

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

**Sorção e dessorção do herbicida pendimetalina em solo e
palha de cana-de-açúcar**

Gabriella Francisco Pereira Borges de Oliveira

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

Sorção e dessorção do herbicida pendimetalina em solo e palha de cana-de-açúcar

GABRIELLA FRANCISCO PEREIRA BORGES DE OLIVEIRA

Sob a Orientação da Professora
Camila Ferreira de Pinho

e Coorientação do Professor
Valdemar Luiz Tornisielo
e da Pesquisadora
Claudia de Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

Seropédica, RJ
Dezembro de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48s Oliveira, Gabriella Francisco Pereira Borges de ,
1987-
Sorção e dessorção do herbicida pendimetalina em
solo e palha de cana-de-açúcar / Gabriella Francisco
Pereira Borges de Oliveira. - 2018.
48 f.: il.

Orientadora: Camila Ferreira de Pinho.
Coorientador: Valdemar Luiz Tornisielo.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em
Engenharia Agrícola e Ambiental, 2018.

1. Pré-emergente. 2. Óleo mineral. 3. Óleo vegetal.
4. Adjuvante. I. Pinho, Camila Ferreira de, 1986-,
orient. II. Tornisielo, Valdemar Luiz, -, coorient.
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola e
Ambiental. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E
AMBIENTAL

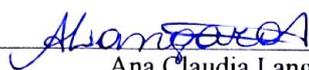
GABRIELLA FRANCISCO PEREIRA BORGES DE OLIVEIRA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, área de Concentração em Meio Ambiente.

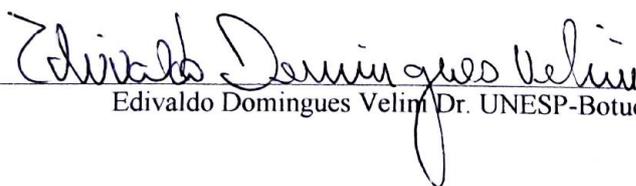
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12/12/2018



Camila Ferreira de Pinho, Dr^a. UFRRJ
(Orientadora)



Ana Claudia Langaro Dr^a. UFRRJ



Edivaldo Domingues Velim Dr. UNESP-Botucatu

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela demonstração diária de que nenhum dos seus projetos fica sem realização.

Aos meus pais, pelo amor incondicional que me incentiva, suporta e impulsiona a caminhar sempre em frente.

Ao meu marido, Leandro, por ser um grande companheiro de vida e nunca desanimar frente aos desafios.

Ao meu irmão, Gabriel, por formar comigo uma verdadeira dupla, compartilhando os sorrisos e as lágrimas.

À minha grande família, pelo aconchego e pelo carinho.

À minha orientadora, Camila Pinho, por apostar no meu potencial e por não medir esforços para me ajudar no que preciso fosse. Agradeço profundamente por todas as palavras de incentivo e por todos os conselhos e ensinamentos.

Aos meus amigos do Grupo de Pesquisa em Plantas Daninhas e Pesticida no Ambiente, pelo apoio constante e pela vibração para que tudo desse certo.

À Amanda Souza e à Jéssica Leal, por estarem comigo desde o início do mestrado, vivendo cada momento e transformando tudo em alegria e vitória.

À Ana Claudia Langaro e ao André Araujo, pela tamanha dedicação neste projeto, sempre com os ouvidos e os braços abertos nas horas difíceis.

Ao Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), pela parceria e pelo apoio. Em especial, ao Prof. Dr. Valdemar Tornisielo e ao técnico Rodrigo Pimpinato, por me auxiliarem nos experimentos realizados com grande afinco.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental (PGEAAmb) e à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), por serem minha casa nos últimos dois anos, fornecendo o melhor para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini e à Dr^a. Ana Claudia Langaro, pela disponibilidade em compor a banca para a defesa de mestrado e pela atenção dispensada a esta dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e auxílio financeiro da Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

RESUMO

OLIVEIRA, Gabriella Francisco Pereira Borges. **Sorção e dessorção do herbicida pendimetalina em solo e palha de cana-de-açúcar.** 2018. 48p Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2018.

A descontinuidade do processo de queima da palhada trouxe desafios para as práticas de manejo no cultivo de cana-de-açúcar. Apesar dos benefícios ambientais e agronômicos associados à permanência da palhada no solo, esse sistema de produção pode interferir negativamente na eficiência dos herbicidas para o controle de plantas daninhas. Isso ocorre, porque a palha de cana-de-açúcar tanto funciona como uma barreira física quanto interage com as moléculas dos herbicidas, alterando sua dinâmica no ambiente. A sorção corresponde ao principal mecanismo de retenção dos herbicidas à palhada e pode ser favorecida em função das características físico-químicas das moléculas dos herbicidas e da composição química da palhada. Esses fatores também influenciam no processo de dessorção, o qual está associado à liberação das moléculas na solução do solo. A pendimetalina é um herbicida pré-emergente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar no Brasil para controle de gramíneas e algumas plantas daninhas de folhas largas e, por suas características hidrofóbicas, possui elevada capacidade de permanecer retido aos colóides do solo e à palhada. Nesse sentido, o emprego de adjuvantes em herbicidas pré-emergentes, embora não seja uma prática comum, pode alterar sua dinâmica no ambiente, bem como auxiliar na sua eficiência agronômica. O objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção e a dessorção, em solo e em palha de cana-de-açúcar, do herbicida pendimetalina isoladamente e em mistura com adjuvante. O ensaio 1 consistiu na análise de estabilidade qualitativa e quantitativa das soluções de pendimetalina nas formulações concentrado emulsionável (EC) e suspensão de encapsulado (CS) e as respectivas misturas com óleo vegetal (Aureo[®]) a 0,1% (v/v), óleo mineral (Assist[®]) a 0,5% (v/v) e acetona a 0,1% (v/v). O ensaio 2 correspondeu ao pré-teste para determinação da proporção solo:solução e palha:solução, assim como do tempo de equilíbrio, mais adequados para o ensaio de sorção. O ensaio 3 consistiu na determinação das isotermas de sorção e dessorção. O ensaio de sorção foi realizado utilizando as soluções de pendimetalina na formulação EC isoladamente e em mistura com Aureo[®] em concentrações entre 2,5 e 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$, por serem consideradas mais estáveis nos ensaios anteriores. O solo foi empregado na proporção de 1:2 (m/v) e a palha na proporção 1:50 (m/v), permanecendo o sistema em agitação pelo período de 12 e 24 horas, respectivamente. O ensaio de dessorção foi realizado, descartando o sobrenadante e adicionando solução aquosa de CaCl_2 a 0,01 mol L^{-1} sem herbicida, permanecendo o sistema em agitação por 24 horas. A concentração de pendimetalina no sobrenadante foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os dados foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$) e foi utilizado o *software* ISOFIT para obtenção dos parâmetros das isotermas dos modelos de Freundlich e linear. O modelo linear foi o mais adequado para representação das isotermas de sorção e dessorção. O coeficiente de sorção para o solo foi igual a 18,48 mL g^{-1} para a pendimetalina na formulação EC isoladamente, enquanto os coeficientes para a palha de cana-de-açúcar foram equivalentes a 355,52 e 27,24 mL g^{-1} para a formulação EC isoladamente e para o sistema EC + Aureo[®]. Na dessorção, os valores de K_d obtidos foram superiores aos de sorção, indicando que houve retorno do herbicida para a solução. Portanto, a sorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, na formulação EC isoladamente é maior em comparação com a mistura com Aureo[®], indicando que a adição de adjuvante pode diminuir sua retenção na palhada e, conseqüentemente, aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas.

Palavras-chave: pré-emergente, óleo mineral, óleo vegetal, adjuvante.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Gabriella Francisco Pereira Borges. **Sorption and desorption of pendimethalin herbicide in soil and sugarcane straw**. 2018. 48p Dissertation (MSc in Agricultural and Environmental Engineering). Institute of Technology, Department of Engineering, Federal University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Elimination of pre-harvest burning has brought challenges for management practices in sugarcane production. Despite of environmental and agronomic benefits associated to the permanence of straw in the soil, this production system may negatively affect herbicides efficiency in weed control. It occurs because sugarcane straw may work as a physical barrier and interact with molecules of the herbicides, changing their dynamics in the environment. The sorption corresponds to the main retention mechanism of the herbicides to the straw and can be favored according to the physical-chemical characteristics of the molecules of the herbicides and the chemical composition of the straw. These factors also influence the desorption process, which is associated with the release of the molecules in the soil solution. Pendimethalin is a pre-emergent herbicide used in the cultivation of sugarcane in Brazil to control grasses and some weeds with broad leaves. Due to its hydrophobic characteristics, it has high sorption capacity in soil and straw. Although there is not a common practice, using adjuvants in pre-emergent herbicides may change their dynamics in the environment as well as improve their agronomic efficiency. The objective of this work was to evaluate sorption and desorption, in soil and sugarcane straw, of pendimethalin alone and in mixture with adjuvant. Assay 1 consisted of qualitative and quantitative stability analysis of pendimethalin solutions in emulsifiable concentrate (EC) and capsule suspension (CS) formulations and mixtures with 0.1% (v/v) of vegetable oil (Aureo[®]), 0.5% (v/v) of mineral oil (Assist[®]) and 0.1 % (v/v) of acetone. Assay 2 corresponded to the pre-test to determine soil:solution and straw: solution and equilibrium time best suited for the sorption assay. Assay 3 consisted of determining sorption and desorption isotherms. Sorption assay was performed using pendimethalin in the EC formulation alone and in mixture with Aureo[®] in concentrations between 2.5 and 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$, because these solutions were considered more stable. Soil was used in the proportion of 1: 2 (w/v) and straw in the proportion of 1:50 (w/v). Systems were in agitation for 12 and 24 hours, respectively. Desorption assay was performed by discarding the supernatant and adding aqueous solution of 0.01 mol L^{-1} CaCl_2 without herbicide. Systems were stirred for 24 hours. Concentration of pendimethalin in the supernatant was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). Data were submitted to analysis of variance ($p \leq 0.05$) and ISOFIT software were used to obtain the isotherms parameters of the Freundlich and linear models. Linear model was the most suitable for representing the sorption and desorption isotherms. Sorption coefficient for soil was 18.48 mL g^{-1} for pendimethalin in the EC formulation alone, while the coefficients for sugarcane straw were 355.52 and 27.24 mL g^{-1} for the EC formulation alone and for the EC + Aureo[®] system. In desorption experiment, the K_d values obtained were higher than the sorption values, indicating the herbicide returned to the solution. Therefore, the sorption of pendimethalin in straw for the EC formulation alone is higher when in mixture with Aureo[®], indicating the addition of adjuvant may decrease its retention in the straw and, consequently, increase the weed control efficiency.

Keywords: pre-emergent, mineral oil, vegetable oil, adjuvant.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da metodologia para determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução.....	13
Figura 2. Curva analítica para pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	17
Figura 3. Cromatogramas dos sobrenadantes resultantes da agitação do sistema composto pelo solo e pela solução aquosa de CaCl_2 isenta de herbicida (A) e com pendimetalina na concentração inicial de $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ (B); assim como dos sobrenadantes resultantes da agitação do sistema composto pela palha de cana-de-açúcar e pela solução aquosa de CaCl_2 isenta de herbicida (C) e com pendimetalina na concentração inicial de $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ (D).18	18
Figura 4. Cromatogramas das soluções aquosas de pendimetalina na formulação EC (A) e nas misturas EC + Aureo [®] (B), EC + Assist [®] (C) e EC + acetona (D).	18
Figura 5. Cromatogramas das soluções aquosas de pendimetalina na formulação CS (A) e nas misturas CS + Aureo [®] (B), CS + Assist [®] (C) e CS + acetona (D).....	19
Figura 6. Comparação entre as caldas de pendimetalina na formulação EC isoladamente e nas misturas EC + Aureo [®] (A), EC + Assist [®] (B) e EC + acetona (C) após 24 horas do início do ensaio estático. Vista frontal (D) e superior (E) das caldas de pendimetalina na formação EC isoladamente e nas misturas EC + Aureo [®] (A), EC + Assist [®] (B) e EC + acetona (C), respectivamente, após 2 horas do início do ensaio dinâmico.	21
Figura 7. Concentração de pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 em função do tempo na formulação EC isoladamente (A) e nas misturas EC + Aureo [®] (B), EC + Assist [®] (C) e EC + acetona (D), considerando os ensaios dinâmico e estático ^a	22
Figura 8. Comparação entre as caldas de pendimetalina na formulação CS isoladamente e nas misturas CS + Aureo [®] (A), CS + Assist [®] (B) e CS + acetona (C) após 24 horas do início do ensaio estático. Vista frontal (D) e superior (E) das caldas de pendimetalina na formação CS isoladamente e nas misturas CS + Aureo [®] (A), CS + Assist [®] (B) e CS + acetona (C), respectivamente, após 2 horas do início do ensaio dinâmico.	25
Figura 9. Concentração de pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 em função do tempo na formulação CS isoladamente (A) e nas misturas CS + Aureo [®] (B), CS + Assist [®] (C) e CS + acetona (D), considerando os ensaios dinâmico e estático ^a	26
Figura 10. Estimativas das curvas de cinética de sorção da pendimetalina, considerando a formulação EC isoladamente, em solo nas proporções 1:2 (A), 1:10 (B) e 1:25 (C) (m/v), considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.	28
Figura 11. Estimativas das curvas de cinética de sorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar nas proporções 1:50 (A), 1:100 (B) e 1:200 (C) (m/v), considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.	29
Figura 12. Estimativa da isoterma de sorção para a pendimetalina em solo, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.	33
Figura 13. Estimativa da isoterma de sorção para a pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente e a mistura EC + Aureo [®]	33
Figura 14. Estimativa da isoterma de dessorção para a pendimetalina em solo, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.	35
Figura 15. Estimativa da isoterma de dessorção para a pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente e a mistura EC + Aureo [®]	36

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 1. Resultados da análise físico-química do solo em área de cultivo de cana-de-açúcar em Linhares, ES ^a	10
Tabela 2. Resultados da análise química da palha de cana-de-açúcar coletada em Campinas, SP.....	10
Tabela 3. Parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 13.875:2014 e avaliados visualmente nos tempos 0, 2, 6 e 24 horas após o início do ensaio estático e 2 horas após o início do ensaio dinâmico, considerando as soluções aquosas de pendimetalina na formulação EC isoladamente e suas respectivas misturas com Aureo [®] , Assist [®] e acetona.	20
Tabela 4. Parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 13.875:2014 e avaliados visualmente nos tempos 0, 2, 6 e 24 horas após o início do ensaio estático e 2 horas após o início do ensaio dinâmico, considerando as soluções aquosas de pendimetalina na formulação CS isoladamente e suas respectivas misturas com Aureo [®] , Assist [®] e acetona.	24
Tabela 5. Parâmetros K_f , $1/n$, K_d e K_{oc} das isotermas de sorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar, segundo modelos de Freundlich e Linear, e seus respectivos critérios de seleção.....	32
Tabela 6. Parâmetros K_f , $1/n$ e K_d das isotermas de dessorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar, segundo modelos de Freundlich e Linear, e seus respectivos critérios de seleção.....	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	10
3.1 Material experimental.....	10
3.2 Ensaio 1: Estabilidade das soluções.....	11
3.2.1 Avaliação qualitativa.....	11
3.2.2 Avaliação quantitativa.....	12
3.3 Ensaio 2: Determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução.....	12
3.4 Ensaio 3: Sorção e dessorção.....	13
3.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	15
3.6 Análise estatística.....	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
4.1 Validação do método de CLAE.....	17
4.2 Ensaio 1: Estabilidade das soluções.....	19
4.2.1 Formulação EC e misturas com Aureo [®] , Assist [®] e acetona.....	19
4.2.2 Formulação CS e misturas com Aureo [®] , Assist [®] e acetona.....	22
4.3 Ensaio 2: Determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução.....	27
4.4 Ensaio 3: Sorção e dessorção.....	29
6 CONCLUSÃO.....	37
7 REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, contribuindo de forma significativa com o desenvolvimento da agroindústria na produção de açúcar e etanol e mais recentemente, na geração de energia elétrica, através do bagaço e da palha de cana-de-açúcar. Estima-se que, na próxima década, esse cultivo corresponda a segunda maior expansão em termos de área plantada no país, atrás apenas do cultivo de soja.

Nos últimos anos, as práticas de manejo no cultivo de cana-de-açúcar sofreram alterações, a fim de minimizar os impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse sentido, o processo de queima da palhada, encontra-se em descontinuidade, sendo substituído pelo sistema denominado cana crua. A permanência da palhada no solo após a colheita, em decorrência do emprego do sistema cana crua, traz diversos benefícios ambientais e agrônômicos, entre eles a melhoria da qualidade do ar nas regiões de cultivo, a redução da erosão do solo, o aumento da fertilidade do solo e a supressão de plantas daninhas.

Apesar do controle de algumas espécies de plantas daninhas mais sensíveis, a palha de cana-de-açúcar interfere negativamente na eficiência dos herbicidas, principalmente, os aplicados em pré-emergência. Nesse caso, a palhada funciona como uma barreira física, impedindo a passagem do herbicida para o solo, além de interagir com as moléculas, alterando sua dinâmica no ambiente.

Ao permanecer interceptado à palha, o herbicida torna-se mais vulnerável aos processos de sorção, volatilização, fotólise e degradação microbiana. Pode-se considerar que o mecanismo de sorção é um dos mais importantes para determinar a disponibilidade das moléculas no solo, tendo em vista principalmente, a afinidade do herbicida pelos resíduos da cultura e pelos colóides do solo. A sorção corresponde a diferentes fenômenos de retenção de moléculas à fase sólida, em geral, podendo ser descrita por isotermas que correlacionam a concentração do elemento sorvido na solução e na fase sólida. Já a dessorção corresponde à liberação das moléculas na solução, sendo considerada o processo inverso da sorção. Nesse caso, avalia-se a facilidade com que ocorre esse retorno das moléculas à solução, o que indica a reversibilidade do processo sortivo.

Visando o avanço em relação ao desempenho agrônômico dos herbicidas, o desenvolvimento de diferentes formulações vem afetando positivamente a dinâmica dos herbicidas no ambiente. As novas tecnologias podem contribuir, por exemplo, para minimizar processos de sorção, volatilização e deriva, bem como para o aumento da atividade biológica dos herbicidas, da estabilidade das caldas e da compatibilidade com outras formulações. Além disso, o uso de adjuvantes na preparação da calda dos herbicidas pós-emergentes é reconhecidamente importante no sentido de facilitar a penetração/absorção do ingrediente ativo pelas cutículas das folhas. No entanto, sua adição à calda de herbicidas pré-emergentes tem se tornado relevante para o aumento da eficiência no controle de plantas daninhas, embora ainda não seja considerada uma prática comum. Nesse caso, os adjuvantes podem promover a maior estabilidade da calda e também alterar a dinâmica dos herbicidas no ambiente.

Um dos herbicidas pré-emergentes utilizados para o cultivo de cana-de-açúcar no Brasil é a pendimetalina. A atual formulação do tipo concentrado emulsionável, comercializada sob o nome Herbadox[®], apresenta elevada afinidade pela palhada e, de forma geral, a passagem das moléculas para o solo é dificultada. A fim de otimizar esse processo, o lançamento da formulação do tipo suspensão de encapsulado está previsto para o ano de 2019. A principal característica do encapsulamento das moléculas do herbicida consiste na sua liberação gradual, contribuindo para o aumento da mobilidade na palhada e da atividade biológica do herbicida no solo.

Dentro desse contexto, estudos que permitam indicar a relação entre o tipo de palha e as moléculas dos herbicidas, considerando tanto sua formulação quanto o emprego de adjuvantes, tornam-se importantes para fornecer respostas quanto ao desempenho agrônomo e à dinâmica no ambiente dessas moléculas. Dessa forma, o presente trabalho objetivou avaliar a sorção e a desorção em solo e em palha de cana-de-açúcar, do herbicida pendimetalina em duas formulações isoladamente e em mistura com adjuvante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil é referência em produção agrícola com relevante destaque no cultivo de cana-de-açúcar, no qual é considerado o maior produtor mundial. Esse cultivo beneficia e fortalece a agroindústria do país, principalmente, no que tange a produção de açúcar e etanol, o qual corresponde a uma das melhores alternativas apresentadas para o setor de biocombustíveis. Atualmente, o cultivo de cana-de-açúcar também se encontra associado à geração de energia elétrica. Esse mercado contribui tanto para a redução de custos como para aumento da eficiência dos processos do setor (CONAB, 2018), empregando bagaço e palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para a denominada bioeletricidade (CARVALHO et al., 2016).

Dentro desse contexto, a produção nacional de cana-de-açúcar na safra de 2018/19 deve superar 620 milhões de toneladas, sendo a estimativa para São Paulo, o maior estado produtor do país, em torno de 337 milhões de toneladas (CONAB, 2018). Em termos de área plantada, a previsão para a próxima década é de que o cultivo de cana-de-açúcar alcance a segunda maior expansão do Brasil, atrás apenas do cultivo de soja, totalizando 10,7 milhões de hectares, dos quais 90% se encontram na região Centro-Sul do país (MAPA, 2017).

Nos últimos anos, ocorreram alterações no cultivo de cana-de-açúcar no Brasil decorrentes de mudanças significativas nas práticas de manejo, principalmente, em consequência da descontinuidade do processo de queima da palhada (GUERRA et al., 2015). A queima da palha de cana-de-açúcar era prática comum no sistema de colheita manual, como facilitadora do processo. No entanto, seus malefícios relacionados aos impactos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente, em termos de poluição atmosférica, tornaram imprescindíveis a adoção de medidas governamentais (AGUIAR et al., 2011). Em São Paulo, por exemplo, a lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, dispôs sobre a eliminação gradativa desse método, estabelecendo o ano de 2021 como prazo máximo para adequação de todas as áreas mecanizáveis envolvidas no cultivo de cana-de-açúcar no estado (SÃO PAULO, 2002).

Com o intuito de promover esforços para antecipação do referido prazo, a Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA), a União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo (UNICA) e associações de fornecedores assinaram em 2007 o denominado Protocolo Etanol Verde (LUCON & GOLDEMBERG, 2010), o qual foi substituído em 2017 pelo Protocolo Etanol Mais Verde, visando consolidar práticas de sustentabilidade na cadeia de produção sucroenergética paulista através de medidas como a eliminação da queima, o aproveitamento dos subprodutos da cana-de-açúcar e a adoção de boas práticas no uso de agrotóxicos (SÃO PAULO, 2018). Estima-se que, atualmente, cerca de 94% dos canaviais do centro-sul do Brasil realizem colheita mecanizada sem promover a queima da palhada, conforme sistema denominado cana verde ou cana crua (BODORNAL et al., 2018a).

