.13-15, 2001.
- PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa - MG, 2003. 150p.
- RAIJ, B.Van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo; Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. p.343.
- REGITANO, J.B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. In: ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B. (Coord.) **SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS**, Piracicaba, 2002. **Anais...** Piracicaba: LSN, ESALQ/USP, 2002. p.40-50.
- REGITANO, J.B.; PRATA, F. ROCHA, W.S.D.; TORNISIELO, V.L.; LAVORENTI, A. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. **Weed Research**, v.42, p.271-279, 2002.
- RIJNAARTS, H.H.M.; B. ACHMANN, A.; JUMELET, C. J.; ZEHNDER, A.J.B. effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. **Enviromenmtal Science Tecnology**, v.24, p.1349-1354, 1990.
- ROCHA, W.B.D. **Sorção de 2,4-D e diuron nos agregados organominerais de latossolos em função dos conteúdos de matéria orgânica e de água**. 2003. 75p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003..

Comportamento de Herbicidas no Solo

- RODRIGUES, B.N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, v.11, p.21-28, 1993.
- RODRIGUES, B.N. Utilização de herbicidas em plantio direto. In: FANCELLI, A.L. (Ed.) **Atualização em plantio direto**. Campinas: Fundação Cargill, 1985. p.51-85.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina, 2005. 592p.
- RODRIGUES, B.N.; LIMA, J.; YADA, I.F.U.; ULBRICH, A.V.; FORNAROLLI, D.A. Influência da cobertura morta na retenção do imazaquin em plantio direto em soja. **Planta Daninha**, v.18, p.231-239, 2000.
- ROSS, M.A.; LEMBI, C.A. **Applied weed science**. 2.ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. 452p.
- ROSSI, C.V.S.; ALVES, P.L.C.A.; MARQUES JÚNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em latossolo vermelho e em chernossolo. **Planta Daninha**, v.23, p.701-710, 2005.
- ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; BULCKE, R.; COOLS, K.; EELEN, H.; DEKKERS, T. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. **Archived of Enviromental Containation and Toxicology**, v. 39, p.60-65, 2000.
- SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A.R.; SHELTON, D.R. Effects of tillage on herbicide dissipation: a side-by-side comparason using microplots. **Soil Science**, v.163, p.883-890, 1998.
- SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Gênese: Porto Alegre, 1999. 508p.
- SCOW, K.M.; ALEXANDER, M. Effect of diffusion and sorption on the kinets of biodegradation: experimental results with synthetic aggregates. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.128-134, 1992.
- SHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens river, South Afric. **Chemosphere**, v.45, p.543-551, 2001.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- SIMONI, F.; VICTORIA FILHO, R.; SAN MARTIN, H.A.M.; SALVADOR, F.L.; ALVES, A.S.R.; BREMER NETO, H. Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, n. 4, p. 769-778, 2006.
- SOUZA, E.L.C.; FOLONI, L.L.; MANTOVANI, E.C.; TEIXEIRA FILHO, J. Comportamento do tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.157-163, 2008.
- SPADOTTO, C.A. Monitoramento e avaliação de impactos de herbicidas no ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. **Palestras**. Londrina: SBCPD/Embrapa Clima temperado, 2002. p.56-65.
- STEEN, W.C.; PARIS, D.F. & BAUGHMAN, G.L. Contaminants and sediments. In: BAKER, R.A. (ed.) **Contaminants and sediments**. Michigan: Ann Arbor Science Publications, 1980. p.477-482.
- SUBBA RAO, N.S. **Soil microorganisms and plant growth**. 3.ed. New Hampshire: Science Publishers, 1995. 334p
- TAUK-TORNISIELO, S.M. Substâncias húmicas e atividades microbianas no solo. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA, CNPDIA, 1997. p.32-37.
- TRIPLETT, G.B.; CONNER, B.J.; EDWARDS, W.M. Transport of atrazine and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. **Journal of Environmental Quality**, v.7, p.77-84, 1978.
- VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: VELINI, E.D.; GOTO, R.; KIMOTO, T. (Org.). SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS. 1., Botucatu, 1992. **Anais...** Botucatu: FCA / UNESP, 1992. p.44-64.
- VELINI, E.D.; TRINDADE, M.L.B.; CAVENAGHI, A.L.; NEGRISOLI, E. Influência da palha na ocorrência de plantas daninhas e na eficiência de herbicidas. In: FANCELLI, A.L.; DOURADO NETO, D. (Ed.) **Milho: estratégias de manejo para alta produtividade**. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2003. p.198-208.

Comportamento de Herbicidas no Solo

- VELINI, E.D; NEGRISOLI, E. Controle de plantas daninhas em cana crua. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22., 2000. Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBCPD, 2000. p. 148-164.
- VERVOORT, R.W.; DABNEY, S.M.; ROMKENS, M.J.M. Tillage and row position effects on water and solute infiltration characteristics. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1227-1234, 2001.
- VIDAL, R.A. **Ação dos herbicidas**. Porto Alegre: VIDAL, R.A., 2002. 89p.
- VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; REIS, M.R.; SANTOS, J.B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v.25, n.1, p.97-109, 2007a.
- VIVIAN, R.; QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO, P.M.; SILVA, A.A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 111-124, 2007b.
- VIVIAN, R.; REIS, M.R.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A.F.; GUIMARÃES, A.A.; SANTOS, J.B.; SILVA, A.A. Persistência de sulfentrazone em argissolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.24, p.741-750, 2006.
- WEBER, J.B. **Properties and Behavior of Pesticides in Soil**. Amer. Chem. Soc., Symposium Series, 1991. Atlanta. Georgia.
- WOLFE, N.L. Abiotic transformations of pesticide in natural waters and sediments. In: SCHNOOR, J.L. (Ed.) **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p.93-104.
- YANG, Y; SHENG, G. Enhanced pesticide sorption by containing particulate matter from crop residues burns. **Environmental Science and Technology**, v.37, p.3635-3639, 2003.

Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar

A publicação é resultado da experiência dos autores no assunto, obtida com experimentos, levantamentos bibliográficos, palestras proferidas e da interação com técnicos do setor sucroalcooleiro, especialmente com aqueles que são responsáveis pelos tratamentos culturais nas unidades de produção de cana-de-açúcar das regiões centro-sul e norte-nordeste do Brasil. Nela são tratados assuntos relativos aos atributos do solo, características físico-químicas dos herbicidas e a interação com as condições climáticas e culturais.

Pedro Jacob Christoffoleti

Formado pela ESALQ - USP em agronomia em 1981; mestre em Agronomia na área Fitotecnia pela ESALQ-USP em 1985; Ph.D. pela Colorado State University em Weed Science em 1992; Livre-docente pela ESALQ/USP em 2000. É professor Associado na Área de Biologia e Manejo de Plantas Daninhas do Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP. Dentre os mais de 50 trabalhos publicados destacam-se os ligados ao manejo de plantas daninhas em cana-de-açúcar.

Ramiro Fernando López-Ovejero

Engenheiro agrônomo pela Universidad Nacional de Rio IV (Córdoba – Argentina); mestre e doutor em Fitotecnia, na Área de Biologia e Manejo de Plantas Daninhas, pela Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP).

Apoio: (logo da BASF)