



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE
PERNAMBUCO - UFRPE
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA – DTR
Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental
PPEAMB

EFICÁCIA DO BIOCARVÃO NO CONTROLE DA LIXIVIAÇÃO DO IMAZAPIC NO SOLO

Zabele Laís Lyra Mendonça

Orientador: Prof. Dr. André Maciel Netto

Co-orientador: Prof. Dr. João Paulo Siqueira da Silva

Recife, PE
Agosto, 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO -
UFRPE
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA – DTR
Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental
PPEAMB

Zabele Laís Lyra Mendonça

**EFICÁCIA DO BIOCARVÃO NO CONTROLE DA E LIXIVIAÇÃO DO
IMAZAPIC NO SOLO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, Área de Concentração: Tecnologia e Gestão do Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Maciel Netto

Co-orientador: Prof. Dr. João Paulo Siqueira da Silva

Recife, PE
Agosto, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- 12e Lyra Mendonça, Zabele Laís
EFICÁCIA DO BIOCARVÃO NO CONTROLE DA LIXIVIAÇÃO DO IMAZAPIC NO SOLO: / Zabele Laís Lyra
Mendonça. - 2019.
56 f. : il.
- Orientador: André Maciel Netto.
Coorientador: João Paulo Siqueira da Silva.
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, 2019.
1. AGROTÓXICO. 2. IMAZAPIC. 3. BIOCARVÃO. 4. MOBILIDADE. I. Netto, André Maciel, orient. II. Silva, João Paulo Siqueira da, coorient. III. Título

CDD 620.8

**EFICÁCIA DO BIOCARVÃO NO CONTROLE DA E LIXIVIAÇÃO DO
IMAZAPIC NO SOLO**

Zabele Laís Lyra Mendonça

APROVADA EM: 23.08.2019

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDRÉ MACIEL NETTO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO PAULO SIQUEIRA DA SILVA

COMISSÃO EXAMINADORA:

PROF(A). DR. LÍVIA PREVIATELLO DA SILVA- DEN/UFPE

PROF. DR. MARCUS METRI CORRÊA – TECNOLOGIA RURAL/UFRPE

PROF. DR ANDRÉ MACIEL NETTO – DEN/UFPE

VISTO E PERMITIDA A IMPRESSÃO

COORDENADOR(A) DO PPEAMB/UFRPE

“ SE EU VI MAIS LONGE, FOI POR ESTAR SOBRE OMBROS DE GIGANTES ”

ISAAC NEWTON

PÁGINA DE DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus avós maternos (*In Memoriam*), que sempre estiveram por perto, presentes na minha vida, dando o seu melhor e auxiliando para que tudo corresse bem, acreditando e cuidando. A eles devo mais do que posso expressar. A lição mais valiosa aprendida sempre será em ver o melhor diante da vida, abrir a janela e sempre ver o sol.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPEAMB) da Universidade Federal Rural de Pernambuco por ter possibilitado a concretização desta pesquisa e a conclusão do mestrado.

A FACEPE pela concessão da bolsa de estudo que possibilitou minha estadia em Recife e o melhor desenvolvimento do mestrado.

Ao meu Orientador pela compreensão e paciência, em tantos momentos que exigiam dele mais que uma orientação de pesquisa. E por ter me proporcionado a oportunidade de ter desenvolvido esse trabalho.

A Usina São José, pela disponibilidade e permissão ao uso da área de estudo e o material necessário para o desenvolvimento do trabalho.

A meu marido Daniel Japiassú, com quem compartilho uma vida de crescimento, conhecimento e aprendizado. Que não só me deu apoio, mas também abnegou junto comigo de tantas coisas ao longo dessa etapa de nossas vidas. A quem recorri tantas vezes para desabafos e socorros em momentos que me exigiam mais perseverança.

As minhas irmãs, Zaíra e Zaine, por compartilharem comigo essa existência numa mesma família, tornando tudo mais leve, sinto muito orgulho por tudo que somos e sei que posso contar com o apoio de vocês.

Aos meus pais Vicente e Verônica a quem devo toda dedicação e educação, formadores do meu caráter. Que deram o seu melhor, dentro de suas possibilidades e imperfeições, passando por tantas etapas de dificuldades, para que suas filhas abrissem caminho pela vida.

A minha querida tia Quitéria, que me recebeu em sua casa com tanto carinho e dedicação. Ficou com essa visita por dois anos, me auxiliando em tudo, não há como mensurar o que fez por mim.

Ao meu Coorientador e amigo João Paulo, por tanto companheirismo e dedicação na execução dos trabalhos realizados, sempre com tanta paciência e dedicação. Pela preocupação e apoio diante das adversidades passadas.

Aos meus sogros Paulo Roberto e Maria Cristina que na reta final de desenvolvimento do trabalho me receberam como a uma filha, agradeço imensamente tudo. A vida me apresenta sempre formas de me tornar uma pessoa melhor, e com vocês venho tendo a oportunidade de aprender um pouco mais.

As queridas amigas Caroline e Manssira, que me receberam com tanto carinho e amizade fora dos muros da universidade, pessoas a quem recorri por tantas vezes e foram meu apoio, que levarei comigo, mesmo não morando na mesma cidade.