O sistema cana crua influencia diretamente na quantidade de palha de cana-de-açúcar que permanece no solo anualmente, variando entre 10 e 20 toneladas de massa seca por hectare (GALDOS et al., 2009; GUERRA et al., 2015). A palha de cana-de-açúcar corresponde a um material fibroso e heterogêneo formado por resíduos da parte aérea das plantas ainda verdes e folhas secas (FRANCO et al., 2013), caracterizada por sua baixa taxa de decomposição, devido à alta relação C/N equivalente a 100:1 (MENANDRO et al., 2017). Sua formação corresponde basicamente a celulose, hemicelulose e lignina, na proporção aproximada de 40, 30 e 25%, respectivamente, sendo esses compostos de elevada recalcitrância e complexidade estrutural (SANTOS et al., 2012).

Essa condição de permanência da palhada no solo em decorrência da estratégia de manejo do sistema cana crua traz diversos benefícios tanto no âmbito ambiental quanto agronômico (BODORNAL et al., 2018b), como melhoria da qualidade do ar nas regiões de cultivo (DUARTE et al., 2013), redução da erosão do solo (PROSDOCIMI et al., 2016),

aumento da fertilidade do solo (LEAL et al., 2013), considerando, principalmente, o aumento do teor de carbono orgânico no solo (CERRI et al., 2011) e a ciclagem de nutrientes, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre (FORTES et al., 2012), além da supressão de plantas daninhas (HASSUANI et al., 2005; MONQUERO et al., 2008; FERREIRA et al., 2010; MARTINS et al., 2016).

Por plantas daninhas entende-se que essas interferem nas áreas de cultivo através da competição com a cultura de interesse por água, luz e nutrientes, também podendo hospedar pragas e doenças, dificultar a colheita (SILVA & MONQUERO, 2013) e produzir substâncias alelopáticas que causam danos à cultura (CHRISTOFFOLETI et al., 2006). A presença de palha de cana-de-açúcar no solo também pode influenciar na dormência, germinação e mortalidade de sementes de plantas daninhas, interferindo na composição das espécies nas áreas de cultivo (CORREIA & DURIGAN, 2004). Destaca-se ainda que as plantas daninhas respondem diferentemente em termos de controle de acordo com a quantidade de palhada remanescente no solo (CARVALHO et al., 2016) e a uniformidade de distribuição da palhada no solo (HASSUANI et al., 2005). Algumas espécies de plantas daninhas mais comuns no cultivo de cana-de-açúcar são mais sensíveis à presença da palhada no solo, sendo controladas com maior facilidade, como *Digitaria horizontalis*, *Urochloa plantaginea*, *Urochloa decumbens*, *Panicum maximum* (SILVA et al., 2003) e *Sida spinosa* (CORREIA & DURIGAN, 2004). No entanto, a quantidade de palha que permanece no solo não é suficiente para suprimir a germinação de outras espécies como *Bidens pilosa*, *Euphorbia heterophylla* e *Ipomoea grandifolia*, que não são afetadas pela presença da palhada no solo mesmo em quantidade superior a 15 t ha⁻¹ (MARTINS et al., 1999). Além disso, o microclima induzido pela palhada no solo pode estimular a germinação e o crescimento de algumas espécies, como *Ipomoea* spp. e *Merremia* spp. (CORREIA & KRONKA, 2010), comumente encontradas em áreas de cana crua.

De forma geral, a aplicação de herbicidas é considerada o método mais empregado para o controle de plantas daninhas em comparação aos demais, como o mecânico, o físico e o cultural (BUENO et al., 2013), aliando eficiência, rapidez e menor custo, desde que a seleção dos herbicidas ocorra adequadamente (CHHOKAR et al., 2012). Herbicidas são substâncias químicas que apresentam mecanismos de ação específicos, pelos quais se iniciam os efeitos fitotóxicos nas plantas daninhas, levando à sua morte nas áreas desejadas (ZIMDAHL, 2018). Especificamente na cultura de cana-de-açúcar, considerada de ciclo longo, o manejo de plantas daninhas e a aplicação de herbicidas são imprescindíveis praticamente durante todo o ano (AZANIA et al., 2006). Existem diversos herbicidas registrados para a cultura de cana-de-açúcar, apresentando diferentes mecanismos de ação (FREITAS et al., 2004), os quais podem ser aplicados em pré ou pós-emergência da planta daninha e em pré-plantio incorporado (FILHO & CHRISTOFFOLETI, 2004). Entre eles encontram-se os mimetizadores de auxinas (2,4-D e dicamba), os inibidores da fotossíntese (atrazina e metribuzim), os inibidores de mitose e crescimento inicial (trifluralina e pendimetalina), os inibidores da síntese de aminoácidos (glifosato, imazapir e imazapique), os inibidores da biossíntese de pigmentos (isoxaflutole e clomazone), os inibidores da PROTOX (sulfentrazone e oxifluorfem) e os inibidores da respiração (MSMA) (FILHO & CHRISTOFFOLETI, 2004).

A palha de cana-de-açúcar que permanece no solo após a colheita pode tanto trazer benefícios em relação ao manejo de algumas plantas daninhas mais sensíveis, como interferir negativamente na eficiência dos herbicidas (MATOS et al., 2016). No sistema cana crua, a palha pode funcionar como uma barreira física, prejudicando a passagem dos herbicidas para o solo (CARBONARI et al., 2016; MATOS et al., 2016) e também pode interagir com as moléculas dos herbicidas, alterando sua dinâmica no ambiente (MATOS et al., 2016). Nesse sentido, as práticas de manejo (ALLETO et al., 2010), associadas a outros fatores, como as características do solo, as condições climáticas e as propriedades físico-químicas dos herbicidas, interferem diretamente na dinâmica desses no solo (CURRAN, 2016). Ao serem

aplicados no ambiente, os herbicidas tornam-se sujeitos à ocorrência de diferentes processos de origem física, química e biológica, como sorção/dessorção, degradação química e biológica, escoamento superficial, lixiviação, fotólise, absorção pelas plantas e volatilização (VRYZAS, 2018).

Em linhas gerais, a eficiência dos herbicidas aplicados em áreas onde ocorre a manutenção da cobertura na superfície do solo depende da transposição do produto pela palhada através da ação da água da chuva (MACIEL & VELINI, 2005; GIORI et al., 2014); processo que é fortemente influenciado pela solubilidade do herbicida (SILVA & MONQUERO, 2013), assim como pela quantidade de palhada no solo (ARALDI et al., 2015) e pelo intervalo entre a aplicação e a ocorrência de chuva (MATOS et al., 2016).

Essa transposição é de suma importância devido à necessidade de se sobrepor aos processos de interceptação e retenção das moléculas dos herbicidas pela palhada (ALLETO et al., 2010), que levam à redução da quantidade de herbicida que efetivamente alcança o solo (CHAUHAN et al., 2012). Estima-se que os resíduos da cultura sejam responsáveis por interceptar de 15 a 80% dos herbicidas aplicados, dependendo da molécula e do sistema de produção utilizado (BANKS & ROBINSON, 1982, 1984; BUHLER, 1995; SORENSON et al., 1991; SADEGHI et al., 1998; STREIT et al., 2003; CHAUHAN et al., 2006).

A fração de herbicida interceptada na superfície da palhada torna-se mais vulnerável à sorção/retenção, bem como a perdas devido à volatilização, fotólise (CHAUHAN et al., 2006) e degradação microbiana (LOCKE & BRYSON, 1997). Entre esses fenômenos, a sorção de herbicidas na palhada pode ser considerada um mecanismo significativo de retardamento da mobilidade dos produtos e alteração da sua disponibilidade (DAO, 1991) tendo em vista a elevada afinidade entre os herbicidas e os resíduos da cultura (SELIM & NAQUIN, 2011). A capacidade de sorção de determinado herbicida pela palhada depende das características físico-químicas dos herbicidas (CARBONARI et al., 2016) e da composição química da palhada (ALLETO et al., 2012).

Com relação às características físico-químicas dos herbicidas, pode-se afirmar que quanto mais apolar forem as moléculas menor sua afinidade pela água e, conseqüentemente, menor sua solubilidade (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Além da solubilidade, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) também contribui para compreensão das características hidrofóbicas das moléculas, indicando a relação entre a quantidade relativa de herbicida que se dissolve em octanol (solvente orgânico apolar) e a quantidade que se dissolve em água (solvente polar) (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Herbicidas que apresentam essas características possuem maior capacidade de permanecer retidos nas estruturas da parede celular dos resíduos das plantas (RODRIGUES et al., 1993) e os coeficientes de sorção podem ser considerados relativamente altos em relação à palha (KOGAN & PÉREZ, 2003).

Já em termos de composição da palhada, a qual pode variar tanto pela origem quanto pelo estágio de decomposição (ALLETO et al., 2012), o processo de sorção pode ser influenciado de formas contrastantes, tanto no sentido de favorecê-lo quanto reduzi-lo (SELIM et al., 2011). A sorção da atrazina pela palha de milho fresca, por exemplo, é favorecida em comparação à palha de milho decomposta (SIGUA et al., 1993). Além disso, a capacidade de sorção desse mesmo herbicida pela palha de cana-de-açúcar não é influenciada pela decomposição do resíduo (SELIM et al., 2012). Em contrapartida, a capacidade de sorção de moléculas como epoxiconazol e S-metolaclopro foi significativamente maior após a decomposição da palha de milho (ASLAM et al., 2013), sendo o mesmo observado para o herbicida metribuzim em relação à palha de trigo em decomposição (DAO, 1991).

A decomposição da palhada depositada no solo leva ao declínio da concentração de celulose e ao enriquecimento do teor de lignina (DAO, 1991; ASLAM et al., 2013), importante precursora das substâncias húmicas no solo (BALDOTTO et al., 2010). Estudos em área de cultivo com a permanência de 14 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar após a colheita

demonstraram que o armazenamento anual de carbono foi de aproximadamente 364 kg ha⁻¹, o que representou incremento de 60% do teor de carbono orgânico derivado da palhada (SOUSA JUNIOR et al., 2018). Isso significa que os resíduos da cultura que permanecem na camada superior do solo correspondem à principal fonte de entrada de carbono no solo (CARVALHO et al., 2017) e levam ao maior acúmulo de matéria orgânica associada às frações minerais do solo, enfatizando a importância das interações organominerais como mecanismo de estabilização (PINHEIRO et al., 2015).

Por estabilização, considera-se a diminuição do potencial de perda de matéria orgânica do solo pelos processos de respiração, erosão ou lixiviação (SOLLINS et al., 1996), o que se deve à preservação das estruturas orgânicas mais recalcitrantes da matéria orgânica fresca, como a lignina (SENESI et al., 2016). Assim que a matéria orgânica fresca chega ao solo, inicia-se a sua decomposição pela ação dos microrganismos, que formam biofilmes e sintetizam seu complexo enzimático para iniciarem a decomposição do novo substrato (BALDOTTO & BALDOTTO, 2014). O carbono orgânico do solo é proveniente dessa decomposição microbiana e da estabilização de parte da biomassa (CALDEIRA-PIRES et al., 2018), podendo sua composição variar de acordo com o tipo de cultura, as práticas de manejo (FERCHAUD et al., 2016), as condições climáticas (CARVALHO et al., 2017) e a textura do solo (BRANDANI et al., 2014; CARVALHO et al., 2017). Dessa forma, a composição da palhada possui impacto direto na qualidade do solo. A constante entrada de matéria orgânica fresca no solo está fortemente associada não somente ao aumento do teor de carbono orgânico no solo, mas ao seu grau de humificação/estabilização (BORDONAL et al., 2017).

O aumento do teor de carbono orgânico no solo devido à decomposição da palha (CERRI et al., 2011; THORBURN et al., 2012) também influencia a dinâmica dos herbicidas no solo (GIORI et al., 2014). Isso porque esse aumento, aliado à hidrofobicidade de determinadas moléculas, favorece a sorção dos herbicidas no solo (LIU et al., 2010), o que, em última instância, diminui a efetividade do controle de plantas daninhas, devido à menor disponibilidade das moléculas na solução do solo (GIORI et al., 2014). Dessa forma, é possível afirmar que a mobilidade e a persistência dos herbicidas no solo são controladas pela sua respectiva capacidade de sorção aos colóides do solo (VRYZAS, 2018).

A matéria orgânica do solo, devido à sua elevada área superficial específica e aos seus grupos funcionais (DICK et al., 2010), é capaz de interagir com as moléculas dos herbicidas através de diferentes mecanismos, como: ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas e de transferência de carga, sendo possível a atuação desses mecanismos em concomitância para sorção de uma mesma molécula (SHENG et al., 2001). Enfatiza-se que a matéria orgânica do solo é o principal componente do solo que determina a capacidade de sorção de compostos não-iônicos apolares, sendo as interações hidrofóbicas o mecanismo mais importante; em contrapartida, os compostos polares e ionizáveis tendem a interagir predominantemente com a fração inorgânica do solo, sendo influenciados pelo pH do solo (SARMAH et al., 2004).

Mais especificamente, o termo sorção encontra-se relacionado aos fenômenos de adsorção, absorção e precipitação, os quais podem ocorrer em concomitância (SILVA et al., 2013). O fenômeno pode ser descrito através de isotermas que correlacionam a concentração do elemento sorvido na solução e na fase sólida (PASSOS et al., 2013). Através das isotermas de sorção, pode-se determinar a capacidade de sorção de um sorvente específico, bem como compreender os mecanismos de interação envolvidos (BRADL, 2004). Para isso, diversos modelos matemáticos podem ser utilizados, devendo-se escolher o mais adequado para cada situação (MATTOS et al., 2016).

As isotermas podem ser classificadas como do tipo S (*sheprical*), L (Langmuir), H (*high affinity*) e C (*constant partition*). Quando o coeficiente angular da reta corresponder à unidade, as isotermas são consideradas do tipo C, ou seja, lineares. Nesse sentido, quando o coeficiente

angular da reta for maior ou menor que 1, as isotermas são classificadas como do tipo S ou L, respectivamente, sendo o tipo H considerado uma particularidade da curva do tipo L para os casos em que a superfície do sorvente possui alta afinidade pelo sorbato (FALONE & VIEIRA, 2004).

De forma geral, as equações matemáticas relativas às isotermas de sorção fornecem uma constante (K) relacionada com a afinidade do sorvente pelo sorbato (KAUR et al., 2017). Para avaliação da intensidade de sorção dos herbicidas, os coeficientes de partição (K_d) e de Freundlich (K_f) são os parâmetros mais utilizados, sendo obtidos pelos modelos linear e de Freundlich, respectivamente (SELIM et al., 2011). Considerando-se o papel fundamental da matéria orgânica nesse processo, o índice K_{OC} , obtido através da normalização do K_d , é utilizado a fim de verificar especificamente a capacidade de sorção dessa fração do solo (OLIVEIRA JR. et al., 2001). Inversamente ao processo de sorção, a dessorção corresponde à liberação da molécula sorvida na solução do solo (SILVA et al., 2013). A facilidade com que ocorre o retorno das moléculas para a solução do solo reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, podendo ser considerado completamente ou parcialmente reversível (OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009).

Em última análise, os processos de sorção/dessorção exercem papel preponderante para determinar tanto o destino dos herbicidas no ambiente como o seu desempenho agrônômico (FRANCISCO et al., 2017). Em termos de desempenho agrônômico, entende-se que, para determinado herbicida ser considerado eficaz, ele deve: controlar as plantas daninhas empregando-se doses minimamente razoáveis, permanecer na área onde foi inicialmente aplicado, persistir no solo durante toda a fase de germinação e crescimento das plantas daninhas e não trazer danos à cultura em sucessão (KUMAR & CHINNAMUTHU, 2014).

Nesse sentido, visando o aumento da eficácia e da segurança dos herbicidas, o desenvolvimento de diferentes formulações tem se apresentado de forma mais relevante nos últimos anos (SOPEÑA et al., 2009). A substituição das formulações a base de petróleo, denominadas “tecnologias convencionais”, por formulações a base de água, as quais utilizam menos solventes orgânicos, agregam valor e ampliam o ciclo de vida do ingrediente ativo (KNOWELS, 2009). É plausível afirmar que o desempenho satisfatório de determinado ingrediente ativo depende diretamente do correto desenvolvimento da sua formulação (KNOWELS, 2007). Um herbicida pode ter excelente atividade biológica e ser produzido com segurança a um custo razoável, mas não ser comercializado, caso não possa ser formulado de forma a reter e/ou aumentar sua atividade biológica pelo tempo necessário para o controle das plantas daninhas (ZIMDAHL, 2018).

Os principais objetivos das formulações dos herbicidas visam, além de aumentar a atividade biológica do herbicida, tornar a solução mais estável e compatível com outras formulações, garantir a segurança do produto, facilitar sua aplicação e minimizar efeitos ambientais adversos (TSUJI, 2001; MULQUEEN, 2003). A formulação comercial de um herbicida consiste na mistura entre um ou mais ingredientes ativos e diferentes tipos de adjuvantes, denominados ingredientes inertes, os quais podem ser: surfactantes, estabilizantes, solventes, emulsificantes, antiespumante, anticongelante, tamponantes, entre outros (GUPTA et al., 2002; ZIMDAHL, 2018).

Os adjuvantes também podem ser utilizados na ocasião do preparo da calda dos herbicidas. De forma geral, a principal função dos adjuvantes recomendados para os herbicidas pós-emergentes está relacionada a facilitar a penetração/absorção do ingrediente ativo pelas cutículas das folhas (ZIMDAHL, 2018). Em herbicidas pré-emergentes, a adição de adjuvantes à calda pode levar ao aumento da sua eficiência no controle de plantas daninhas (KOČÁREK et al., 2018), embora esta não seja uma prática comum. Estudos demonstraram, por exemplo, que a eficiência do herbicida flurocloridona foi significativamente maior para o controle de *Fallopia convolvulus* com a adição de adjuvante a base de silicone, representando um

incremento acima de 20% (ANDR et al., 2017) O mesmo ocorreu para o herbicida oxifluorfem no controle *Chenopodium album* com o uso de adjuvante tanto a base de silicone como de óleo parafínico (aumento de controle de 43 e 53%, respectivamente) (ANDR et al., 2017).

Além disso, os efeitos dos adjuvantes adicionados em herbicidas pré-emergentes podem influenciar sua dinâmica no ambiente, principalmente, quanto à dispersão do ingrediente ativo na superfície do solo, à sorção do ingrediente ativo no solo e aos seus respectivos graus de volatilização e fotodegradação (LOCKE et al., 2002). Estudos em condições laboratoriais com os herbicidas pendimetalina e dimetenamida indicaram que a sorção do herbicida pendimetalina no solo aumentou consideravelmente com a adição de adjuvante a base de óleo parafínico, enquanto a sorção do herbicida dimetenamida foi apenas ligeiramente influenciada pela adição do mesmo adjuvante (KOČÁREK et al., 2018). Destaca-se que, nesse caso, o efeito do adjuvante pode ter variado não somente por se utilizarem ingredientes ativos diferentes, mas também formulações distintas.

Existem diversas formulações de herbicidas disponíveis para comercialização, incluindo diferentes tipos para um mesmo ingrediente ativo. Entre as formulações mais consolidadas no mercado de agrotóxicos, destaca-se a denominada concentrado emulsionável, a qual é preferencialmente desenvolvida para ingredientes ativos (líquidos ou sólidos) com ponto de fusão considerado baixo e/ou baixa solubilidade em água (SOPENA et al., 2009). Esse tipo de formulação é preparado através da diluição do ingrediente ativo em determinado solvente orgânico, gerando uma solução concentrada, na qual são adicionados adjuvantes adequados, como estabilizadores e emulsificantes, a fim de permitir posteriormente a mistura em água (BERTÉ et al., 2015).

Com novos desafios agrônômicos e ambientais, o desenvolvimento de formulações de liberação controlada foi impulsionado através do emprego de tecnologias que permitissem o encapsulamento do ingrediente ativo (OLIVEIRA et al., 2015; KAUSHIK et al., 2013). A formulação denominada suspensão de encapsulado consiste no microencapsulamento do ingrediente ativo, geralmente, com um polímero (ZIMDAHL, 2018). Essa tecnologia permite a liberação gradual do herbicida no ambiente (PETOSA et al., 2017), resultando em maior atividade residual para o controle de plantas daninhas, protegendo o ingrediente ativo da rápida degradação e da deriva/volatilização (SHANG et al., 2012; UNDABEYTIA et al., 2012) e diminuindo o impacto ambiental (KAH & HOFMANN, 2014; OLIVEIRA et al., 2015).

No Brasil, a pendimetalina é um herbicida desenvolvido pela BASF S/A na formulação concentrado emulsionável com nome comercial Herbadox® (BASF, 2018). A formulação suspensão de encapsulado para o herbicida pendimetalina ainda não foi lançada no país, no entanto, sua comercialização está prevista para o ano de 2019. Nos Estados Unidos e alguns países da Europa e da África, essa formulação já se encontra disponível sob os nomes comerciais Prowl® H₂O e Stomp® Aqua (BASF, 2018). A pendimetalina ([N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina]) é um herbicida seletivo pertencente à classe das dinitroanilinas (SENSEMAN, 2007), aplicado em pré-emergência para o controle de gramíneas anuais e algumas plantas daninhas de folhas largas em diversas culturas, como: cana-de-açúcar, arroz, amendoim, alho, batata, cebola, feijão, entre outras (RAMASAHAYAM, 2014; AGROFIT, 2018). Seu mecanismo de ação está associado à inibição da polimerização da tubulina. Isso significa que a pendimetalina se liga aos microtúbulos no lugar da tubulina, principal proteína que compõe os microtúbulos, impedindo a divisão celular, o alongamento celular e, conseqüentemente, o crescimento da planta (DUKE, 1990; TANDON, 2016).

Quanto às características físico-químicas da molécula, a pendimetalina é um composto apolar não-iônico e apresenta baixíssima solubilidade em água, na ordem de $2,75 \times 10^{-4}$ g L⁻¹ a 25°C (SENSEMAN, 2007). A pendimetalina é consideravelmente mais solúvel em solventes orgânicos, como acetona e tolueno, com solubilidade igual a 161 e 128 g L⁻¹ a 25°C, respectivamente (SENSEMAN, 2007); o que corrobora com seu alto valor de K_{ow}, sendo esse

acima de 150.000 (RAMASAHAYAM, 2014). Além disso, pode ser considerada moderadamente volátil, com pressão de vapor equivalente a $1,25 \times 10^{-3}$ Pa a 25°C (SENSEMAN, 2007) e sensível à degradação microbiana e fotólise (SONDHIA, 2012).

A otimização do herbicida pendimetalina, tanto em termos de formulação quanto em termos de adição de adjuvante na calda, pode impulsionar sua aplicação no cultivo de cana-de-açúcar. Em linhas gerais, o grande entrave do emprego do herbicida pendimetalina nesse cultivo encontra-se relacionado ao desempenho da formulação concentrado emulsionável, apresentando alta afinidade pela palhada e impedindo a passagem das moléculas para o solo. Nesse caso, a formulação suspensão de encapsulado apresenta-se como uma alternativa à formulação concentrado emulsionável, no sentido de contribuir com o aumento da mobilidade das moléculas (DERR et al., 2015), bem como com o prolongamento da atividade biológica do herbicida no solo (HATZINIKOLAOU et al., 2004) devido à sua liberação gradual.

Dessa forma, considera-se imprescindível o desenvolvimento de estudos que possam avaliar a dinâmica do herbicida pendimetalina no ambiente, em suas diferentes formulações e em misturas com adjuvantes, no sentido de facilitar a transposição pela palha de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, promover o aumento da eficiência no controle de plantas daninhas. Além disso, as pesquisas podem contribuir para consolidação do uso de adjuvantes no preparo de calda de herbicidas pré-emergentes, tendo em vista a melhora no desempenho agrônômico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram conduzidos três ensaios na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada em Seropédica, RJ e no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), localizado em Piracicaba, SP. Em todos eles, o delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado. O Ensaio 1 correspondeu à análise da estabilidade das soluções com o objetivo de identificar as soluções mais estáveis ao longo do tempo para execução dos ensaios subsequentes de sorção. O Ensaio 2 consistiu em determinar as condições adequadas de proporção e tempo de equilíbrio a serem adotadas no ensaio de sorção, também denominado pré-teste. No Ensaio 3, foram conduzidas as análises de sorção e dessorção, sendo divididas em dois experimentos, um para o solo e outro para a palha de cana-de-açúcar.

3.1 Material experimental

O solo utilizado nos experimentos foi coletado em área destinada ao cultivo de cana-de-açúcar na região de Linhares, ES. As amostras foram removidas da camada superficial do solo (0 – 5 cm), sendo secas e classificadas em peneira granulométrica com 2 mm de abertura. A análise físico-química das amostras de solo (Tabela 1) foi conduzida conforme procedimento descrito no Manual de Métodos de Análises de Solos (EMBRAPA, 1997).

Tabela 1. Resultados da análise físico-química do solo em área de cultivo de cana-de-açúcar em Linhares, ES^a.

----- Granulometria (g kg ⁻¹ TFSA ^b) -----										
Areia		Silte				Argila				
910		14				75				
Densidade (Mg m ⁻³)	pH (H ₂ O)	----- Complexo sortido (cmol _c kg ⁻¹) -----								COT ^e (g kg ⁻¹)
		Ca	Mg	K	Na	SB ^c	Al	H+Al	CTC ^d	
1,56	5,78	1,1	0,6	0,02	0,00	1,72	0,00	1,30	4,53	7,46

^a Fonte: LOPES, 2018.

^b TFSA: terra seca fina ao ar.

^c SB: soma de bases (SB= Ca + Mg + K + Na).

^d CTC = (SB + H+Al).

^e COT: carbono orgânico total.

A palha de cana-de-açúcar foi coletada na região de Campinas, SP, sendo as amostras analisadas quimicamente (Tabela 2), conforme procedimento descrito no Método de Abertura EPA 3050 (USEPA, 1998). Para condução dos experimentos, as amostras de palha de cana-de-açúcar foram previamente trituradas.

Tabela 2. Resultados da análise química da palha de cana-de-açúcar coletada em Campinas, SP.

Fe	Cu	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	P	C	N	C:N	MO ^a
----- mg kg ⁻¹ -----					----- g kg ⁻¹ -----							
395	25,7	113,3	147,2	345	2,5	3,6	7,8	22,1	480	4,8	100,8	827,5

^a MO: matéria orgânica.

As soluções de pendimetalina utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir da diluição dos produtos formulados Herbadox[®] e Prowl[®] H₂O, fornecidos pela BASF S/A, em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. O Herbadox[®] corresponde à formulação concentrado emulsionável (EC) com 400 g L⁻¹ de pendimetalina, enquanto o Prowl[®] H₂O possui 455 g L⁻¹ do ingrediente ativo na formulação suspensão de encapsulado (CS). Os adjuvantes adicionados às soluções de pendimetalina foram Aureo[®] (éster metílico de óleo de soja) na proporção de 0,1% (v/v) e Assist[®] (óleo mineral) na proporção de 0,5% (v/v), além de acetona PA na proporção de 0,1% (v/v).

No Ensaio 1, foram empregados os sistemas: EC + Aureo[®]; EC + Assist[®], EC + acetona, CS + Aureo[®]; CS + Assist[®] e CS + acetona, além das formulações EC e CS isoladamente. A partir da seleção das soluções mais estáveis, no Ensaio 2, foi utilizada apenas a solução da formulação EC isoladamente para realização do pré-teste e, no Ensaio 3, foram empregadas as soluções equivalentes a formulação EC isoladamente e ao sistema EC + Aureo[®].

As soluções com as formulações EC e CS, bem como os sistemas supracitados, foram testadas por CLAE a fim de verificar a seletividade do método também quanto a possíveis interferências e alterações no tempo de retenção para quantificação da pendimetalina advindas dos componentes das formulações e dos adjuvantes.

3.2 Ensaio 1: Estabilidade das soluções

As soluções foram avaliadas qualitativa e quantitativamente quanto à estabilidade das duas formulações do herbicida pendimetalina, empregando-as isoladamente e em mistura com os adjuvantes. Os resultados foram utilizados como premissa para o desenvolvimento dos estudos subsequentes, optando-se pelas condições mais estáveis ao longo do tempo.

3.2.1 Avaliação qualitativa

A avaliação qualitativa para verificação da estabilidade das soluções foi desenvolvida conforme metodologia descrita pela ABNT NBR 13875: 2014, Agrotóxicos e afins – Avaliação de compatibilidade físico-química. Para isso, foram preparados os sistemas EC + Aureo[®]; EC + Assist[®], EC + acetona, CS + Aureo[®]; CS + Assist[®] e CS + acetona, bem como as soluções com as formulações EC e CS isoladamente, em volume de 250 mL cada. Utilizou-se a dose máxima recomendada para o herbicida pendimetalina no cultivo de cana-de-açúcar, sendo equivalente a 5,0 e 5,5 L p.c. ha⁻¹ para as formulações EC e CS, respectivamente. A temperatura ambiente durante a execução dos ensaios foi de 25°C e a água destilada utilizada para preparação das soluções possuía pH neutro.

O procedimento foi conduzido segundo as técnicas estática e dinâmica, avaliando-se visualmente as caldas quanto à presença ou ausência dos seguintes parâmetros: homogeneidade, floculação, sedimentação, separação de fases, formação de grumos, separação de óleo, formação de cristais, creme e espuma.

Na técnica estática, as avaliações foram realizadas imediatamente após o preparo da calda, após 2, 6 e 24 horas em repouso. Nesse caso, após cada período de repouso, também foi avaliada a capacidade de redispersão da calda, mediante agitação manual, invertendo os recipientes 10 vezes para homogeneizar a calda e posteriormente permanecendo em repouso durante 10 minutos. Já na técnica dinâmica, as avaliações ocorreram após o período de 2 horas sob agitação em mesa agitadora (tipo orbital, modelo Tecnal TE 140) a 100 rpm, seguido de 10 minutos em repouso.

Ao final dos ensaios, as caldas foram classificadas segundo os critérios estabelecidos no item “6 – Resultados” da ABNT NBR 13875:2004, os quais são: compatível/homogêneo

(homogêneo em todos os prazos de avaliação), compatível sob agitação (homogêneo sob agitação) e incompatível/ heterogêneo (heterogêneo em qualquer avaliação).

3.2.2 Avaliação quantitativa

A análise quantitativa de estabilidade de soluções foi dividida, para cada formulação da pendimetalina, em experimento estático e dinâmico, com esquema fatorial equivalente a 4 x 5, onde o fator A correspondeu ao tipo de adjuvante (sem adjuvante, óleo vegetal, óleo mineral e acetona) e o fator B ao tempo, sendo os tratamentos descritos no item 3.1.

O ensaio foi realizado em triplicata, utilizando a maior concentração de pendimetalina definida para o ensaio de sorção, equivalente a 40 mg L⁻¹. Em tubos de teflon, foram adicionados 30 mL das soluções de pendimetalina nas formulações EC e CS isoladamente e com os adjuvantes Aureo[®] e Assist[®], bem como a acetona.

Nesse ensaio, também foram aplicadas técnicas estática e dinâmica, sendo removidas alíquotas de 1 mL nos tempos 0; 2; 6; 12 e 24 horas para quantificação da pendimetalina por CLAE em ambos os casos. Na técnica estática, os tubos de teflon permaneceram em repouso durante todo o período. Enquanto na técnica dinâmica, os tubos de teflon foram acondicionados em mesa agitadora (tipo orbital, modelo Tecnal TE 140) a 200 rpm e, em cada tempo determinado, foram colocados em centrífuga refrigerada (modelo Hitachi CF16RXII) a 1500 rpm durante 5 minutos. Esse processo foi estabelecido conforme os critérios para os ensaios de sorção, de forma a garantir a estabilidade em termos de concentração da pendimetalina ao longo do tempo.

3.3 Ensaio 2: Determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução

Para determinar as relações mais adequadas para a condução do ensaio de sorção, em termos de tempo de equilíbrio e proporção entre solo e solução, assim como palha de cana-de-açúcar e solução, foram desenvolvidos pré-testes conforme “Item 1 – Estudo preliminar” da Instrução OECD – 106 “*Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*” (OECD, 2000). Nesse caso, foram conduzidos dois experimentos, um para o solo e outro para a palha de cana-de-açúcar, nos quais o esquema fatorial foi equivalente a 3 x 8, onde o fator A correspondeu às proporções e o fator B ao tempo, sendo os tratamentos descritos no item 3.1. O ensaio foi realizado em duplicata, utilizando solução de pendimetalina com a formulação EC na maior concentração definida para o ensaio de sorção, igual a 40 mg L⁻¹. Nesse caso, também foram incluídas amostras em branco (sem herbicida) e controle (sem solo ou palha).

Para o ensaio utilizando solo, foram mantidas as proporções 1:2, 1:10 e 1:25 (m/v), adicionando-se em tubos de teflon, respectivamente, 25; 5 e 2 g de solo em 50 mL de solução de pendimetalina. No ensaio com a palha de cana-de-açúcar, as proporções utilizadas foram 1:50, 1:100 e 1:200 (m/v), as quais correspondem à adição de 1; 0,5 e 0,25 g de palha de cana-de-açúcar, respectivamente, em 50 mL de solução de pendimetalina nos tubos de teflon.

Os tubos de teflon permaneceram em mesa agitadora (tipo orbital, modelo Tecnal TE 140) a 200 rpm, em temperatura ambiente. Nos tempos equivalentes a 0; 0,5; 2; 4; 6; 8; 10; 24 e 48 horas, esses foram acondicionados em centrífuga refrigerada (modelo Hitachi CF16RXII) a 1500 rpm durante 5 minutos, sendo removidas alíquotas de 1 mL do sobrenadante para quantificação da pendimetalina por CLAE (Figura 1).

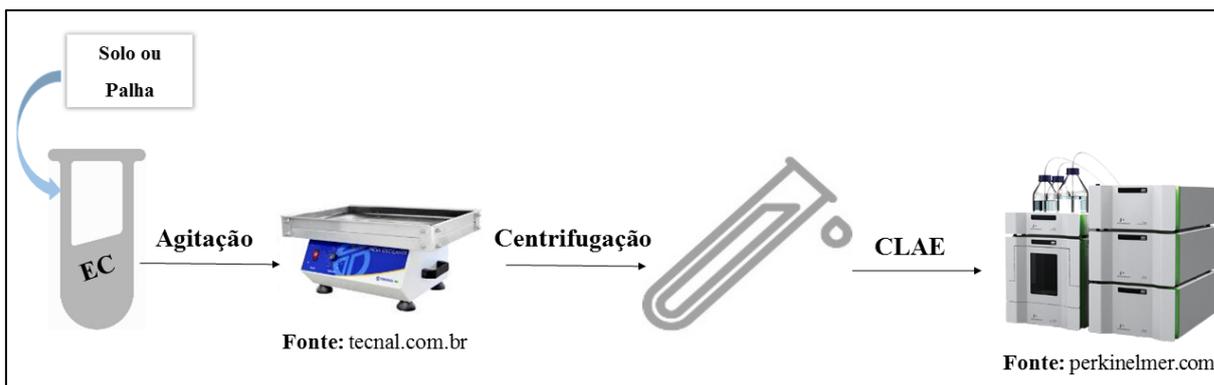


Figura 1. Esquema da metodologia para determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução.

O método em série aplicado, onde as alíquotas da fase aquosa são removidas ao longo do tempo, baseia-se na equação 1 para determinar a quantidade de substância sorvida no solo ou na palha de cana-de-açúcar para o intervalo de tempo $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$:

$$m_s^{ads}(\Delta t_n) = m_m^{ads}(t_{n-1}) * \left(\frac{V_0 - (n-2) * V_a^A}{V_a^A} \right) - m_m^{ads}(t_n) * \left(\frac{V_0 - (n-1) * V_a^A}{V_a^A} \right) \quad (1)$$

Onde: $m_s^{ads}(\Delta t_n)$ = massa da substância sorvida durante o intervalo de tempo Δt_n (g);
 $m_m^{ads}(t_{n-1})$, $m_m^{ads}(t_n)$ = massa da substância medida na alíquota (V_a^A) nos tempos t_{n-1} e t_n , respectivamente (g);
 V_0 = volume inicial da solução no tubo de teflon (mL);
 V_a^A = volume da alíquota (mL).

Dessa forma, a porcentagem de sorção da substância para cada intervalo de tempo, $A_{\Delta t_n}$, é calculada utilizando a equação 2:

$$A_{\Delta t_n} = \frac{m_s^{ads}(\Delta t_n)}{m_0} * 100 \quad (2)$$

Onde: $A_{\Delta t_n}$ = porcentagem de sorção correspondente ao intervalo de tempo Δt_n (%);
 m_0 = massa inicial da substância no tubo de teflon (g).

A partir da construção dos gráficos $A_{\Delta t_n}$ versus t_n , foram determinados o tempo de equilíbrio e a proporção de trabalho tanto para o ensaio utilizando solo quanto palha de cana-de-açúcar. Conforme critérios da Instrução OECD – 106, o tempo de equilíbrio foi considerado a partir do qual a porcentagem de sorção da pendimetalina permaneceu constante. Já as proporções solo:solução e palha:solução foram estabelecidas de acordo com a porcentagem de sorção da pendimetalina no equilíbrio, a qual deveria alcançar, preferencialmente, valores acima de 50%.

3.4 Ensaio 3: Sorção e dessorção

Os experimentos de sorção foram realizados em triplicata utilizando a pendimetalina na formulação EC isoladamente e no sistema EC + Aureo[®], considerando a maior estabilidade dessas soluções de acordo com os resultados obtidos no Ensaio 1. O esquema fatorial adotado foi equivalente a 2 x 7 e 2 x 5 para o solo e para a palha de cana-de-açúcar, respectivamente,

sendo o fator A correspondente ao adjuvante (com e sem adjuvante) e o fator B às concentrações, sendo os tratamentos descritos no item 3.1. Nesse caso, também foram incluídas amostras em branco (sem herbicida) e controle (sem solo ou palha).

Para o experimento empregando solo, as concentrações de pendimetalina foram 2,5; 5; 10; 15; 20; 30 e 40 g mL⁻¹ na proporção de 1:2 (m/v) e tempo de equilíbrio igual a 12 horas. Isso significa que, em tubos de teflon, foram adicionados 10 g de solo e 20 mL das soluções de pendimetalina na formulação EC isoladamente e no sistema EC + Aureo[®] de acordo com as concentrações estabelecidas. Os tubos de teflon foram acondicionados em mesa agitadora (tipo orbital, modelo Tecnal TE 140) a 200 rpm, em temperatura ambiente, pelo período de 12 horas. Após esse período, os tubos foram acondicionados em centrífuga refrigerada (modelo Hitachi CF16RXII) a 1500 rpm durante 5 minutos, sendo, posteriormente, removidas alíquotas de 1 mL do sobrenadante para quantificação da pendimetalina por CLAE (Figura 1).

No experimento empregando palha de cana-de-açúcar, as concentrações de pendimetalina foram 2,5; 5; 10; 20 e 40 g mL⁻¹ na proporção de 1:50 (m/v) e tempo de equilíbrio igual a 24 horas. Dessa forma, em tubos de teflon, foram adicionados 0,5 g de palha de cana-de-açúcar e 25 mL das soluções de pendimetalina na formulação EC isoladamente e no sistema EC + Aureo[®], considerando as concentrações indicadas. Assim como no ensaio com solo, foi realizado o mesmo processo de agitação, sendo, nesse caso, pelo período de 24 horas. Após esse período, procedeu-se a centrifugação dos tubos, a 1500 rpm e 5 minutos, para retirada as alíquotas do sobrenadante para leitura da concentração da pendimetalina na fase aquosa por CLAE (Figura 1).

A concentração de pendimetalina sorvida ao solo e à palha de cana-de-açúcar foi considerada igual à diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração final do sobrenadante. Dessa forma, a quantidade de pendimetalina sorvida foi calculada para cada amostra e cada concentração conforme a equação 3 (HARTER & NAIDU, 2001):

$$q_e = \frac{V}{M} * (C_0 - C_e) \quad (3)$$

Onde: q_e = quantidade da substância sorvida por unidade de massa de adsorvente ($\mu\text{g g}^{-1}$);

V = volume adicionado ao tubo de teflon (mL);

M = massa de adsorvente (g);

C_0 = concentração inicial da solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$);

C_e = concentração na solução de equilíbrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Os valores de q_e e C_e foram utilizados como dados de entrada no *software* ISOFIT (*Isotherm Fitting Tool*) de forma a se obter os parâmetros das isothermas dos modelos de Freundlich ($q_e = K_f * C_e^{1/n}$) e linear ($q_e = K_d * C_e$), onde K_f e K_d representam as respectivas constantes de equilíbrio ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$; mL g^{-1}) e $1/n$ representa o grau de linearidade do sistema. Além disso, para comparação dos modelos de isothermas, foram utilizados os seguintes critérios: coeficiente de determinação (R^2), Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) e peso de Akaike (AICw). Diferentemente de R^2 e AICc, o AICw não é fornecido diretamente pelo ISOFIT, sendo calculado conforme equação 4, proposta por BURNHAM & ANDERSON (2004):

$$AICw = \frac{e^{-1/2 * (AICc_j - AICc_{min})}}{\sum_i^j e^{-1/2 * (AICc_j - AICc_{min})}} \quad (4)$$

Onde: AICc_j = valor de AICc obtido pelo modelo;

AICc_{min} = menor valor de AICc dentre os modelos candidatos.

Posteriormente, o índice Koc foi calculado conforme equação 5.

$$K_{oc} = \frac{K_d * 100}{CO} \quad (5)$$

Onde: Koc = coeficiente de partição na fração orgânica (mL g⁻¹);

K_d = constante linear (mL g⁻¹);

CO = teor de carbono orgânico do solo (%).

Imediatamente após a finalização dos experimentos de sorção, foram conduzidos os experimentos de dessorção. Para isso, os sobrenadantes de todos os tubos de teflon utilizados nos experimentos de sorção foram removidos cuidadosamente. Em seguida, adicionou-se 20 mL de solução aquosa de CaCl₂ a 0,01 mol L⁻¹ nos tubos contendo solo e 25 mL de solução aquosa de CaCl₂ a 0,01 mol L⁻¹ nos tubos contendo palha de cana-de-açúcar.

Todos os tubos foram colocados em agitação em mesa agitadora (tipo orbital, modelo Tecnal TE 140) a 200 rpm, em temperatura ambiente, pelo período de 24 horas, sendo esse o tempo máximo já estabelecido no ensaio de sorção. Após esse período, os tubos foram acondicionados em centrífuga refrigerada (modelo Hitachi CF16RXII) a 1500 rpm durante 5 minutos. Dessa forma, foram removidas alíquotas de 1 mL do sobrenadante para análise da concentração da pendimetalina na fase aquosa por CLAE.

A concentração de pendimetalina ainda sorvida no solo ou na palha de cana-de-açúcar foi calculada como a diferença entre a concentração de pendimetalina sorvida e a concentração de pendimetalina no sobrenadante. Os valores de q_e e C_e dos experimentos de dessorção foram utilizados para obtenção dos parâmetros das isotermas de dessorção para os modelos de Freundlich e linear, conforme descrito anteriormente.

3.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A pendimetalina foi quantificada em aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da marca Agilent Technologies (modelo 1200 Series, EUA) com injetor automático e detector de arranjo de diodos, utilizando-se coluna Kromasil[®] C₈ (4,6 x 150 mm; 3,5 μm de tamanho de partícula). O procedimento de quantificação foi realizado conforme metodologia descrita por SHAH et al. (2010) com algumas modificações, para o qual as seguintes condições cromatográficas adotadas: fase móvel empregando acetonitrila e água na proporção 75:25 (v/v), volume de injeção de 20 μL, fluxo equivalente a 1 mL min⁻¹, comprimento de onda de 240 nm e temperatura de 25°C. Nessas condições, o tempo de retenção da pendimetalina foi de aproximadamente 7,5 minutos.

A validação do método de determinação da pendimetalina em solução aquosa foi proposta de acordo com parâmetros de linearidade, seletividade e limite de detecção e limite de quantificação.

O parâmetro linearidade foi determinado através da construção da respectiva curva analítica. Para isso, inicialmente, foi preparada uma solução estoque com concentração equivalente a 1000 μg mL⁻¹, utilizando o padrão analítico da pendimetalina fornecido pela Sigma-Aldrich e acetonitrila grau cromatográfico. A partir da diluição da solução estoque em solução aquosa de CaCl₂ a 0,01 mol L⁻¹, foram obtidas as soluções de trabalho em cinco concentrações diferentes entre 0,5 e 50 μg mL⁻¹, utilizadas em triplicata para as leituras por CLAE. O padrão analítico da pendimetalina foi utilizado de forma a fornecer maior confiabilidade para os dados de concentração.

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) são expressos pelas equações 3,3*(s/S) e 10*(s/S), respectivamente, onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é

o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al., 2004). O LD e o LQ demonstram a sensibilidade de detecção do método, sendo os parâmetros das equações obtidos pelos dados oriundos da construção da curva analítica.

A avaliação da seletividade foi realizada pela análise dos sobrenadantes após agitação do solo e da palha de cana-de-açúcar com 20 mL de solução de CaCl_2 na ausência e na presença de pendimetalina, utilizando o padrão analítico, bem como as formulações EC e CS e suas respectivas misturas com Aureo[®], Assist[®] e acetona PA. Esse parâmetro permite verificar a capacidade do método em medir a concentração do composto de interesse na presença de outros componentes, como impurezas.