Aos amigos que o mestrado me proporcionou Caroline, Adalberto, Ana Verena, Igor e Neura, que foram de suma importância, pessoas com quem compartilhei muitos momentos e pude aprender ao longo desse período, que me auxiliaram e me deram apoio.

A Walquíria, que foi além de suas funções, sempre nos dando o seu melhor, sem sua eficiência esse programa não seria o mesmo. Temos muita sorte em tê-la.

Aos professores do mestrado, por me proporcionarem momentos valiosos de conhecimento, agradeço por ter tido essa oportunidade de ser aluna de vocês.

Aos responsáveis pelo laboratório do CENAPESQ-UFRPE, e aos técnicos que proporcionaram o uso dos equipamentos para obtenção dos resultados da pesquisa.

RESUMO

A produção agrícola é comumente associada ao uso de agrotóxicos, dentro deste grupo encontram-se os herbicidas, que são amplamente utilizados no combate a plantas invasoras que competem por recursos como água e nutrientes com a cultura, seja ela soja, cana-de-açúcar, algodão, café, dentre outras. As indústrias sucroalcooleiras são a segunda em utilização desse insumo, perdendo apenas para a cultura de soja no Brasil. Para combater a erva daninha tiririca (*Cyperus rotundus*), o Imazapic é um dos herbicidas utilizado, principalmente na cultura de cana-de-açúcar. Estudos comprovam que a molécula do Imazapic tem alta capacidade de lixiviação, aumentando o risco de transporte e contaminação de mananciais hídricos. A matéria orgânica dentre outros benefícios tem potencial de interação com os herbicidas, sendo capaz de reter a molécula na camada de interesse do solo, que para esse estudo foi de 0-20 cm, onde possa potencializar a eficácia no combate as plantas invasoras. Sendo assim, este estudo teve como objetivo analisar a eficácia da adição de biocarvão ao solo no controle da lixiviação do Imazapic. O biocarvão foi produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo de pirólise lenta em forno de mufla, à temperatura de 300 °C. Os estudos foram realizados em colunas com matriz porosa (solo + biocarvão), em um Argissolo Amarelo distrófico (AAd). A análise dos mecanismos envolvidos na interação e no transporte e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos para o Imazapic foram avaliadas pelo modelo de Convecção-Dispersão a dois Sítios de Sorção utilizando do programa CXTFIT 2.0. O valor de K_d foi melhor na concentração de (0,47 g Kg⁻¹), foi observado que ocorreu maior interação entre matriz porosa e o miscível deslocado. A adsorção do Imazapic foi relativamente baixa, mesmo com o aumento do teor de matéria orgânica devido a adição do biocarvão.

Palavras-chave: Agrotóxico, Imazapic, Biocarvão, Mobilidade.

ABSTRACT

Agricultural production is commonly associated with the use of pesticides, within this group are herbicides, which are widely used to combat invasive plants that compete for resources such as water and nutrients with the crop, be it soybeans, sugarcane, cotton, coffee, among others. The sugar and alcohol industries are the second in use of this input, second only to soybean in Brazil. To combat the weed (*Cyperus rotundus*) weed, Imazapic is one of the herbicides used mainly in sugarcane crop. Studies prove that the Imazapic molecule has high leaching capacity, increasing the risk of transport and contamination of water sources. Organic matter among other benefits has potential for interaction with herbicides, being able to retain the molecule in the soil layer of interest, which for this study was 0-20 cm, where it can enhance the effectiveness in combating invasive plants. Thus, this study aimed to analyze the effectiveness of the addition of biochar to the soil in controlling Imazapic leaching. The biochar was produced from sugarcane bagasse by the slow pyrolysis process in a muffle furnace at a temperature of 300 °C. The studies were carried out in columns with porous matrix (soil + biochar) in a dystrophic Yellow Argisol (AD). The analysis of the mechanisms involved in the interaction and transport and the determination of hydrodispersive parameters for Imazapic were evaluated by the Convection-Dispersion Model at two Sorption Sites using the CXTFIT 2.0 program. The K_d value was better in the concentration of (0.47 g Kg⁻¹), it was observed that there was a greater interaction between porous matrix and the displaced miscible. Imazapic adsorption was relatively low, even with the increase in organic matter content due to the addition of biochar.