3.6 Análise estatística

Os dados gerados nos experimentos foram submetidos à análise de variância - ANOVA ($p \leq 0,05$) pelo programa R Core Team (2018). Posteriormente, sendo significativos, os dados referentes à análise quantitativa da estabilidade das soluções foram submetidos à estatística descritiva e os dados do experimento de determinação da proporção e do tempo de equilíbrio foram submetidos à análise de regressão, utilizando o programa Sigma Plot (versão 11.0 para Windows). Já os dados dos experimentos de sorção e dessorção foram utilizados como dados de entrada no *software* ISOFIT, para obtenção dos parâmetros das isotermas dos modelos de Freundlich e linear, assim como dos critérios de seleção estabelecidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises iniciais de estabilidade e o pré-teste para as condições de equilíbrio forneceram subsídios para execução dos ensaios de sorção e dessorção do herbicida pendimetalina em solo e palha de cana-de-açúcar. Destaca-se que, para todos os ensaios, foi observado significância estatística e posteriormente, foram utilizadas estatística descritiva e regressão para consolidação dos dados.

4.1 Validação do método de CLAE

Os parâmetros de linearidade, seletividade e LD e LQ foram obtidos de forma satisfatória para validação do método de CLAE para a determinação da pendimetalina em solução aquosa. Essa validação é importante no sentido de garantir que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003).

A curva analítica para a pendimetalina (padrão analítico) em solução aquosa CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, cuja equação da reta foi descrita como $y = 16,69 \cdot x - 30,67$, apresentou boa linearidade com coeficiente de determinação igual a 0,9883 (Figura 2). Os valores de LD e LQ foram equivalentes a $0,0460$ e $0,1392 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Esses se encontram em consonância com os valores de LD e LQ obtidos por SHAH et al. (2010), os quais corresponderam a $0,059$ e $0,1700 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

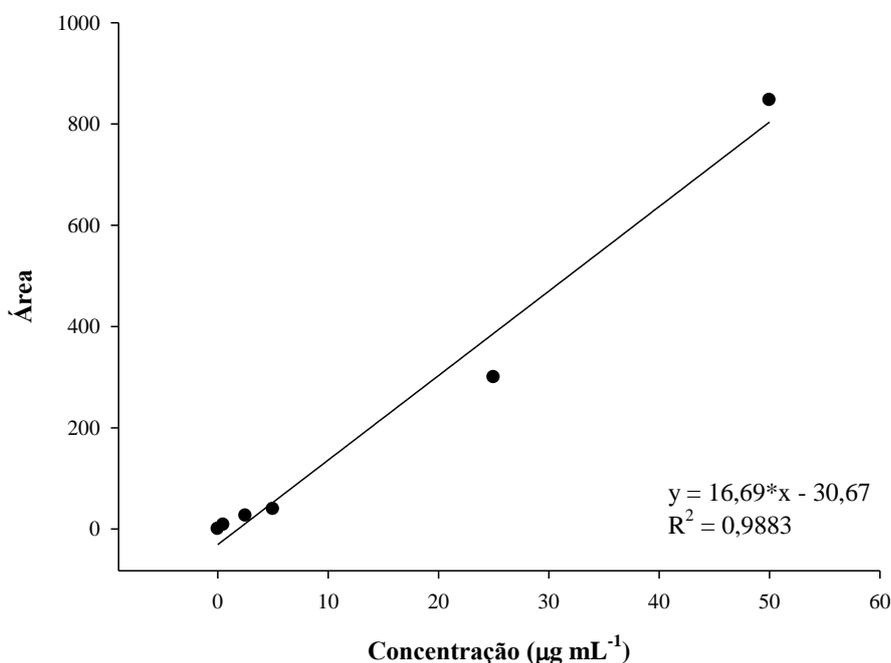


Figura 2. Curva analítica para pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

O método utilizado para a execução dos ensaios de sorção e dessorção demonstrou seletividade ao não serem observadas interferências de outros componentes e alterações no tempo de retenção da pendimetalina. Foi possível constatar que o tempo de retenção da pendimetalina permaneceu em aproximadamente 7,5 minutos, considerando tanto a presença do solo e da palha de cana-de-açúcar no sistema (Figura 3) e quanto o uso das formulações EC

e CS e suas respectivas combinações com os adjuvantes Aureo[®] e Assist[®], além de acetona PA (Figuras 4 e 5, respectivamente).

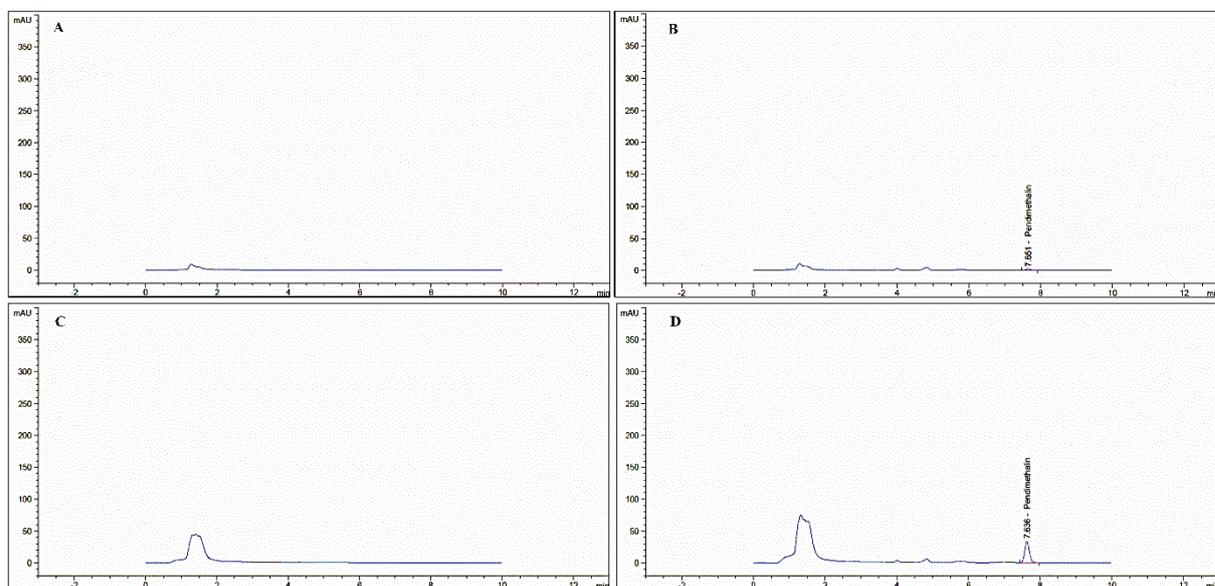


Figura 3. Cromatogramas dos sobrenadantes resultantes da agitação do sistema composto pelo solo e pela solução aquosa de CaCl_2 isenta de herbicida (A) e com pendimetalina na concentração inicial de $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ (B); assim como dos sobrenadantes resultantes da agitação do sistema composto pela palha de cana-de-açúcar e pela solução aquosa de CaCl_2 isenta de herbicida (C) e com pendimetalina na concentração inicial de $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ (D).

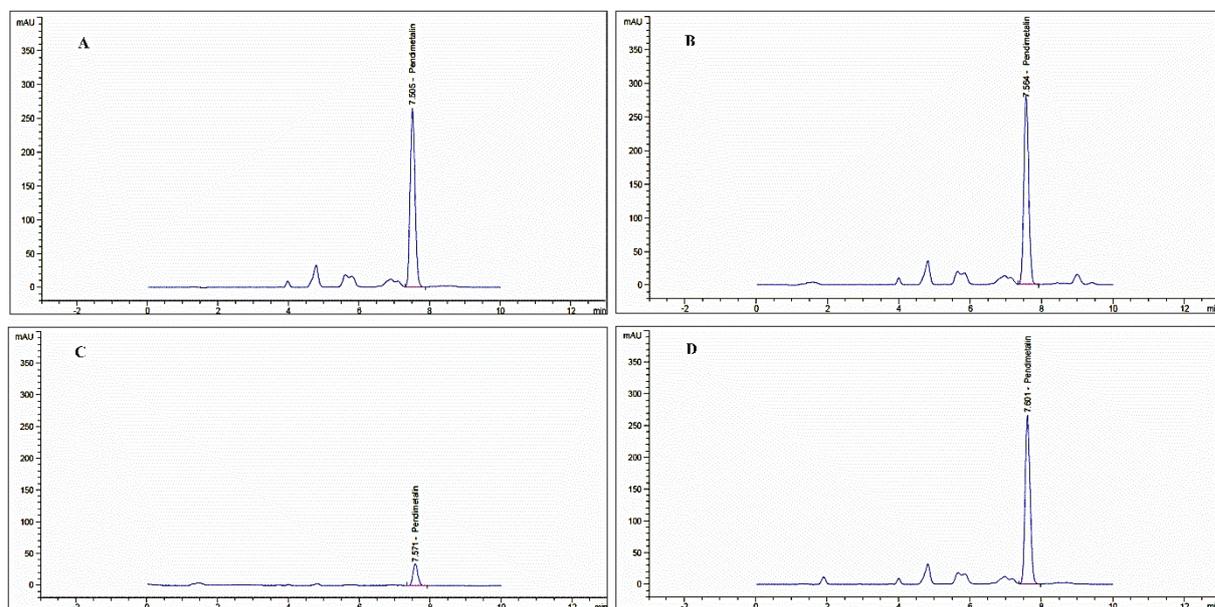


Figura 4. Cromatogramas das soluções aquosas de pendimetalina na formulação EC (A) e nas misturas EC + Aureo[®] (B), EC + Assist[®] (C) e EC + acetona (D).

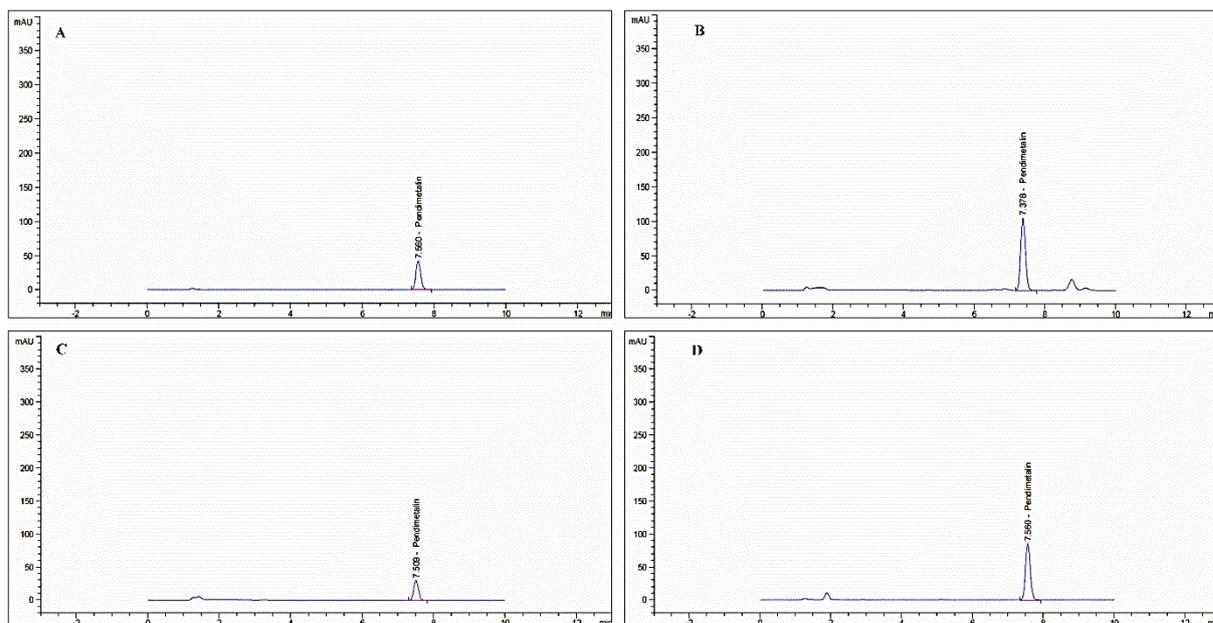


Figura 5. Cromatogramas das soluções aquosas de pendimetalina na formulação CS (A) e nas misturas CS + Aureo[®] (B), CS + Assist[®] (C) e CS + acetona (D).

4.2 Ensaio 1: Estabilidade das soluções

4.2.1 Formulação EC e misturas com Aureo[®], Assist[®] e acetona

A calda do herbicida pendimetalina na formulação EC isoladamente permaneceu homogênea em todos os intervalos de avaliação dos ensaios estático e dinâmico, sendo o mesmo observado para as misturas EC + Aureo[®] e EC + acetona (Tabela 3; Figura 6). Dessa forma, os três sistemas foram classificados como compatíveis ou homogêneos.

Nesse sentido, destaca-se que o adjuvante Aureo[®], classificado como um óleo vegetal emulsionável, possui capacidade de promover a mistura de líquidos imiscíveis pela redução da tensão interfacial desses, proporcionando a formação de uma emulsão óleo em água (VARGAS & ROMAN, 2006). Geralmente, os óleos vegetais emulsionáveis apresentam de 5 a 20% (m/m) de agentes emulsificantes em sua composição (HAZEN, 2000). Isso indica que a ação do adjuvante Aureo[®] tem início no preparo da calda do herbicida, aumentando a capacidade de dispersão do herbicida formulado em água. Essa característica, associada à formulação EC do herbicida pendimetalina foi considerada satisfatória na constatação da homogeneidade do sistema pela análise visual.

Em contrapartida, a mistura EC + Assist[®] apresentou separação de fases, caracterizada por uma camada oleosa na superfície da calda, tanto no ensaio estático quanto no dinâmico (Tabela 3; Figura 6). Ressalta-se que, no ensaio estático, essa separação foi observada nos tempos 2, 6 e 24 horas após seu início, sendo a homogeneidade do sistema recuperada após o processo de redispersão. Dessa forma, a mistura EC + Assist[®] foi classificada como incompatível ou heterogênea. O adjuvante Assist[®] é classificado como óleo mineral espalhante. Entre suas principais finalidades estão: promover a melhor distribuição da calda nas superfícies tratadas, diminuir a tensão superficial e, em última instância, facilitar a absorção do ingrediente ativo dos herbicidas pela superfície das folhas (AGROFIT, 2018). Por se tratar de um óleo mineral (insolúvel em água por suas características fortemente apolares), sua formulação concentrado emulsionável também abrange componentes emulsificantes que possam favorecer a mistura do adjuvante à solução aquosa. Ressalta-se que os óleos minerais empregados como

adjuvantes apresentam diferenciação entre suas composições básicas em função da quantidade de agente emulsificante, a qual pode ser em alguns casos inferior a 5% (m/m) (HAZEN, 2000).

Como não foi observada uma mistura efetiva do Assist[®] com a calda do herbicida pendimetalina na formulação EC, é possível que a proporção de agentes emulsificantes na composição do produto não tenha sido suficiente para promover a homogeneidade do sistema. Nesses casos em que a proporção de agentes emulsificantes é considerada baixa, aliando-se a insolubilidade do ingrediente ativo do herbicida em água, ocorre a formação das denominadas emulsões de ruptura rápida, as quais são mais instáveis e desfeitas quando o sistema permanece em repouso (KISSMANN, 1998), como observado na análise visual. Além disso, problemas de instabilidade física nas emulsões óleo/água são comuns, principalmente, associados à coagulação das partículas, seguida dos processos de flotação e formação de camada oleosa na superfície (KNOWLES, 2009).

Tabela 3. Parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 13.875:2014 e avaliados visualmente nos tempos 0, 2, 6 e 24 horas após o início do ensaio estático e 2 horas após o início do ensaio dinâmico, considerando as soluções aquosas de pendimetalina na formulação EC isoladamente e suas respectivas misturas com Aureo[®], Assist[®] e acetona PA.

Parâmetros	Mistura	EE ^a							ED ^b
		0h	2h	R ^c	6h	R	24h	R	2h
Homogeneidade	EC	+	+	+	+	+	+	+	+
	EC + Aureo [®]	+	+	+	+	+	+	+	+
	EC + Assist [®]	+	-	+	-	+	-	+	-
	EC + acetona	+	+	+	+	+	+	+	+
Sedimentação	EC	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Aureo [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Assist [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + acetona	-	-	-	-	-	-	-	-
Separação de fases	EC	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Aureo [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Assist [®]	-	+	-	+	-	+	-	+
	EC + acetona	-	-	-	-	-	-	-	-
Separação óleo	EC	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Aureo [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Assist [®]	-	+	-	+	-	+	-	+
	EC + acetona	-	-	-	-	-	-	-	-
Formação de cristais	EC	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Aureo [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + Assist [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	EC + acetona	-	-	-	-	-	-	-	-

Sinal positivo (+) indica a presença e sinal negativo (-) indica a ausência dos parâmetros de homogeneidade, sedimentação, separação de fases, separação óleo e formação de cristais.

Os fenômenos de floculação, presença de grumos, formação de creme e espuma não foram observados durante todo o processo, tanto no ensaio estático quanto no ensaio dinâmico.

^a Ensaio estático.

^b Ensaio dinâmico.

^c Redispersão.

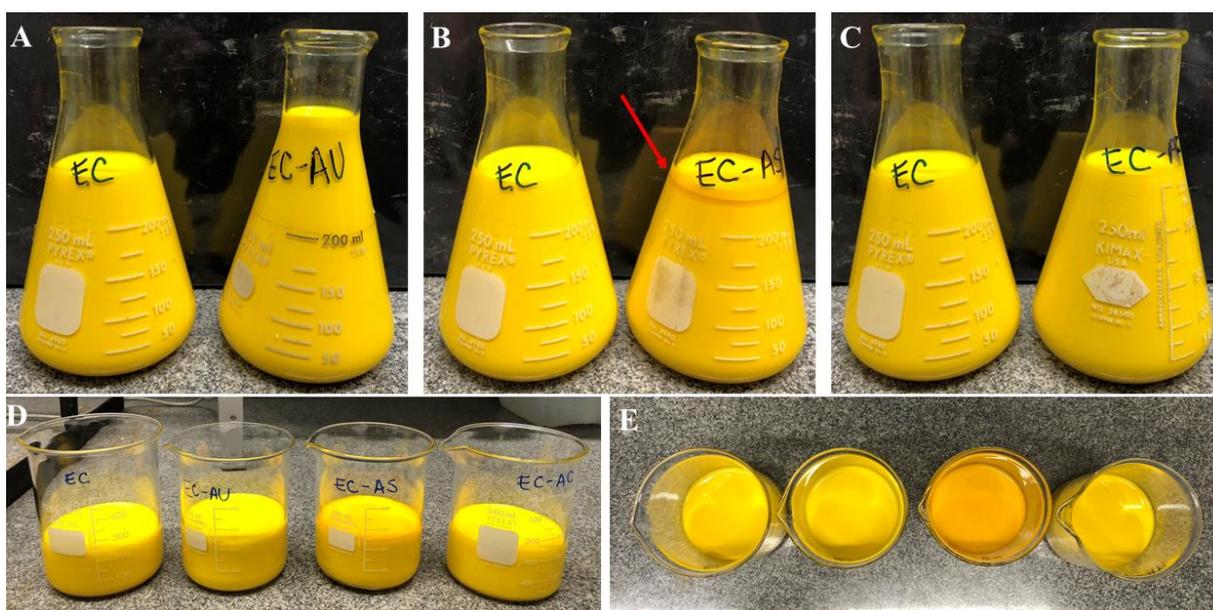


Figura 6. Comparação entre as caldas de pendimetalina na formulação EC isoladamente e nas misturas EC + Aureo[®] (A), EC + Assist[®] (B) e EC + acetona (C) após 24 horas do início do ensaio estático. Vista frontal (D) e superior (E) das caldas de pendimetalina na formulação EC isoladamente e nas misturas EC + Aureo[®] (A), EC + Assist[®] (B) e EC + acetona (C), respectivamente, após 2 horas do início do ensaio dinâmico.

Em termos de concentração de pendimetalina ao longo do tempo, o ensaio estático apresentou a menor variação percentual para a formulação EC isoladamente (Figura 8a) e para as misturas EC + Aureo[®] (Figura 8b) e EC + acetona (Figura 8d). Considerando a diferença de concentração de pendimetalina na solução entre os tempos final e inicial, as variações obtidas foram equivalentes à uma redução de 7,3%, 0,6% e 5,5%, respectivamente. A mistura EC + Assist[®] já no tempo inicial não alcançou a concentração de pendimetalina esperada para a solução de aproximadamente $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 8c). Nesse caso, a concentração inicial média foi de $8,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ e a redução percentual entre as concentrações final e inicial de pendimetalina na solução foi de 88%.

No ensaio dinâmico, os sistemas mais estáveis corresponderam à mistura EC + Aureo[®] e à formulação EC isoladamente, tendo em vista a maior uniformidade dos valores de concentração de pendimetalina na solução ao longo do tempo (Figura 8a; Figura 8b). Para esses sistemas, as variações percentuais obtidas para a concentração da pendimetalina considerando a diferença entre os tempos final e inicial, representaram redução de 1,1% e 8,8%, respectivamente.

Corroborando com a análise qualitativa, o adjuvante Aureo[®] demonstrou capacidade de aprimoramento da calda do herbicida pendimetalina na formulação EC. Apesar de não ser possível conhecer a composição detalhada dos produtos através de suas respectivas bulas, tal fato pode ser atribuído à função dos agentes emulsificantes, que, geralmente, se encontram presentes em proporções maiores nos óleos vegetais, promovendo a mistura mais eficiente da pendimetalina na solução.

Pode-se afirmar também que os óleos vegetais metilados, como o adjuvante Aureo[®], são considerados solventes melhores em comparação aos óleos a base de petróleo, o que pode auxiliar na dissolução da pendimetalina. Por outro lado, destaca-se que suas ações de espalhamento na superfície das folhas e melhoria da absorção do ingrediente ativo dos herbicidas são mais limitadas (PENNER, 2000; TU et al., 2001).

Na sequência, a mistura EC + acetona apresentou variação de concentração equivalente a 9,6% (Figura 8d), enquanto a mistura EC + Assist[®] novamente obteve a maior porcentagem de redução de concentração em relação às demais soluções, sendo igual a 67,0% (Figura 8c).

A adição de acetona no sistema encontra-se prevista na Instrução OECD – 106 para as substâncias que possuem baixa solubilidade em água (na ordem de 10^{-4} g L⁻¹), funcionando como um agente solubilizante. Apesar da alta solubilidade da pendimetalina em acetona, equivalente a 161 g L⁻¹, a solução EC + acetona não se mostrou mais estável quanto à concentração quando comparada à formulação EC isoladamente ao longo do ensaio dinâmico, indicando que a formulação EC já possui dispersão satisfatória em água.

Como constatado, o sistema EC + Assist[®] permaneceu instável desde o preparo da solução, indicando que os problemas relatados anteriormente na análise visual influenciaram também na concentração da pendimetalina na solução, tendo em vista que a instabilidade da emulsão impede a dispersão das moléculas de forma homogênea.

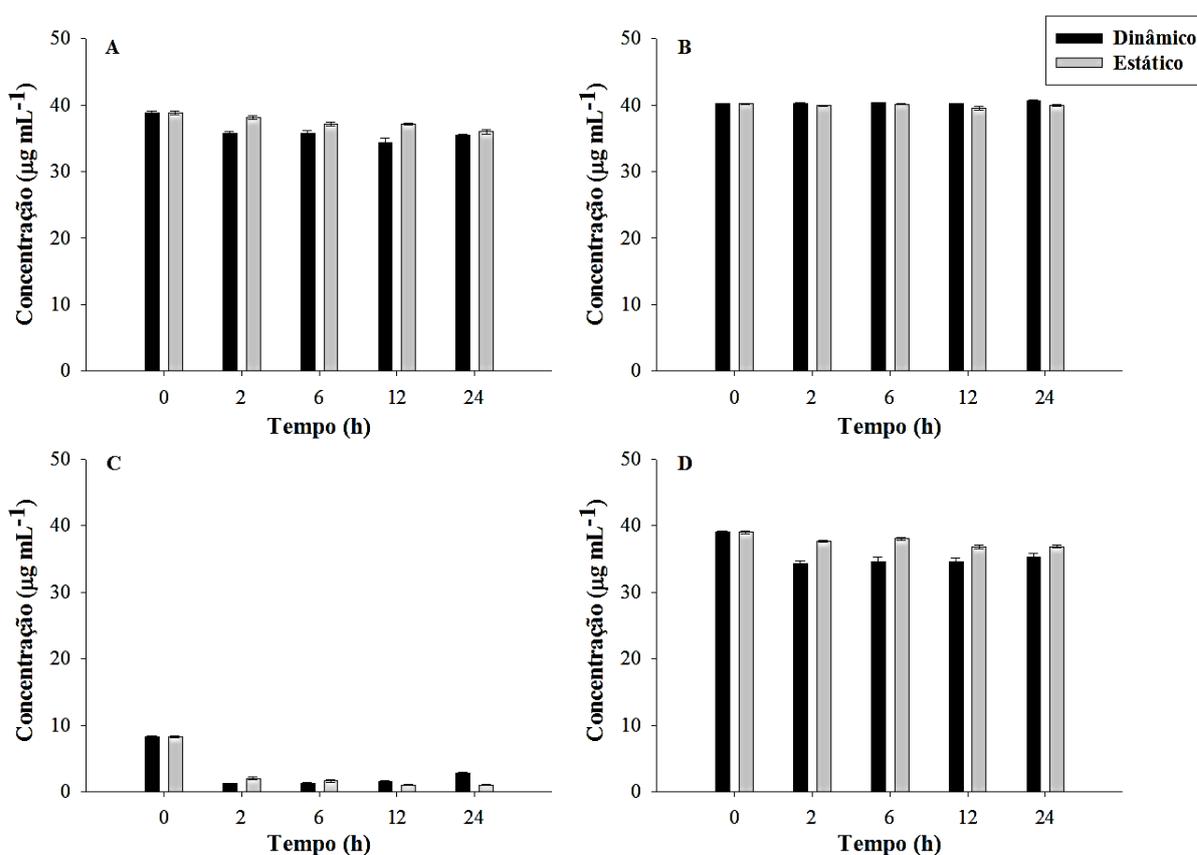


Figura 7. Concentração de pendimetalina em solução aquosa de CaCl₂ em função do tempo na formulação EC isoladamente (A) e nas misturas EC + Aureo[®] (B), EC + Assist[®] (C) e EC + acetona (D), considerando os ensaios dinâmico e estático^a.

^aAs barras verticais em cada coluna representam o desvio padrão para cada valor médio (n=3).

4.2.2 Formulação CS e misturas com Aureo[®], Assist[®] e acetona

No tempo inicial da avaliação qualitativa do ensaio estático, as caldas do herbicida pendimetalina na formulação CS isoladamente e na mistura CS + acetona permaneceram homogêneas (Tabela 4). No entanto, o mesmo não foi observado para as misturas CS + Aureo[®] e CS + Assist[®], nas quais inicialmente já ocorreu separação óleo/água, persistindo ao longo de todo ensaio estático para a mistura CS + Assist[®] e até o tempo 6 horas após o início do ensaio

estático para a mistura CS + Aureo[®] (Tabela 4). Isso pode ser explicado devido à composição da formulação CS ser em base água, diferentemente da formulação EC, a qual possui base oleosa, dificultando a mistura dos adjuvantes Aureo[®] e Assist[®]. Pode-se considerar que a quantidade de agentes emulsificantes presentes nas formulações dos adjuvantes não foi suficiente para promover a mistura na formulação CS.

Nos tempos 2, 6 e 24 horas após o início do ensaio estático, foi observado que todos os sistemas apresentaram separação de fases devido aos fenômenos de sedimentação e formação de cristais (Tabela 4). Apenas no tempo de 2 horas após o início do ensaio, houve redispersão para a formulação CS isoladamente e a mistura CS + acetona. Nos intervalos subsequentes, não foi detectado capacidade de redispersão para nenhum dos quatro sistemas avaliados (Tabela 4).

No tempo de 24 horas após o início do ensaio estático, as caldas da formulação CS isoladamente e das misturas CS + Assist[®] e CS + acetona permaneceram mais translúcidas (Figura 8b; Figura 8c), indicando maior sedimentação das partículas quando comparadas à mistura CS + Aureo[®], na qual a coloração permaneceu mais opaca (Figura 8a).

A separação de fases, relacionada à sedimentação, em todos os sistemas empregando a formulação CS pode ser explicada devido ao tamanho das partículas, as quais englobam o ingrediente ativo e o polímero responsável pelo encapsulamento. Estudos demonstram que, no microencapsulamento da pendimetalina com poliureia, por exemplo, o diâmetro das microcápsulas pode variar entre 0,98 e 23,12 µm, enquanto que, na formulação EC, o diâmetro da pendimetalina encontra-se entre 0,38 e 0,50 µm (ZHANG et al., 2018). Isso evidencia a tendência das partículas dispersarem em água mais lentamente de acordo com seu tamanho (KNOWELS, 2009) o que, em última instância, pode ocasionar intensa sedimentação.

No ensaio dinâmico, não houve homogeneidade em nenhum dos sistemas formados pela formulação CS, também em decorrência da separação de fases. A sedimentação e a formação de cristais foram observadas em todos os casos; no entanto, em menor grau em comparação ao ensaio estático (Figura 8d; Figura 8e). Nesse caso, a separação óleo/água foi observada apenas na mistura CS + Assist[®], indicando que o processo de agitação foi suficiente para promover a mistura do adjuvante Aureo[®].

Como discutido anteriormente, o adjuvante Assist[®] apresentou maior instabilidade e incompatibilidade mesmo com o herbicida pendimetalina na formulação EC, a qual já apresenta maior proporção de emulsificantes e solventes orgânicos em sua composição que a formulação CS. Comparativamente, a formulação EC pode conter de 5 a 10% (m/m) de emulsificantes em sua composição e sua porcentagem de solventes orgânicos pode alcançar 75% (m/m), enquanto que a formulação CS pode apresentar agentes emulsificantes na proporção entre 1 a 5% (m/m) e solventes orgânicos entre 5 a 15% (m/m) (KNOWELS, 2007). Nesse sentido, é plausível que o sistema CS + Assist[®] também não tenha demonstrado desempenho satisfatório quanto à separação óleo/água.

Dentro desse contexto, a mistura CS + Aureo[®] pode ter sido mais efetiva em comparação com a mistura CS + Assist[®], pelos óleos vegetais possuírem maior proporção de agentes emulsificantes em sua composição, auxiliando no processo de emulsão óleo em água (HAZEN, 2000). No entanto, ainda assim, o desempenho não foi considerado satisfatório para promover a homogeneidade completa da calda.

Considerando que, tanto no ensaio estático quanto no dinâmico, a formulação CS isoladamente e as misturas CS + Aureo[®], CS + Assist[®] e CS + acetona não apresentaram características de homogeneidade, essas foram classificadas como incompatíveis ou heterogêneas.

Tabela 4. Parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 13.875:2014 e avaliados visualmente nos tempos 0, 2, 6 e 24 horas após o início do ensaio estático e 2 horas após o início do ensaio dinâmico, considerando as soluções aquosas de pendimetalina na formulação CS isoladamente e suas respectivas misturas com Aureo[®], Assist[®] e acetona.

Parâmetros	Mistura	EE							ED
		0h	2h	R	6h	R	24h	R	2h
Homogeneidade	CS	+	-	+	-	-	-	-	-
	CS + Aureo [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	CS + Assist [®]	-	-	-	-	-	-	-	-
	CS + acetona	+	-	+	-	-	-	-	-
Sedimentação	CS	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + Aureo [®]	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + Assist [®]	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + acetona	-	+	-	+	+	+	+	+
Separação de fases	CS	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + Aureo [®]	+	+	+	+	+	+	+	+
	CS + Assist [®]	+	+	+	+	+	+	+	+
	CS + acetona	-	+	-	+	+	+	+	+
Separação óleo	CS	-	-	-	-	-	-	-	-
	CS + Aureo [®]	+	+	+	-	-	-	-	-
	CS + Assist [®]	+	+	+	+	+	+	+	+
	CS + acetona	-	-	-	-	-	-	-	-
Formação de cristais	CS	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + Aureo [®]	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + Assist [®]	-	+	-	+	+	+	+	+
	CS + acetona	-	+	-	+	+	+	+	+

Sinal positivo (+) indica a presença e sinal negativo (-) indica a ausência dos parâmetros de homogeneidade, sedimentação, separação de fases, separação óleo e formação de cristais.

Os fenômenos de floculação, presença de grumos, formação de creme e espuma não foram observados durante todo o processo, tanto no ensaio estático quanto no ensaio dinâmico.

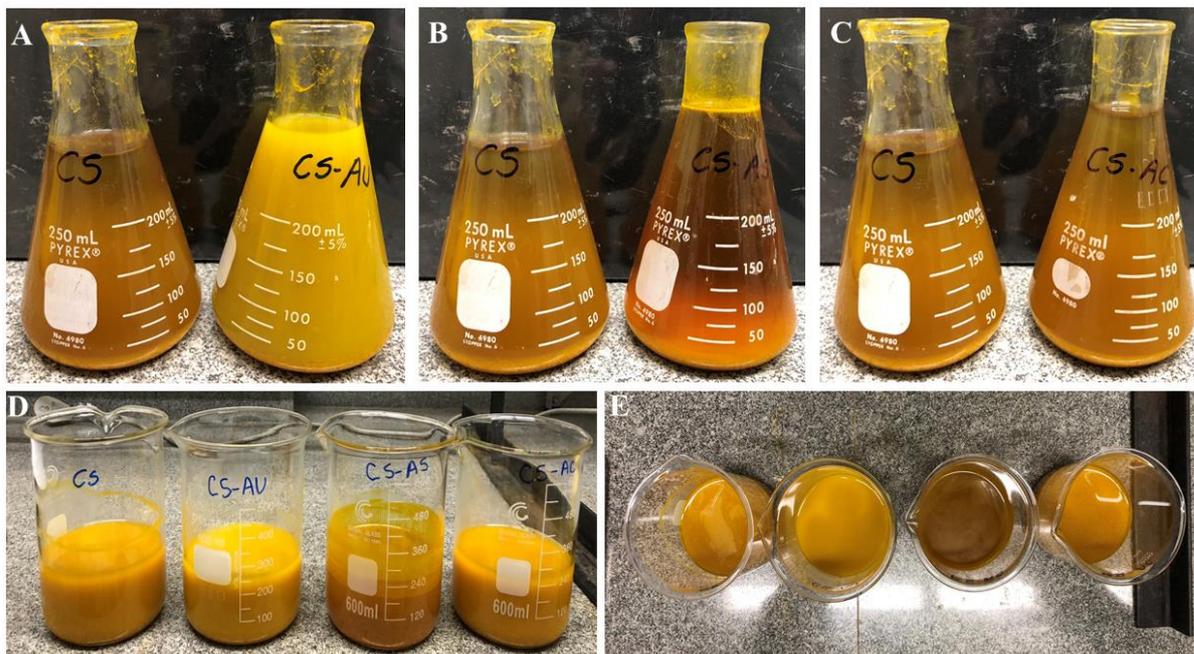


Figura 8. Comparação entre as caldas de pendimetalina na formulação CS isoladamente e nas misturas CS + Aureo[®] (A), CS + Assist[®] (B) e CS + acetona (C) após 24 horas do início do ensaio estático. Vista frontal (D) e superior (E) das caldas de pendimetalina na formulação CS isoladamente e nas misturas CS + Aureo[®] (A), CS + Assist[®] (B) e CS + acetona (C), respectivamente, após 2 horas do início do ensaio dinâmico.

A concentração inicial média de pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 apresentou variações consideráveis de acordo com o sistema avaliado, sabendo-se que as diluições foram empregadas de forma a atingir a concentração inicial de $40 \mu\text{g mL}^{-1}$. Para a formulação CS isoladamente, a concentração inicial média foi igual a $12,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 9a) e para a mistura CS + Assist[®], igual a $10,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 9c), representando uma redução de 68% e 74% em relação à concentração esperada, respectivamente. Diferentemente da análise qualitativa, na qual foi possível observar uma aparente homogeneidade inicial desses sistemas, em termos de separação de fases associada à sedimentação das partículas, a análise quantitativa demonstra que as soluções são heterogêneas/incompatíveis desde o preparo, característica que se acentua no decorrer de ambas as análises.

As concentrações iniciais médias para as misturas CS + Aureo[®] e CS + acetona corresponderam a $38,2$ e $33,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente (Figura 9b; Figura 9d). Considerando que todos os sistemas são oriundos da mesma solução estoque, essas misturas comprovam a efetividade das diluições realizadas, tendo em vista que apresentam valores mais consistentes em relação à concentração esperada.

Estudos indicam que a solubilidade da pendimetalina aumenta em três ordens de grandeza, considerando uma proporção entre herbicida e surfactante equivalente a apenas $0,2 \text{ mol/mol}$ (ZAIT et al., 2015). Além disso, o desempenho das formulações CS encontra-se fortemente relacionado à combinação ideal de adjuvantes de diferentes tipos, a fim de promover rápida dispersão das partículas em água (KNOWELS, 2009). Essas prerrogativas podem estar associadas ao fato de que a concentração inicial de pendimetalina nas misturas CS + Aureo[®] e CS + acetona tenha sido condizente em relação às diluições realizadas.

No ensaio estático, a variação porcentual entre as concentrações final e inicial de pendimetalina na solução demonstrou redução de 79, 84, 86 e 92% para a formulação CS isoladamente e as misturas CS + Aureo[®], CS + Assist[®] e CS + acetona, respectivamente (Figura 9). No ensaio dinâmico, a formulação CS isoladamente também obteve a menor redução

porcentual entre as concentrações final e inicial de pendimetalina na solução, sendo igual a 69% e a mistura CS + acetona, à maior redução de, aproximadamente, 90% (Figura 9a; Figura 9d).

Ressalta-se que o tempo total de ensaio de 24 horas, foi determinado de forma a garantir a ruptura total das cápsulas poliméricas da formulação CS do herbicida pendimetalina. Por exemplo, para microcápsulas de poliureia com diâmetro grande, na ordem de 23 μm , o tempo de liberação total da pendimetalina foi de aproximadamente 10 horas (ZHANG et al., 2018).

Pode-se considerar que a instabilidade das soluções de pendimetalina na formulação CS ao longo do tempo foi confirmada também na avaliação quantitativa. Essa instabilidade da calda pode ocasionar problemas relacionados à tecnologia de aplicação e à eficiência no controle de plantas daninhas. A formação de precipitados ou aglutinados dentro dos tanques de pulverização podem ocasionar obstrução de filtros e pontas de pulverização, trazendo prejuízos materiais (NICOLAI & CHRISTOFFOLETI, 2007). Além disso, a menor dispersão das partículas na solução (KNOWELS, 2009) pode fornecer uma concentração de ingrediente ativo menor que a desejada na aplicação do herbicida, acarretando em diminuição do controle de plantas daninhas.

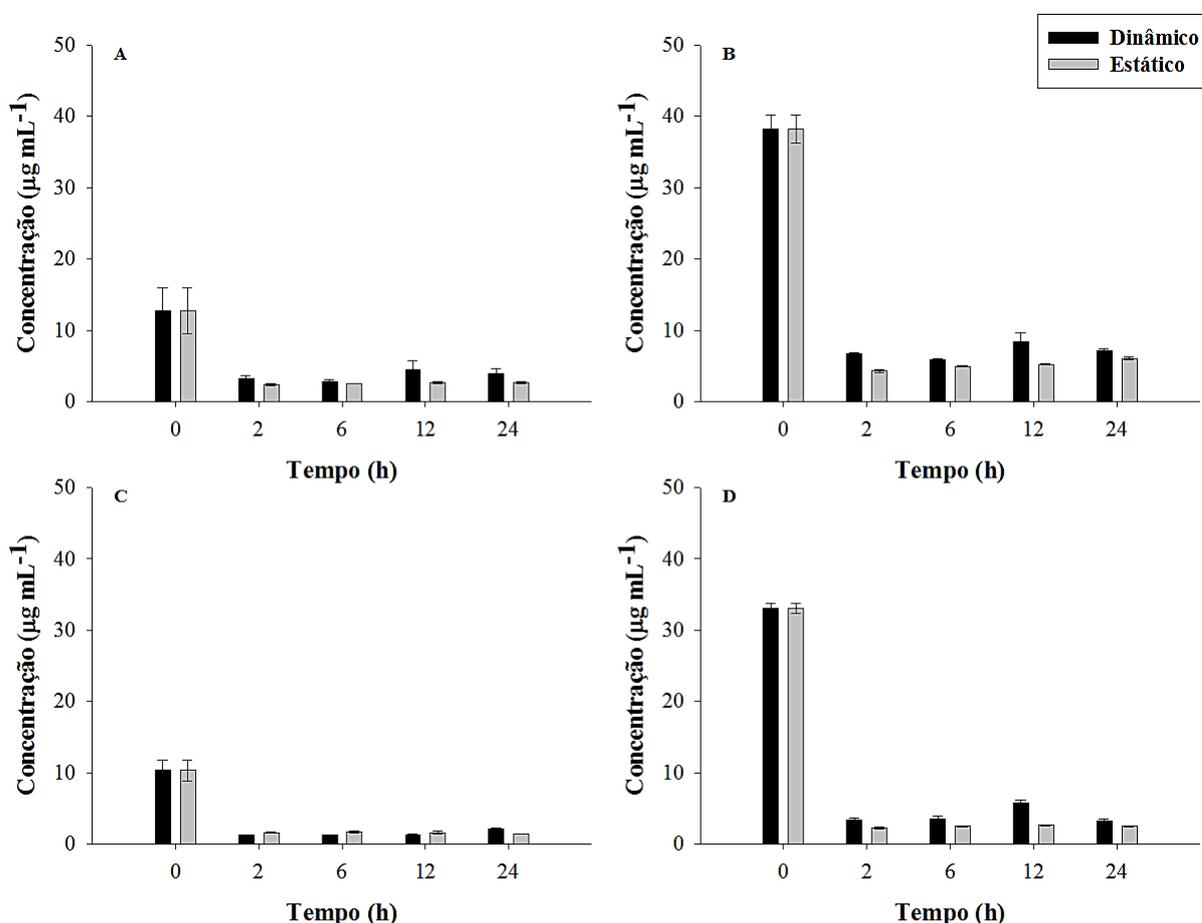


Figura 9. Concentração de pendimetalina em solução aquosa de CaCl_2 em função do tempo na formulação CS isoladamente (A) e nas misturas CS + Aureo[®] (B), CS + Assist[®] (C) e CS + acetona (D), considerando os ensaios dinâmico e estático^a.

^aAs barras verticais em cada coluna representam o desvio padrão para cada valor médio (n=3).

A avaliação da estabilidade das soluções considerou tanto os aspectos qualitativos quanto quantitativos. Nesse sentido, a avaliação qualitativa permitiu classificar todos os sistemas em estudo quanto à homogeneidade, sendo a formulação EC isoladamente e as combinações EC + Aureo[®] e EC + acetona as únicas consideradas homogêneas. Com a condução da avaliação

quantitativa, o ensaio dinâmico foi primordial para a escolha dos sistemas empregados nos experimentos de sorção e dessorção, tendo em vista a reprodução das condições experimentais. Dessa forma, a formulação EC isoladamente e a mistura EC + Aureo[®] foram selecionadas para realização dos ensaios de sorção e dessorção, por apresentarem maior estabilidade ao longo do tempo sob as condições determinadas.

4.3 Ensaio 2: Determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução

Para otimização dos estudos, o ensaio para determinação do tempo de equilíbrio e das proporções solo:solução e palha:solução foi realizado utilizando apenas um dos sistemas selecionados para os ensaios de sorção e dessorção, sendo esse a formulação EC isoladamente.

A cinética de sorção da pendimetalina em solo demonstrou-se extremamente rápida. Já nos primeiros 30 minutos de ensaio, a porcentagem de pendimetalina sorvida foi de aproximadamente 98%, independentemente da massa de solo utilizada para o mesmo volume e mesma concentração da solução (Figura 10). Como não houve alteração desse valor para nenhuma das proporções avaliadas nos tempos subsequentes, considerou-se que o sistema atingiu o equilíbrio em 30 minutos. Além disso, as três proporções avaliadas apresentaram porcentagem de pendimetalina sorvida ao solo no equilíbrio superior a 50%, atendendo os critérios previamente estabelecidos.

Estudos de sorção e dessorção, considerando seis tipos de solo diferentes, empregaram proporção entre solo e solução de pendimetalina equivalente a 1:2,5 (m/v) com tempo de agitação de 6 horas. Ressalta-se que a pendimetalina foi utilizada na formulação EC e as concentrações variaram entre 2,5 e 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ZHENG & COOPER, 1996). Mais recentemente, em um estudo cinético de sorção da pendimetalina na formulação EC, a proporção de 1:50 (m/v) foi empregada considerando a concentração inicial de pendimetalina igual a 1,96 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (KPAGH et al., 2016), a qual é extremamente inferior à concentração utilizada nesse estudo. Para o padrão analítico da pendimetalina e três tipos de solo diferentes, estudos demonstram que a proporção mais adequada entre solo e solução de pendimetalina foi de 1:10 (m/v) com tempo de equilíbrio igual a 6 horas; no entanto, foi utilizado tempo de agitação igual a 24 horas nos ensaios de sorção e dessorção (KAUR et al., 2017). Utilizando a pendimetalina na formulação suspensão concentrada (SC) com concentração máxima igual a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e solo com teor de matéria orgânica igual a 2,54%, estudos de sorção e dessorção foram realizados com a proporção 1:2 (m/v) e tempo de agitação igual a 24 horas (KOČÁREK et al., 2018).

De forma a manter a concordância entre o ensaio realizado e os dados da literatura, principalmente, em termos de utilização do herbicida pendimetalina formulado, a proporção 1:2 (m/v) foi selecionada para a realização dos ensaios de sorção e dessorção da pendimetalina em solo. Visando garantir o equilíbrio dos sistemas, o tempo de agitação selecionado para a sorção foi igual a 12 horas.

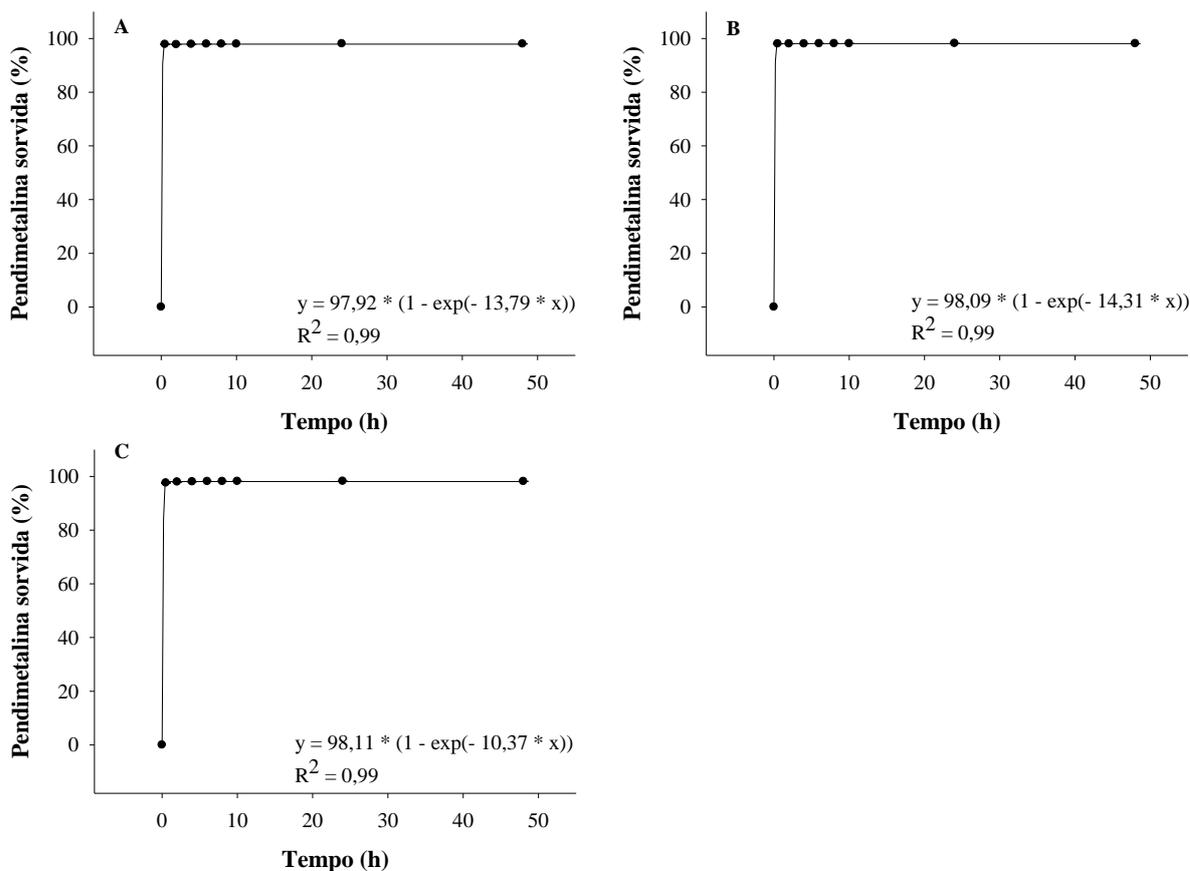


Figura 10. Estimativas das curvas de cinética de sorção da pendimetalina, considerando a formulação EC isoladamente, em solo nas proporções 1:2 (A), 1:10 (B) e 1:25 (C) (m/v), considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.

A porcentagem de pendimetalina sorvida em palha de cana-de-açúcar no equilíbrio apresentou correlação positiva em função do aumento da massa de palha de cana-de-açúcar utilizada, enquanto que, para o tempo de equilíbrio, a correlação foi negativa. Para a proporção 1:50 (m/v), a qual representava o sistema empregando a maior massa de palha de cana-de-açúcar, a porcentagem de pendimetalina sorvida no equilíbrio foi de aproximadamente 94% e o respectivo tempo de equilíbrio foi equivalente a 2 horas (Figura 11a). Em seguida, para a proporção intermediária de 1:100 (m/v), a porcentagem de pendimetalina no equilíbrio foi equivalente a 89,8% com tempo de equilíbrio igual a 6 horas, enquanto que para a proporção 1:200 (m/v), correspondente à menor massa de palha de cana-de-açúcar utilizada, a porcentagem foi igual a 86,3% com tempo de equilíbrio igual a 8 horas (Figura 11b; Figura 11c).

Poucos estudos encontram-se disponíveis abordando os ensaios de sorção e dessorção de herbicidas em resíduos de forma geral. Em adubo derivado de resíduos sólidos urbanos, por exemplo, com teor de carbono orgânico total igual a 25%, não foi possível obter isoterma de sorção para a pendimetalina, tendo em vista que 100% das moléculas permaneceram retidas à matéria orgânica (BAGLIERI et al., 2011). Estudos oriundos de experimentos de campo, visando avaliar o potencial de retenção da pendimetalina em solo, em resíduo de cana-de-açúcar e em água de escoamento superficial, utilizaram a proporção de 1:30 (m/v) de resíduo e solução para o processo de extração da pendimetalina com tempo de agitação igual a 24 horas (SELIM et al., 2003). Ensaio de sorção e dessorção em resíduos de cana-de-açúcar foram realizados

com os herbicidas metribuzim e atrazina, mantendo-se a proporção de 1:30 (m/v) (SELIM et al.; 2011; SELIM et al., 2012).

Visando obter resultados consistentes ao se utilizar maior massa de palha de cana-de-açúcar no sistema e corroborando com os dados obtidos na literatura, a proporção de palha de cana-de-açúcar e solução de pendimetalina selecionada foi de 1:50 (m/v). Além disso, o tempo de agitação selecionado para a sorção foi equivalente a 24 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

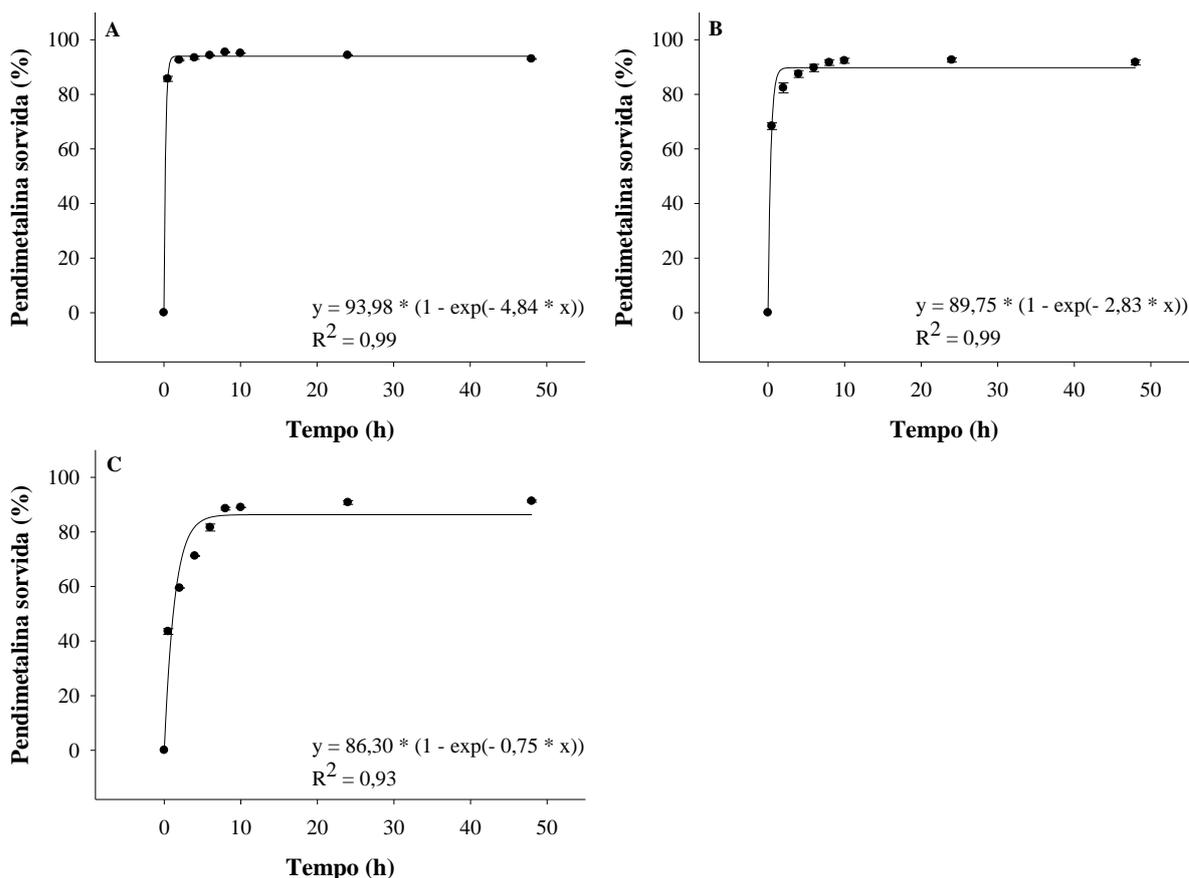


Figura 11. Estimativas das curvas de cinética de sorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar nas proporções 1:50 (A), 1:100 (B) e 1:200 (C) (m/v), considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.

4.4 Ensaio 3: Sorção e dessorção

Os modelos de Freundlich e linear foram comparados através dos valores de R^2 , AICc e AICw para os ensaios de sorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar (Tabela 5). Ressalta-se que não foi possível gerar os modelos de isoterma para a sorção da pendimetalina em solo, considerando o sistema EC + Aureo[®]. Nesse caso, a pendimetalina foi 100% sorvida em todas as concentrações utilizadas, com exceção da maior concentração inicial, equivalente a $40 \mu\text{g mL}^{-1}$, para a qual a porcentagem de pendimetalina sorvida foi igual a 95%.

O parâmetro R^2 não foi considerado adequado para seleção do modelo de isoterma, tendo em vista que não houve variação entre os valores, sendo iguais 0,99 (Tabela 5) para os dois modelos avaliados, tanto para o solo quanto para a palha. Com isso, foram utilizados os parâmetros AICc e AICw para tomada de decisão. O AICc baseia-se na distância entre o modelo calculado e o modelo “verdadeiro” (hipotético), o que significa que o menor valor de AICc

representa a maior aproximação do real (BURNHAM & ANDERSON, 2004). Já o AICw corrobora com os resultados de AICc, no sentido de que a soma dos pesos equivale a 1 e o valor de AICw mais próximo da unidade representa o melhor modelo de isoterma entre os analisados (MATTOS et al., 2016).

Dessa forma, o modelo linear foi considerado mais adequado para representação das isotermas de sorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar, apresentando os menores valores de AICc e os valores de AICw mais próximos de 1 (Tabela 5). Destaca-se ainda que, em todos os casos, os valores de K_f e K_d foram iguais entre si e os valores de $1/n$ foram iguais a 1, o que indica que a equação resultante para o modelo de Freundlich corresponde à equação do modelo linear (Tabela 5).

Nesse sentido, para o ensaio de sorção, foram obtidas três curvas de aspecto linear, as quais se encontram associadas às isotermas do tipo C (Figura 12; Figura 13). As isotermas do tipo C podem ser ajustadas quando os valores de $1/n$ variam entre 0,9 e 1,1 (GALLI et al., 2011) e indicam uma partição constante do soluto (herbicida) entre a solução e o adsorvente (solo ou palha de cana-de-açúcar) (FALONE & VIEIRA, 2004). Além disso, pode-se verificar pela análise das equações, que o valor de K_d corresponde ao coeficiente angular da reta, indicando a intensidade do fenômeno de sorção. Quanto maior o valor de K_d , maior a inclinação da reta e maior a capacidade de retenção do herbicida pelo adsorvente (OLIVEIRA et al., 2004).

A sorção da pendimetalina em solo, considerando a formulação EC isoladamente, apresentou valores de K_d e K_{oc} equivalentes a 18,48 e 2.477 mL g⁻¹, respectivamente (Tabela 5; Figura 12). Estudos realizados por KAUR et al. (2017), com três diferentes tipos de solo, com texturas contrastantes e teor de carbono orgânico entre 0,24 e 0,63%, indicaram valores de K_d entre 35 e 89 mL g⁻¹ e valores de K_{oc} entre 8.109 e 11.562 mL g⁻¹. Em solo com teor de carbono orgânico acima de 1% e percentual de argila igual a 11%, foram obtidos valores de K_d e K_{oc} equivalentes a 104, 1 e 9.243 mL g⁻¹, respectivamente (RODRÍGUEZ-LIÉBANA et al., 2011). Para condições percentuais de carbono orgânico e argila ainda mais elevadas (iguais a 3,5 e 35% e a 15 e 48%, respectivamente), os valores de K_d variaram entre 776 e 1,05 x 10³ mL g⁻¹ e os valores de K_{oc} entre 2,20 x 10⁴ e 1,02 x 10⁴ mL g⁻¹ (LU et al., 2006).

Apesar das diferenças entre os valores de K_d e K_{oc} obtidos neste estudo e os disponíveis na literatura, pode-se considerar que há unanimidade quanto à afinidade da pendimetalina com a matéria orgânica do solo, possivelmente, devido ao seu alto potencial em formar ligações de hidrogênio (BAGLIERI et al., 2011; KOČÁREK et al., 2018) e interações hidrofóbicas (SARMAH et al., 2004).

Além disso, as variações observadas nos parâmetros K_d e K_{oc} podem ser explicadas pelas diferenças entre quantidade e composição dos componentes dos solos (KRUTZ et al., 2003) Nesse estudo, o solo utilizado apresentava 0,75% de carbono orgânico total e 7,5% de argila, além de 91% de areia, a qual é considerada inerte e não interage com as moléculas dos herbicidas. É possível observar que os teores de carbono e de argila são menores que os dos estudos supracitados, com exceção do estudo de KAUR et al. (2017), o qual apresentou valores de K_d mais próximos aos obtidos neste trabalho. Nos demais casos, os valores de K_d e K_{oc} foram consideravelmente maiores.

Dessa forma, as discrepâncias entre os coeficientes de sorção demonstram a influência do tipo de solo no fenômeno de sorção da pendimetalina à medida que os teores de carbono orgânico e argila aumentam. Isso pode ser explicado, principalmente, em função das particularidades das estruturas do carbono orgânico do solo, associadas ao seu grau de aromaticidade e polaridade (AHMAD et al., 2001; WANG & XING, 2005), bem como em função do teor de argila do solo, o qual apresenta correlação positiva com a sorção da pendimetalina (LU et al., 2006). Destaca-se que altos valores de K_d e K_{oc} indicam maior sorção das moléculas dos herbicidas aos colóides do solo e, conseqüentemente, menor disponibilidade dessas na solução do solo, onde devem permanecer para controle das plantas daninhas.

Outro fator importante também se encontra associado ao fato de que os estudos mencionados foram conduzidos com as soluções de pendimetalina em padrão analítico. Isso pode ter contribuído para o aumento da sorção em relação ao produto formulado, o qual possui características mais amenas, principalmente, quanto à hidrofobicidade, permitindo que as moléculas permaneçam em solução em maior proporção.

Alguns estudos utilizaram o modelo de Freundlich para determinar os parâmetros de sorção para o herbicida pendimetalina. No entanto, os valores de $1/n$ foram muito próximos à unidade, indicando boa aproximação entre os valores de K_d e K_f (ZHENG & COOPER, 1996; GALLI et al., 2011).

Para três solos com teores de carbono orgânico entre 1,1 e 2,6%, os valores de K_f variaram entre 169,88 e 200,35 mL g⁻¹ com valores de $1/n$ superiores a 0,94 (ZHENG & COOPER, 1996), também utilizando a formulação EC da pendimetalina e apresentando correlação positiva entre K_f e os teores de carbono orgânico e argila. Outro estudo utilizou solo com percentuais de carbono orgânico e argila equivalentes a 1,47 e 20,2%, respectivamente, e os valores de K_f apresentaram elevada diferença relacionada ao emprego de óleo parafínico (Grounded®) na solução de pendimetalina na formulação suspensão concentrada. Nesse caso, os valores de K_f foram equivalentes a 270, 1 e 3.096,4 mL g⁻¹ nos ensaios sem e com adjuvante, respectivamente (KOČÁREK et al., 2018). Esse aumento da sorção foi explicado devido ao revestimento da superfície do solo pelas moléculas alifáticas do adjuvante, as quais também possuem alta afinidade pelo herbicida (KOČÁREK et al., 2018).

Como, neste estudo, a isoterma para o sistema EC + Aureo® não foi obtida devido à retenção total da pendimetalina ao solo, não há como quantificar a diferença entre os coeficientes em relação à formulação EC isoladamente. No entanto, comparando-se em termos de porcentagem de sorção média, para a pendimetalina na formulação EC isoladamente, o valor foi de aproximadamente 85%, enquanto que para o sistema EC + Aureo®, o valor foi igual a 100% (Tabela 5). Ressalta-se que a sorção da pendimetalina em solo pode ser considerada elevada em ambos os casos.

Para o ensaio de sorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, o uso de adjuvante apresentou efeito contrário ao observado para o solo. Nesse caso, os valores de K_d e K_{oc} para a pendimetalina na formulação EC isoladamente foram iguais a 355,52 e 740,69 mL g⁻¹, enquanto que, para a pendimetalina no sistema EC + Aureo®, os valores foram iguais a 27,24 e 56,76 mL g⁻¹, respectivamente (Tabela 5; Figura 13).

Observa-se que com a utilização do Aureo® os valores de K_d e K_{oc} foram aproximadamente 13 vezes menores em comparação com os valores para a pendimetalina na formulação EC isoladamente, evidenciando a redução da intensidade de sorção da pendimetalina à palha de cana-de-açúcar com a adição do óleo vegetal, o que pode ser considerado importante sob o ponto de vista agrônomo no sentido de promover menor retenção do herbicida na palhada. De forma geral, a porcentagem média de pendimetalina sorvida em palha de cana-de-açúcar no ensaio com o sistema EC + Aureo® foi de 32% (Tabela 5), enquanto no ensaio utilizando a formulação EC isoladamente, a porcentagem média de pendimetalina sorvida foi de 77% (Tabela 5).

Estudos evidenciam que a retenção da pendimetalina à palha de cana-de-açúcar é extremamente elevada. Por exemplo, para a condução de ensaios de lixiviação, utilizando-se a proporção de 10 t ha⁻¹ de palha de cana-de-açúcar e a dose de pendimetalina equivalente a 2,31 kg i.a. ha⁻¹, não foram encontrados traços do herbicida na solução do lixiviado mesmo com a simulação de 100 mm de chuva, sendo essa característica de produto não lixiviável atribuída à baixa solubilidade da molécula em água e ao elevado valor de K_{oc} (ARALDI et al., 2015).

De forma geral, moléculas não iônicas e com baixa solubilidade em água, como a pendimetalina, são sorvidas com maior intensidade devido à intrínseca hidrofobicidade e à tendência de permanecer retida em matéria orgânica (SARMAH, 2004). Estudos com o

herbicida S-metolaclo e o fungicida epoxiconazol, os quais são não iônicos, demonstraram alta capacidade de sorção à palha de milho (ASLAM et al., 2013). Para o epoxiconazol, por exemplo, o valor de K_d foi equivalente a 192 mL g^{-1} e sua solubilidade em água também é considerada baixa como a solubilidade da pendimetalina, na ordem de $8,42 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ (ASLAM et al., 2013). Isso corrobora com o elevado valor de K_d encontrado para a pendimetalina na formulação EC isoladamente, cuja solubilidade da molécula equivale a $2,75 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$.

Como mencionado anteriormente, a solubilidade de determinado produto em água pode ser influenciada pela adição de adjuvantes, promovendo seu aumento (ZAIT et al., 2015). Isso pode ter contribuído para a menor capacidade de sorção da pendimetalina no sistema EC + Aureo® em comparação à formulação EC isoladamente. Nesse sentido, estudos com o herbicida glifosato, por exemplo, atribuem à baixa capacidade de sorção das moléculas à palha de milho devido à sua alta solubilidade em água (RAMPOLDI et al., 2011).

Como a transposição do herbicida pela palhada, através da ação da água da chuva, é altamente influenciada pela solubilidade do herbicida em água (SILVA & MONQUERO, 2013; GIORI et al., 2014), o presente trabalho pode ser considerado um indicativo de que a adição de Aureo® à calda do herbicida pendimetalina na formulação EC facilite a transposição das moléculas pela palha de cana-de-açúcar. Evidentemente outros fatores, como a quantidade de palhada no solo e a sua composição também devem ser avaliados.

Tabela 5. Parâmetros K_f , $1/n$, K_d e K_{oc} das isotermas de sorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar, segundo modelos de Freundlich e Linear, e seus respectivos critérios de seleção.

Sistemas	Modelos										
	Freundlich					Linear					
	K_f^a	$1/n^b$	R^{2c}	AIC_c^d	AIC_w^e	K_d^f	K_{oc}^g	R^2	AIC_c	AIC_w	$\%S^h$
Solo											
EC	18,48	1,00	0,99	44,40	0,076	18,48	2.477	0,99	39,40	0,92	85
Palha de cana-de-açúcar											
EC	355,54	1,00	0,99	72,34	0,034	355,52	740,69	0,99	65,68	0,97	77
EC + Aureo®	27,24	1,00	0,99	39,84	0,034	27,24	56,76	0,99	33,18	0,97	32

^a Coeficiente de Freundlich (mL g^{-1});

^b Coeficiente de linearidade;

^c Coeficiente de determinação;

^d Critério de Informação de Akaike corrigido;

^e Peso de Akaike;

^f Coeficiente linear (mL g^{-1});

^g Coeficiente de partição da fração orgânica (mL g^{-1}).

^h Porcentagem média de sorção (%)

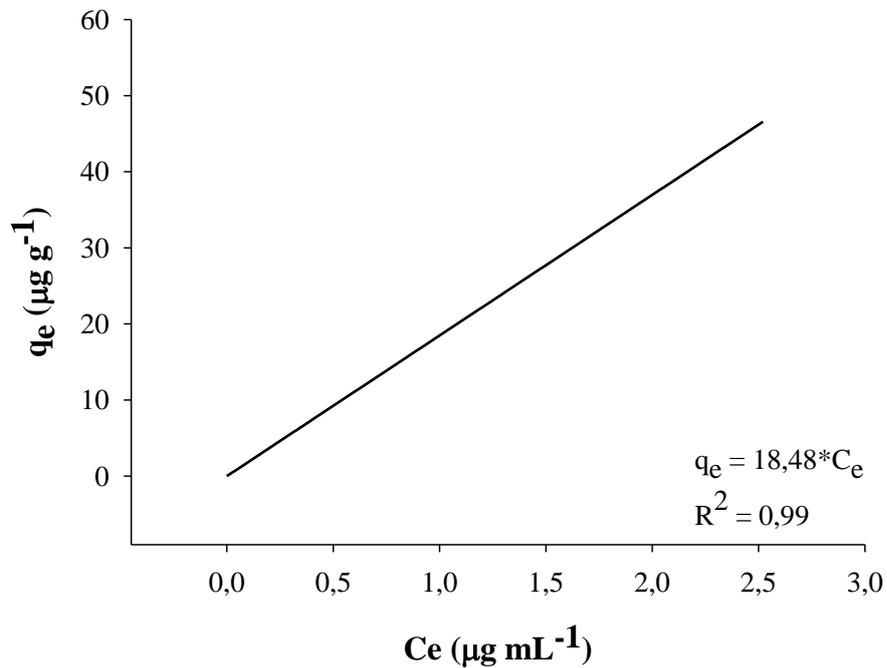
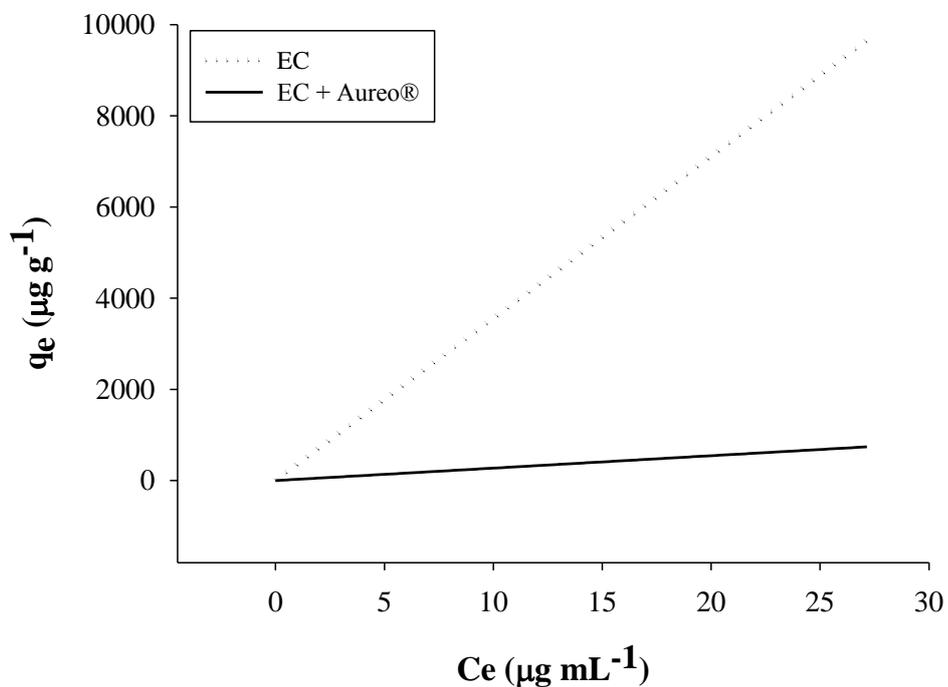


Figura 12. Estimativa da isoterma de sorção para a pendimetalina em solo, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.



EC: $q_e = 355,52 * C_e$; $R^2 = 0,99$
 EC + Aureo[®]: $q_e = 27,24 * C_e$; $R^2 = 0,99$

Figura 13. Estimativa da isoterma de sorção para a pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente e a mistura EC + Aureo[®].

Assim como para a sorção da pendimetalina, o modelo de isoterma mais aquedo para a dessorção também foi considerado o modelo linear, o qual apresentou os menores valores de AICc e os valores de AICw mais próximos de 1 para todos os sistemas considerados (Tabela 6). Além disso, os valores de $1/n$ também corresponderam à unidade e as mesmas equações foram obtidas para o modelo de Freundlich e o linear, sendo as isotermas consideradas do tipo C (Tabela 6; Figura 14; Figura 15).

A isoterma referente à dessorção da pendimetalina no sistema EC + Aureo[®] para o solo não foi obtida. Para esse sistema, a concentração final da pendimetalina no sobrenadante foi igual a zero independentemente da concentração inicial, indicando que a molécula não voltou para a solução com o tempo de agitação estabelecido. Já o valor de K_d para a dessorção da pendimetalina na formulação EC isoladamente foi equivalente a 19,28 mL g⁻¹, sendo ligeiramente superior ao encontrado no ensaio de sorção (Tabela 6; Figura 14). Nesse caso, a porcentagem de dessorção média foi de, aproximadamente, 12%, correspondendo à quantidade de pendimetalina que retornou à solução após o tempo de agitação estabelecido (Tabela 6).

Os valores de $1/n$ referentes à dessorção da pendimetalina reportados na literatura variaram entre 0,063 e 0,39, para os quais os menores valores estão associados ao solo com textura argilosa e se considera que houve histerese, ou seja, irreversibilidade do processo (KAUR et al., 2017). No entanto, para este estudo, foi selecionado o modelo linear tanto para os ensaios de sorção e dessorção, indicando que o índice de histerese, caracterizado pela razão entre $(1/n)_{dessorção}$ e $(1/n)_{sorção}$, correspondeu à unidade. Estudos conduzidos com o herbicida aminociclopiraclor e que apresentaram índices de histerese muito próximos à unidade, variando entre 1,04 e 1,07, relataram que o processo de sorção pode ser considerado reversível (FRANCISCO et al., 2017).

Essa diferença pode estar associada ao fato de que, nos estudos de Kaur et al. (2017), foi empregado o padrão analítico da pendimetalina para condução dos ensaios. Nesse caso, a solução com o padrão analítico da pendimetalina pode ter tido suas características hidrofóbicas acentuadas em comparação às soluções do produto formulado, o que pode ter contribuído para a irreversibilidade do processo.

Para a dessorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, considerando os sistemas EC isoladamente e EC + Aureo[®], os valores de K_d foram equivalentes a 369,62 e 71,49 mL g⁻¹, respectivamente (Tabela 6; Figura 15). Ambos foram maiores que os valores encontrados para a sorção, sendo o primeiro 4% maior e o segundo aproximadamente 3 vezes maior que os valores encontrados nos respectivos ensaios de sorção. De fato, a porcentagem média de dessorção para a pendimetalina na formulação EC isoladamente foi igual a 22%, enquanto que, para o sistema EC + Aureo[®], esse valor correspondeu a 58% (Tabela 6).

Dentro dessa perspectiva, pode-se considerar que o processo de dessorção da pendimetalina em palha de cana-de-açúcar é reversível e de forma mais contundente para o sistema EC + Aureo[®]. O índice de histerese para os dois sistemas também correspondeu à unidade, o que indica a reversibilidade do processo. Dessa forma, parte das moléculas inicialmente sorvida à palhada pode lixiviar e alcançar a superfície do solo, dependendo também da intensidade da chuva e da composição da palhada (ALLETO et al., 2012), o que pode levar ao aumento da eficiência do herbicida.

Ressalta-se que a ação dos adjuvantes nos processos de sorção e dessorção de herbicidas pré-emergentes não se encontra elucidada na literatura. Trabalhos recentes permitiram apenas a comparação da sorção da pendimetalina em solo, ao se utilizar óleo parafínico. Os dados obtidos neste estudo indicaram diferenças significativas na interação da pendimetalina com solo e palha de cana-de-açúcar, quando em solução com adjuvante.

Tabela 6. Parâmetros K_f , $1/n$ e K_d das isotermas de dessorção da pendimetalina em solo e em palha de cana-de-açúcar, segundo modelos de Freundlich e Linear, e seus respectivos critérios de seleção.

Sistemas	Modelos									
	Freundlich					Linear				
	K_f	$1/n$	R^2	AICc	AICw	K_d	R^2	AICc	AICw	%D ^a
Solo										
EC	19,28	1,00	0,99	39,51	0,034	19,28	0,99	32,85	0,97	12
Palha de cana-de-açúcar										
EC	369,62	1,00	0,99	65,81	0,0025	369,65	0,99	53,81	0,99	22
EC + Aureo [®]	71,49	1,00	0,62	61,55	0,034	71,49	0,62	54,88	0,97	58

^a Porcentagem de dessorção média (%).

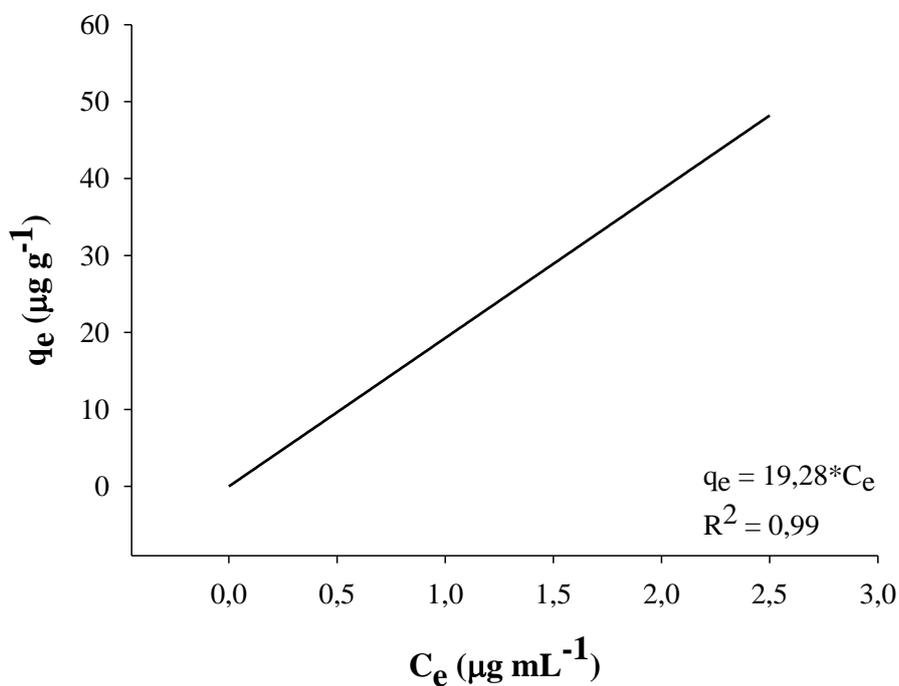
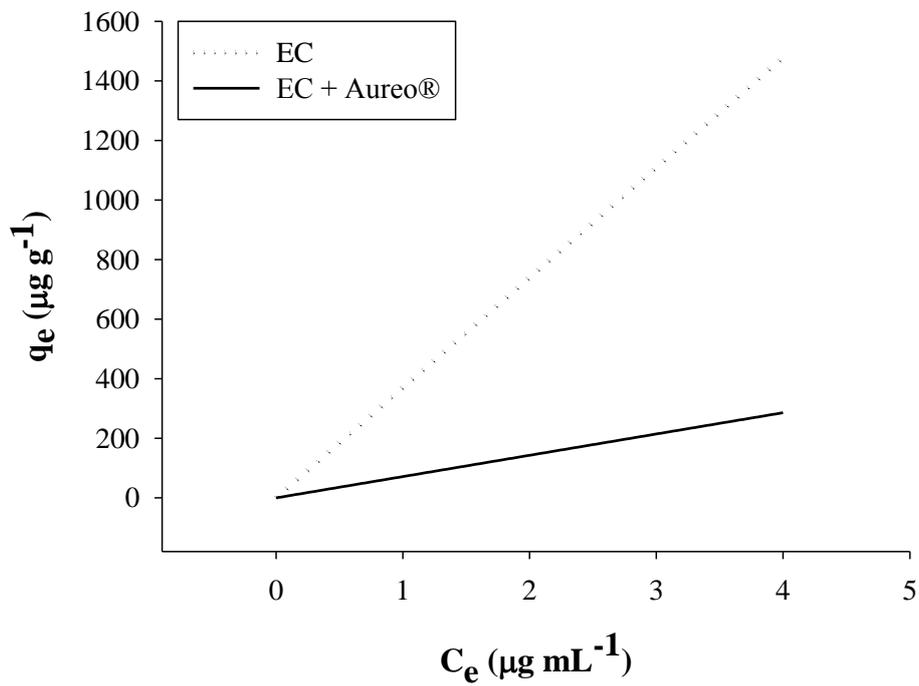


Figura 14. Estimativa da isoterma de dessorção para a pendimetalina em solo, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente.



EC: $q_e = 369,65 \cdot C_e$; $R^2 = 0,99$
 EC + Aureo®: $q_e = 71,49 \cdot C_e$; $R^2 = 0,62$

Figura 15. Estimativa da isoterma de dessorção para a pendimetalina em palha de cana-de-açúcar, de acordo com o modelo linear, considerando solução aquosa de pendimetalina na formulação EC isoladamente e a mistura EC + Aureo®.

6 CONCLUSÃO

A formulação EC do herbicida pendimetalina mostrou-se mais estável em relação à formulação CS, tanto visualmente, em relação aos parâmetros físico-químicos avaliados, quanto em termos de concentração na solução. Além disso, o uso do adjuvante Aureo[®] contribuiu para a estabilidade da formulação EC, apresentando concentração de pendimetalina na solução praticamente constante ao longo do tempo, sendo considerado o adjuvante com melhor desempenho entre os estudados.

A pendimetalina apresentou alta capacidade de sorção ao solo estudado tanto em sua aplicação isolada na formulação EC quanto em mistura com adjuvante. Considerando a retenção em palha de cana-de-açúcar, a capacidade de sorção da pendimetalina na formulação EC isoladamente foi maior em comparação ao sistema com Aureo[®], enquanto a capacidade de dessorção demonstrou-se menor. Em todos os casos avaliados, os valores de K_d referentes à sorção foram maiores que os respectivos valores para a dessorção, indicando a reversibilidade do processo.

7 REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13875. Agrotóxicos e afins - Avaliação de compatibilidade físico-química. Rio de Janeiro, 12p., 2014.
- AGROFIT – AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso: 15/10/2018.
- AHMAD, R.; KOOKANA, R. S.; ALSTON, A. M.; SKJEMSTAD, J. O. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v.35, n.5, p.878–884, 2001. doi:10.1021/es001446i.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos métodos analíticos**. Brasília, 2003. Disponível em: <http://www.portal.anvisa.gov.br/documents>. Acesso em: 10/10/2018.
- AGUIAR, D. A.; RUDORFF, B. F. T.; SILVA, W. F.; ADAMI, M.; MELLO, M. P. Remote sensing images in support of environmental protocol: monitoring the sugarcane harvest in São Paulo State, Brazil. **Remote Sensing**, v.3, n.12, p.2682–2703, 2011. doi:10.3390/rs3122682.
- ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v.30, n.2, p.367–400, 2010. doi:10.1051/agro/2009018.
- ALLETTO, L.; BENOIT, P.; BERGHEAUD, V.; COQUET, Y. Variability of retention process of isoxaflutole and its diketone nitrile metabolite in soil under conventional and conservation tillage. **Pest Management Science**, v.68, n.4, p.610–617, 2012. doi:10.1002/ps.2304.
- ANDR, J.; KOČÁREK, M.; JURŠÍK, M.; FENDRYCHOVÁ, V.; TICHÝ, L. Effect of adjuvants on the dissipation, efficacy and selectivity of three different pre-emergent sunflower herbicides. *Plant Soil Environment*, v.63, n. 9, p.409–415, 2017. doi: 10.17221/365/2017-PSE.
- ARALDI, R.; VELINI, E. D.; GIOVANNA, L. G. C.; TROPALDI, L.; SILVA, I. P. F. S.; CARBONARI, C. A. Performance of herbicides in sugarcane straw. **Ciência Rural**, v.45, n.12, p.2106–2112, 2015. doi: 10.1590/0103-8478cr20141244.
- ASLAM, S.; GARNIER, P.; RUMPEL, C.; PARENT, S. E.; BENOIT, P. Adsorption and desorption behavior of selected pesticides as influenced by decomposition of maize mulch. **Chemosphere**, v.91, n.11, 1447–1455, 2013. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.005.
- AZANIA, C. A. M.; ROLIM, J. C.; CASAGRANDE, A. A.; LAVORENTI, N. A.; AZANIA, A. A. P. M. Seletividade de herbicidas: III – aplicação de herbicidas em pós emergência inicial e tardia da cana-de-açúcar na época de estiagem. **Planta Daninha**, v.24, n.3, p.489–495, 2006. doi: 10.1590/S0100-83582006000300010.
- BAGLIERI, A.; GENNARI, M.; ARENA, M.; ABBATE, C. The adsorption and degradation of chlorpyrifos methyl, pendimethalin and metalaxyl in solid urban waste compost. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v.46, n.6, p.454–460, 2011. doi: 10.1080/03601234.2011.583841.
- BALDOTTO, M. A.; CANELA, M. C.; CANELLAS, L. P.; DOBBS, L. B.; VELLOSO, A. C. X. Redox index of soil carbon stability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.5, p. 1543–1551, 2010. doi: 10.1590/S0100-06832010000500007.

- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, v.61, p.856–881, 2014. doi:10.1590/0034-737x201461000011.
- BANKS, P. A.; ROBINSON, E. L. The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. **Weed Science**, v.30, n.2, p.164–168, 1982. Doi: 10.1017/S0043174500062263.
- BANKS, P. A.; ROBINSON, E. L. The fate of oryzalin applied to straw-mulched and nonmulched soils. **Weed Science**, v.32, n.2, p.269–272, 1984. doi: 10.1017/S0043174500058938.
- BASF S/A. Disponível em: <https://www.basf.com>. Acesso em: 15/10/2018.
- BERTÉ, L. N.; COSTA, N. V.; RAMELLA, J. R. P. Effects of clomazone formulations at the initial development of *Jatropha curcas*. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.45, n.4, p.364–369, 2015. doi: 10.1590/1983-40632015v4535699.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, n.1, p.1–18, 2004. doi:10.1016/j.jcis.2004.04.005.
- BRANDANI, C. B.; ABBRUZZINI, T. F.; WILLIAMS, S.; EASTER, M.; PELLEGRINO CERRI, C. E.; PAUSTIAN, K. Simulation of management and soil interactions impacting SOC dynamics in sugarcane using the CENTURY Model. **GCB Bioenergy**, v.7, n.4, p.646–657, 2014. doi:10.1111/gcbb.12175.
- BORDONAL, R. de O.; LAL, R.; RONQUIM, C. C.; DE FIGUEIREDO, E. B.; CARVALHO, J. L. N.; MALDONADO, W.; MILORI, D. M. B. R.; LA SCALA, N. Changes in quantity and quality of soil carbon due to the land-use conversion to sugarcane (*Saccharum officinarum*) plantation in southern Brazil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.240, p.54–65, 2017. doi:10.1016/j.agee.2017.02.016.
- BORDONAL, R. de O.; CARVALHO, J. L. N.; LAL, R.; DE FIGUEIREDO, E. B.; DE OLIVEIRA, B. G.; LA SCALA, N. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v.38, n.2, p.13–34, 2018a. doi:10.1007/s13593-018-0490-x.
- BORDONAL, R. de O.; MENANDRO, L. M. S.; BARBOSA, L. C.; LAL, R.; MILORI, D. M. B. P.; KOLLN, O. T.; FRANCO, H. C. J.; CARVALHO, J. L. N. Sugarcane yield and soil carbon response to straw removal in south-central Brazil. **Geoderma**, v.328, p.79–90, 2018b. doi:10.1016/j.geoderma.2018.05.003.
- BUENO, M. R.; ALVES, G. S.; PAULA, A. D. M.; CUNHA, J. P. A. R. Volume de calda e adjuvantes no controle de plantas daninhas com glyphosate. **Planta Daninha**, v.31, n.3, p.705–713, 2013. doi: 10.1590/S0100-83582013000300022.
- BUHLER, D.D. Influence of tillage systems on weed population dynamics and management in corn and soybean in the central USA. **Crop Science**, v.35, n.5, p.1247–1258, 1995. doi: 10.2135/cropsci1995.0011183X003500050001x.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel Inference. **Sociological Methods & Research**, v.33, n.2, p.261–304, 2004. doi:10.1177/0049124104268644.
- CALDEIRA-PIRES, A.; BENOIST, A.; LUZ, S. M. da; SILVERIO, V. C.; SILVEIRA, C. M.; MACHADO, F. S. Implications of removing straw from soil for bioenergy: An LCA of ethanol production using total sugarcane biomass. **Journal of Cleaner Production**, v.181, p.249–259, 2018. doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.119.

- CARBONARI, C. A.; GOMES, G. L. G. C.; TRINDADE, M. L. B.; SILVA, J. R. M.; VELINI, E. D. Dynamics of Sulfentrazone Applied to Sugarcane Crop Residues. **Weed Science**, v.64, n.1, p.201–206, 2016. doi:10.1614/ws-d-14-00171.1.
- CARVALHO, J. L. N.; NOGUEIROL, R. C.; MENANDRO, L. M. S.; BORDONAL, R. de O.; BORGES, C. D.; CANTARELLA, H.; FRANCO, H. C. J. Agronomic and environmental implications of sugarcane straw removal: a major review. **Global Change Biology Bioenergy**, v.9, n.7, p.1181–1195, 2016. doi:10.1111/gcbb.12410.
- CARVALHO, J. L. N.; HUDIBURG, T. W.; FRANCO, H. C. J.; DELUCIA, E. H. Contribution of above- and belowground bioenergy crop residues to soil carbon. **GCB Bioenergy**, v.9, n.8, p.1333–1343, 2017. doi:10.1111/gcbb.12411.
- CERRI, C. C.; GALDOS, M. V.; MAIA, S. M. F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B. J.; POWLSON, D.; CERRI, C. E. P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science**, v.62, n.1, p.23–28, 2011. doi:10.1111/j.1365-2389.2010.01315.x.
- CHAUHAN, B. S.; GILL, G. S.; PRESTON, C. Tillage system effects on weed ecology, herbicide activity and persistence: a review. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v.46, n.12, p.1557–1570, 2006. doi:10.1071/ea05291.
- CHAUHAN, B. S.; SINGH, R. G.; MAHAJAN, G. Ecology and management of weeds under conservation agriculture: A review. **Crop Protection**, v.38, p.57–65, 2012. doi:10.1016/j.cropro.2012.03.010.
- CHHOKAR, R. S.; SHARMA, R. K.; SHARMA, I. Weed management strategies in wheat – A review. **Journal of Wheat Research**, v.4, n.2, p.1–21, 2012.
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; BORGES, A.; NICOLAI, M.; CARVALHO, S. J. P.; LÓPEZ-OVEREJO, R. F.; MONQUERO, P. A. Carfentrazone-ethyl applied in post-emergence to control *Ipomoea* spp. and *Commelina benghalensis* in sugarcane crop. **Planta Daninha**, v.24, n.1, p.83–90, 2006. doi: 10.1590/S0100-83582006000100011.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Safra 2018/2019 - Primeiro levantamento, v.5, Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 05/09/2018.
- CORREIA, N. M.; DURIGAN, J. C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.22, n.1, p.11–17, 2004. doi: 10.1590/S0100-83582004000100002.
- CORREIA, N. M.; KRONKA JR., B. Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca. **Planta Daninha**, v.28, n.spe, p.1143–1153, 2010. doi: 10.1590/S0100-83582010000500022.
- CURRAN, W. S. Persistence of herbicides in soil. **Crops & Soils**, v.49, n.5, p.16– 21, 2016. doi:10.2134/cs2016-49-0504.
- DAO, T. H. Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. **Journal of Environmental Quality**, v.20, n.1, p.203–208, 1991. doi: 10.2134/jeq1991.00472425002000010032x.
- DERR, J.; ROBERTSON, L.; WATSON, E. Leaching behavior of two pendimethalin formulations in a soilless growing medium. **Weed Science**, v.63, n.2, p.555–560, 2015. doi:10.1614/ws-d-14-00142.1.

- DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIRA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v.33, n.1, p.14–19, 2010. doi: 10.1590/S0100-40422010000100003.
- DUARTE, C. G.; GAUDREAU, K.; GIBSON, R. B.; MALHEIROS, T. F. Sustainability assessment of sugarcane-ethanol production in Brazil: A case study of a sugarcane mill in São Paulo state. **Ecological Indicators**, v.30, p.119–129, 2013. doi:10.1016/j.ecolind.2013.02.011.
- DUKE, S. O. Overview of Herbicide Mechanisms of Action. **Environmental Health Perspectives**, v.87, p.263–271, 1990. doi:10.2307/3431034.
- EMBRAPA - Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção / dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, n.6, p.849–854, 2004. doi: 10.1590/S0100-40422004000600002.
- FERCHAUD, F.; VITTE, G.; MARY, B. Changes in soil carbon stocks under perennial and annual bioenergy crops. **GCB Bioenergy**, v.8, n.2, p.290–306, 2016. doi:10.1111/gcbb.12249.
- FERREIRA, E. A.; PROCÓPIO, S. O.; GALON, L.; FRANCA, A. C.; CONCENÇO, G.; SILVA, A. A.; ASPIAZU, I.; SILVA, A. F.; TIRONI, S. P.; ROCHA, P. R. R. Manejo de plantas daninhas em cana crua. *Planta Daninha*, v.28, n.4, p.915–925, 2010. doi: 10.1590/S0100-83582010000400025.
- FILHO, R. V.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. **Visão Agrícola**, v.3, n.1, p.32–37, 2004.
- FORTES, C.; TRIVELIN, P. C. O.; VITTI, A. C. Long-term decomposition of sugarcane harvest residues in Sao Paulo state, Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v.42, p.189–198, 2012. doi:10.1016/j.biombioe.2012.03.011.
- FRANCISCO, J. G.; MENDES, K. F.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L.; GUIMARÃES, A. C. D. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v.52, n.7, p.470–475, 2017. doi:10.1080/03601234.2017.1301758.
- FRANCO, H. C. J.; PIMENTA, M. T. B.; CARVALHO, J. L. N.; MAGALHÃES, P. S. G.; ROSSELL, C. E. V.; BRAUNBECK, O. A.; VITTI, A. C.; KÖLLN, O. T.; ROSSI NETO, J. Assessment of sugarcane trash for agronomic and energy purposes in Brazil. **Scientia Agricola**, v.70, n.5, p.305–312, 2013. doi:10.1590/s0103-90162013000500004.
- FREITAS, S. P.; OLIVEIRA, A. R.; FREITAS, S. J.; SOARES, L. M. S. Controle químico de *Rottboellia exaltata* em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.22, n.3, p.461–466, 2004. doi: 10.1590/S0100-83582004000300017.
- GALDOS, M. V.; CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P.; PAUSTIAN, K.; VAN ANTWERPEN, R. Simulation of sugarcane residue decomposition and aboveground growth. **Plant Soil**, v.326, p.243–259, 2010. doi: 10.1007/s11104-009-0004-3.
- GALLI, A.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. Pendimethalin determination in natural water, baby food and river sediment samples using electroanalytical methods. **Microchemical Journal**, v.98, n.1, p.135–143, 2011. doi:10.1016/j.microc.2010.12.009.
- GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The Role of Sugarcane Residues in the Sorption and Leaching of Herbicides in Two Tropical Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.225, n.4, p.1935–1943, 2014. doi:10.1007/s11270-014-1935-8.

- GUERRA, N.; OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A. M.; PUTON, G.; GARRIDO, T. H. P. Influence of precipitation and sugarcane straw in aminocyclopyrachlor and indaziflam control efficiency. **Planta Daninha**, v.33, n.3, p.535–542, 2015. doi:10.1590/s0100-83582015000300015.
- GUPTA, S.; GAJBHIYE, V. T.; KALPANA; AGNIHOTRI, N. P. Leaching behavior of imidacloprid formulations in soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.68, n.4, p.502–508, 2002. doi:10.1007/s001280283.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.597-612, 2001. doi:10.2136/sssaj2001.653597x.
- HASSUANI, S.J; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. C. Biomass power generation: sugarcane, bagasse and trash. **Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) e Centro de Tecnologia Canavieira (CTC)**. São Paulo, 2005.
- HATZINIKOLAOU, A. S.; ELEFTHEROHORINOS, I. G.; VASILAKOGLU, I. B. Influence of Formulation on the Activity and Persistence of Pendimethalin. **Weed Technology**, v.18, n.2, p.397–403, 2004. doi:10.1614/wt-03-121r1.
- HAZEN, J. L. Adjuvants – Terminology, Classification and Chemistry. **Weed Technology**, v.14, n.7, p.773–784, 2000. doi: 10.1614/0890-037X(2000)014[0773:ATCAC]2.0.CO;2.
- ISOFIT – Isotherm Fitting Tool. Disponível em: <http://www.eng.buffalo.edu/~lsmatott/IsoFit/IsoFitMain.html>. Acesso em: 15/06/2018.
- KAH, M.; HOFMANN, T. Nanopesticide research: Current trends and future priorities. **Environment International**, v.63, p.224–235, 2014. doi:10.1016/j.envint.2013.11.015.
- KAUR, P.; MAKKAR, A.; KAUR, P.; SHILPA. Temperature dependent adsorption–desorption behaviour of pendimethalin in Punjab soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.100, n.1, p.167–175, 2017. doi:10.1007/s00128-017-2235-y.
- KAUSHIK, P.; SHAKIL, N. A.; KUMAR, J.; SINGH, M. K.; SINGH, M. K.; YADAV, S. K. Development of controlled release formulations of thiram employing amphiphilic polymers and their bioefficacy evaluation in seed quality enhancement studies. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v.48, n.8, p.677–685, 2013. doi:10.1080/03601234.2013.778614.
- KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. In: GUEDES, J. V. C.; DORNELLES, S. B. (Org.). **Tecnologia e segurança na aplicação de agrotóxicos: novas tecnologias**. Santa Maria: Departamento de Defesa Fitossanitária; Sociedade de Agronomia de Santa Maria, p.39–51, 1998.
- KNOWLES, A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. **The Environmentalist**, v.28, n.1, p.35–44, 2007. doi:10.1007/s10669-007-9045-4.
- KNOWLES, A. Global trends in pesticide formulation technology: the development of safer formulations in China. **Outlooks on Pest Management**, v.20, n.4, p.165–170, 2009. doi:10.1564/20aug06.
- KOČÁREK, M.; KODEŠOVÁ, R.; SHARIPOV, U.; JURŠÍK, M. Effect of adjuvant on pendimethalin and dimethenamid-P behaviour in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.354, p.266–274, 2018. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.04.073.

- KOGAN, M.; PÉREZ, A. Herbicidas, fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción. **Ciencia e investigación agraria: revista latinoamericana de ciencias de la agricultura**, v.31, n.2, 321 p., 2003. doi: 10.7764/rcia.v31i2.299.
- KPGAH, J.; SHA'ATO, R.; WUANA, R. A.; TOR-ANYIIN, T. A. Kinetics of sorption of pendimethalin on soil samples obtained from the banks of rivers Katsina-Ala and Benue, Central Nigeria. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v.4, p.37–42, 2016. doi: 10.4236/gep.2016.41004.
- KRUTZ, L. J.; SENSEMAN, S. A.; MCINNES, K. J.; ZUBERER, D. A.; TIERNEY, D. P. Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n.25, p.7379–7384, 2003. doi:10.1021/jf0348572.
- KUMAR, T. P.; CHINNAMUTHU, C. R. An attempt to synthesis a new nanoformulation of pendimethalin herbicide for slow release using direct encapsulation technique. **Trends in Biosciences**, v.7, n.13, p.1687–1692, 2014.
- LEAL, M. R. L. V.; GALDOS, M. V.; SCARPARE, F. V.; SEABRA, J. E. A.; WALTER, A.; OLIVEIRA, C. O. F. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. **Biomass and Bioenergy**, v.53, p.11–19, 2013. doi:10.1016/j.biombioe.2013.03.007.
- LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, n.1-3, p.462–468, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.105.
- LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v.45, n.2, p.307–320, 1997. doi: 10.1017/S0043174500092882.
- LOCKE, M. A.; REDDY, K. N.; GASTON, L. A.; ZABLOTOWICZ, R. M. Adjuvant modification of herbicide interactions in aqueous soil suspensions. **Soil Science**, v.167, n.7, p.444–452, 2002. doi:10.1097/00010694-200207000-00003.
- LOPES, I. M. **Manejo da quantidade de palhada da cana-de-açúcar: qualidade do solo, produção da cultura e emissão de N₂O em diferentes condições edafoclimáticas**. Tese doutorado, PPG-CS. 2018.
- LU, J.; WU, L.; NEWMAN, J.; FABER, B.; MERHAUT, D. J.; GAN, J. Sorption and degradation of pesticides in nursery recycling ponds. **Journal of Environment Quality**, v.35, n.5, p.1795–1802, 2006. doi:10.2134/jeq2006.0123.
- LUCON, O.; GOLDEMBERG, J. São Paulo – The “other” Brazil: different pathways on climate change for state and federal governments. **The Journal of Environment & Development**, v.19, n.3, p.335–357, 2010. doi:10.1177/1070496510378092.
- MACIEL, C. D. G.; VELINI, E. D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. **Planta Daninha**, v.23, n.3, p.471–481, 2005. doi: 10.1590/S0100-83582005000300011.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2016/2017 a 2026/2027**. Assessoria de Gestão Estratégica. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov>. Acesso em: 05/09/2018.

- MARTINS, D.; GONÇALVES, C. G.; JUNIOR, A. C. da S. Cobertura morta de inverno e controle químico sobre plantas daninhas na cultura do milho. *Revista Ciência Agronômica*, v.47, n.4, p.649–657, 2016. doi: 10.5935/1806-6690.20160078.
- MARTINS, D.; VELINI, E. D.; MARTINS, C. C.; SOUZA, L. S. de. Emergência em campo de dicotiledôneas infestantes em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.17, n.1, p.151–161, 1999. doi: 10.1590/S0100-83581999000100014.
- MATOS, A. K. A.; CARBONARI, C. A.; GOMES, L. G. C.; VELINI, E. D. Dynamics of preemergent herbicides in production systems with straw. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.15, n.1, p.97–106, 2016. doi: 10.7824/rbh.v15i1.441.
- MATTOS, A. G.; SOBRINHO, N. M. B. do A.; LIMA, E. S. A.; GUEDES, J. N.; SOUSA, F. F. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Paraíba – RJ, Brasil. **Revista Ciência Agronômica**, v.37, n.1, p.1–12, 2016. doi: 10.5935/1806-6690.20160001.
- MENANDRO, L. M. S.; CANTARELLA, H.; FRANCO, H. C. J.; KÖLLN, O. T.; PIMENTA, M. T. B.; SANCHES, G. M.; RABELO, S. C.; CARVALHO, J. L. N. Comprehensive assessment of sugarcane straw: implications for biomass and bioenergy production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.11, n.3, p.488–504, 2017. doi:10.1002/bbb.1760.
- MONQUERO, P. A.; AMARAL, L.R.; BINHA, D. P.; SILVA, P. V., SILVA, A. C.; MARTINS, F. R. A. Mapas de infestação de plantas daninhas em diferentes sistemas de colheita da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.26, n.1, p.47–55, 2008. doi: 10.1590/S0100-83582008000100005.
- MULQUEEN, P. Recent advances in agrochemical formulation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.106, n.1-3, p.83–107, 2003. doi:10.1016/s0001-8686(03)00106-4.
- NICOLAI, M.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Interações entre glyphosate e adubos foliares sobre parâmetros agronômicos do herbicida. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas**, v.15, n.3, p.39–43, 2007.
- OECD – Organisation for Economic Co-Operation and Development. **Adsorption – desorption using a batch equilibrium method**. Paris, 44p., 2000.
- OLIVEIRA, H. C.; STOLF-MOREIRA, R.; MARTINEZ, C. B. R.; GRILLO, R.; DE JESUS, M. B.; FRACETO, L. F. Nanoencapsulation Enhances the Post-Emergence Herbicidal Activity of Atrazine against Mustard Plants. **Plos One**, v.10, n.7, e0132971, 2015. doi:10.1371/journal.pone.0132971.
- OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v.41, n.2, p.97–110, 2001. doi:10.1046/j.1365-3180.2001.00219.x.
- OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**, Viçosa, p.187–248, 2009.
- OLIVEIRA, M.F.; COLONNA, I.; PRATES, H.T.; MANTOVANI, E.C.; GOMIDE, R.L.; OLIVEIRA JR., R.S. Sorção do herbicida imazaquin em Latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.787–793, 2004. doi: 10.1590/S0100-204X2004000800009.
- OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p.263–304, 2011.

- PASSOS, A. B. R. J.; FREITAS, M. A. M.; TORRES, L. G.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v.48, n.8, p.646–650, 2013. doi:10.1080/03601234.2013.777313.
- PENNER, D. Activator Adjuvants1. **Weed Technology**, v.14, n.4, p.785–791, 2000. doi:10.1614/0890-037x(2000)014[0785:aa]2.0.co;2.
- PETOSA, A. R.; RAJPUT, F.; SELVAM, O.; ÖHL, C.; TUFENKJI, N. Assessing the transport potential of polymeric nanocapsules developed for crop protection. **Water Research**, v.111, p.10–17, 2017. doi:10.1016/j.watres.2016.12.030.
- PINHEIRO, É. F. M.; DE CAMPOS, D. V. B.; DE CARVALHO BALIEIRO, F.; DOS ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G. Tillage systems effects on soil carbon stock and physical fractions of soil organic matter. **Agricultural Systems**, v.132, p.35–39, 2015. doi:10.1016/j.agsy.2014.08.008.
- PROSDOCIMI, M.; JORDÁN, A.; TAROLLI, P.; KEESSTRA, S.; NOVARA, A.; CERDÀ, A. The immediate effectiveness of barley straw mulch in reducing soil erodibility and surface runoff generation in Mediterranean vineyards. **Science of The Total Environment**, v.547, p.323–330, 2016. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.12.076.
- RAMASAHAYAM, S. Pendimethalin. **Encyclopedia of Toxicology**, p.765–767, 2014. doi:10.1016/b978-0-12-386454-3.00417-6.
- RAMPOLDI, E. A.; HANG, S.; BARRIUSO, E. The fate of glyphosate in crop residues. **Soil Science Society of America Journal**, v.75, n.2, p.553–559, 2011. doi:10.2136/sssaj2010.0105.
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria 2018. URL: <https://www.R-project.org/>.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771–780, 2004. doi: 10.1590/S0100-40422004000500017.
- RODRIGUES, B.N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. **Planta Daninha**, v.11, n.1–2, p.21–28, 1993. doi: 10.1590/S0100-83581993000100004.
- RODRÍGUEZ-LIÉBANA, J. A.; MINGORANCE, M. D.; PEÑA, A. Sorption of hydrophobic pesticides on a Mediterranean soil affected by wastewater, dissolved organic matter and salts. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.3, p.650–654, 2011. doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.009.
- SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A.R.; SHELTON, D.R. Effect of tillage age on herbicide dissipation: a side-by-side comparison using microplots. **Soil Science**, v.163, n.11, p.883–890, 1998. doi: 10.1097/00010694-199811000-00005.
- SARMAH, A. K.; MÜLLER, K.; AHMAD, R. Fate and behaviour of pesticides in the agroecosystem—a review with a New Zealand perspective. **Australian Journal of Soil Research**, v.42, n.2, p.125–154, 2004. doi:10.1071/sr03100.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v.35, n.5, p.1004–1010, 2012. doi:10.1590/s0100-40422012000500025.

SÃO PAULO. Lei n° 11.241, de 19 de setembro de 2002. **Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas.** São Paulo, 2002. Disponível em: <https://www.al.sp.gov.br>. Acesso em: 10/09/2018.

SÃO PAULO. Resolução conjunta SMA/SAA – 3, de 6 de abril de 2018. **Aprova o regulamento das Diretivas Técnicas do Protocolo Agroambiental “Etanol Mais Verde”.** São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.ambiente.sp.gov.br>. Acesso em: 10/09/2018.

SELIM, H. M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environment Quality**, v.32, n.4, p.1445–1454, 2003. doi:10.2134/jeq2003.1445.

SELIM, H. M.; NAQUIN, B. J. Retention of metribuzin by sugarcane residue. **Soil Science**, v.176, n.10, p.520–526, 2011. doi:10.1097/ss.0b013e31822b3a5c.

SELIM, H. M.; NAQUIN, B. J.; LIAO, L. Adsorption and desorption of atrazine retention by sugarcane residue and soils. **Soil Science**, v.177, n.5, p.332–337, 2012. doi:10.1097/ss.0b013e3182498ca5.

SENESI, G. S.; MARTIN-NETO, L.; VILLAS-BOAS, P. R.; NICOLODELLI, G.; MILORI, D. M. B. P. Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils: a review. **Journal of Soils and Sediments**, v.18, n.4, p.1292–1302, 2016. doi:10.1007/s11368-016-1539-6.

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

SHAH, J.; RASUL JAN, M.; SHEHZAD, F.; ARA, B. Quantification of pendimethalin in soil and garlic samples by microwave-assisted solvent extraction and HPLC method. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.175, n.1-4, p.103–108, 2010. doi:10.1007/s10661-010-1496-2.

SHANG, Q.; SHI, Y.; ZHANG, Y.; ZHENG, T.; SHI, H. Pesticide-conjugated polyacrylate nanoparticles: novel opportunities for improving the photostability of emamectin benzoate. **Polymers for Advanced Technologies**, v.24, n.2, p.137–143, 2012. doi:10.1002/pat.3060.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.6, p.2899–2907, 2001. doi:10.1021/jf001485d.

SIGUA, G. C.; ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. **Soil Science**, v.156, n.4, p.225–232, 1993. doi:10.1097/00010694-199310000-00002.

SILVA, J. R. V.; COSTA, N. V.; MARTINS, D. Efeito da palhada de cultivares de cana-de-açúcar na emergência de *Cyperus rotundus*. **Planta Daninha**, v.21, n.3, p.373–380, 2003. doi:10.1590/S0100-83582003000300004.

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

SILVA, A. A., VIVIAN, R., OLIVEIRA Jr., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p.189–248, 2013.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B. A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, v.74, n.1-2, p.65–105, 1996. doi:10.1016/s0016-7061(96)00036-5.

SONDHIA, S. Herbicides residues in soil, water, plants and non-targeted organisms and human health implications: an Indian perspective. **Indian Journal of Weed Science**, v.46, n.1, p.66–85, 2014.

SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. **Ciencia e Investigación Agraria**, v.36, n.1, p.27–42, 2009. doi:10.4067/s0718-16202009000100002.

SORENSEN, B. A.; SHEA, P. J.; ROETH, F. W. Effects of tillage, application time and rate on metribuzin dissipation. **Weed Research**, v.31, n.6, p.333–345, 1991. doi:10.1111/j.1365-3180.1991.tb01773.x.

SOUSA JUNIOR, J. G. de A.; CHERUBIN, M. R.; OLIVEIRA, B. G.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C.; FEIGL, B. J. Three-year soil carbon and nitrogen responses to sugarcane straw management. **BioEnergy Research**, v.11, n.2, p.249–261, 2018. doi:10.1007/s12155-017-9892-x.

SYSTAT SOFTWARE Inc. – SSI. **Sigmaplot for Windows, version 11.0**. 2008. Disponível em: <http://www.systat.com/produtcs/sigmaplot>.

STREIT, B.; RIEGER, S. B.; STAMP, P.; RICHNER, W. Weed populations in winter wheat as affected by crop sequence, intensity of tillage and time of herbicide application in a cool and humid climate. **Weed Research**, v.43, n.1, p.20–32, 2003. doi:10.1046/j.1365-3180.2003.00310.x.

TANDON, S. Dissipation of pendimethalin in soybean crop under field conditions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.96, n.5, p.694–698, 2016. doi:10.1007/s00128-016-1764-0.

THORBURN, P. J.; MEIER, E. A.; COLLINS, K.; ROBERTSON, F. A. Changes in soil carbon sequestration, fractionation and soil fertility in response to sugarcane residue retention are site-specific. **Soil and Tillage Research**, v.120, p.99–111, 2012. doi:10.1016/j.still.2011.11.009.

TSUJI, K. Microencapsulation of pesticides and their improved handling safety. **Journal of Microencapsulation**, v.18, n.2, p.137–147, 2001. doi:10.1080/026520401750063856.

TU, M.; HURD, C.; RANDALL, J. M. Weed control methods handbook: tool and techniques for use in natural areas. **The Nature Conservancy**, 2001.

UNDABEYTIA, T.; RECIO, E.; MAQUEDA, C.; SÁNCHEZ-VERDEJO, T.; BALEK, V. Slow diuron release formulations based on clay–phosphatidylcholine complexes. **Applied Clay Science**, v.55, p.53–61, 2012. doi:10.1016/j.clay.2011.10.005.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3050, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: 24/06/2018.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Conceitos e aplicações dos adjuvantes**. EMBRAPA Trigo, Passo Fundo, RS, 2006.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v.4, p.5–9, 2018. doi:10.1016/j.coesh.2018.03.001.

WANG, K.; XING, B. Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin. **Environmental Science & Technology**, v.39, n.21, p.8333–8340, 2005. doi:10.1021/es050737u.

ZAIT, Y.; SEGEV, D.; SCHWEITZER, A.; GOLDWASSER, Y.; RUBIN, B.; MISHAEL, Y. G. Development and Employment of Slow-Release Pendimethalin Formulations for the Reduction of Root Penetration into Subsurface Drippers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.63, n.6, p.1682–1688, 2015. doi:10.1021/jf504839q.

ZHANG, D.; ZHANG, X.; LUO, J.; LI, B.; WEI, Y.; LIU, F. Causation Analysis and Improvement Strategy for Reduced Pendimethalin Herbicidal Activity in the Field after Encapsulation in Polyurea. **ACS Omega**, v.3, n.1, p.706–716, 2018. doi:10.1021/acsomega.7b01651.

ZHENG, S. Q.; COOPER, J. F. Adsorption, desorption, and degradation of three pesticides in different soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.30, n.1, p.15–20, 1996. doi:10.1007/bf00211324.

ZIMDAHL, R. L. Herbicide formulation. Fundamentals of Weed Science. 5ed. **Academic Press**, p.501–509, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-811143-7.00017-2.