Keywords: Agrotoxic, Imazapic, Biocarb, Mobility.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	AGROTÓXICOS	15
2.2	CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	17
2.3	HERBICIDA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	19
2.4	IMAZAPIC.....	20
2.5	ERVA DANINHA: TIRIRICA (<i>CYPERUS ROTUNDUS</i>)	22
2.6	BIOCARVÃO	23
2.7	COMPORTAMENTO DE HERBICIDA NO SOLO	24
2.7.1	Processos sortivos no solo	25
2.8	TRANSPORTE DE SOLUTO	26
2.8.1	Modelo convecção e dispersão (CDE)	26
2.8.2	Modelo CDE-Dois Sítios de Sorção.....	27
3	EFICÁCIA DO BIOCARVÃO PRODUZIDO A BAIXA TEMPERATURA NO CONTROLE, LIBERAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO IMAZAPIC NO SOLO.....	29
4	INTRODUÇÃO	30
5	MATERIAL E MÉTODOS	32
5.1	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO.....	33
5.2	BIOCARVÃO	33
5.3	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIOCARVÃO.....	34
5.4	ENSAIO EXPERIMENTAL EM COLUNAS DE SOLO	34
5.5	MODELO DE CONVECÇÃO-DISPERSÃO (CDE).....	35
5.6	MODELO CDE-2 SÍTIOS DE SORÇÃO	36
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
6.1	ATRIBUTOS FÍSICOS DO SOLO	37
6.2	ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO.....	38
6.3	ATRIBUTOS DO BIOCARVÃO PIROLISADO A 300 °C (BC300)	39
6.4	ENSAIO TRAÇADOR (KBR) E INTERAÇÃO DO IMAZAPIC COM A MATRIZ POROSA (SOLO E BIOCARVÃO).....	40
7	CONCLUSÕES	45
8	PERSPECTIVAS.....	45
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GLOBAIS	49
----	--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CLASSES TOXICOLÓGICAS DOS AGROTÓXICOS COM BASE NA DL ₅₀ ORAL.	16
TABELA 2. APLICAÇÃO DO IMAZAPIC EM PRÉ/PÓS-EMERGÊNCIA, CULTURAS E INTERVALO DE SEGURANÇA.	21
TABELA 3. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	33
TABELA 4. ATRIBUTOS FÍSICOS DO ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO.	37
TABELA 5. ATRIBUTOS QUÍMICOS DO ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO (AAD).	38
TABELA 6. RENDIMENTO, POTENCIAL HIDROGENIÔNICO, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (CE), DENSIDADE APARENTE (D _{AP}) E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO BC300: CARBONO, NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO E RAZÕES ATÔMICAS C/N E H/C.	39
TABELA 7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO BIOCARVÃO OBTIDO A TEMPERATURA DE 300°.	39
TABELA 8. PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS DE DESLOCAMENTO MISCÍVEL PARA O TRAÇADOR KBR E PARA IMAZAPIC NO ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO (AAD).	40
TABELA 9. PARÂMETROS HIDRODISPERSIVOS ESTIMADOS PARA O TRAÇADOR KBR NO ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO (AAD).	41
TABELA 10. PARÂMETROS DE TRANSPORTE ESTIMADOS E CALCULADOS COM O MODELO CDE A DOIS SÍTIOS DE SORÇÃO A PARTIR DOS ENSAIOS COM O IMAZAPIC PARA O ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO COM ADIÇÃO DE BIOCARVÃO.	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA MOLECULAR DO IMAZAPIC.	20
FIGURA 2. IMAGENS DA MICROSCOPIA DE VARREDURA PARA O BC300 COM AMPLIAÇÕES DE 60X, 300X E 3000X, RESPECTIVAMENTE.	40
FIGURA 3. CURVAS DE ELUIÇÃO (EXPERIMENTAIS E AJUSTADAS) DO TRAÇADOR KBR E DO IMAZAPIC PARA O ARGISSOLO AMARELO DISTRÓFICO (AAD).	43

1 INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente é principalmente percebida pela contaminação direta dos lençóis freáticos e da atmosfera, ou pelas suas consequências indiretas sobre o homem e outros organismos vivos via cadeia alimentar, por bioacumulação. No entanto, a maioria dos poluentes transita pelos solos e é exatamente nesta zona não saturada que vai se condicionar a manifestação de seu caráter poluidor das águas subterrâneas (BARRIUSO et al., 1996), o solo assumirá um papel de depurador e de armazenador. De fato, o solo intervém como um filtro bio-físico-químico (HILLEL, 1998) mais ou menos eficaz entre a superfície do solo onde os produtos são aplicados e o lençol freático, permitindo a eliminação do poluente por biodegradação ou biotransformação, ou retardando seu efeito pela adsorção sobre as partículas sólidas.

O uso intenso de herbicidas na cana-de-açúcar, assim como em qualquer cultura traz uma série de consequências para o ambiente e também para a população. O uso frequente e incorreto pode causar contaminação de solos, da atmosfera, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, levando a efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos, intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados e intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (SPADOTTO, 2006).

As recomendações para o uso de herbicidas nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que afetam a precipitação, a adsorção e o transporte desses pesticidas. Cada solo possui uma capacidade de adsorção própria. Se essa capacidade for ultrapassada, o pesticida fica potencialmente disponível para ser lixiviado. A contaminação das águas superficiais e subterrâneas depende de uma série de fatores relacionados à quantidade de moléculas biocidas depositados no solo, bem como sua concentração, clima do local (precipitação) e a capacidade de retenção do solo (BRITO et al., 2007).

A lixiviação é um mecanismo que ocorre no solo, após a aplicação de insumos químicos, como os herbicidas, consistindo no carreamento vertical auxiliado por água da chuva ou irrigação nas camadas do solo. Assim, a lixiviação auxilia na incorporação do herbicida, sem isto permaneceria na superfície do solo, permitindo que sementes de plantas daninhas germinassem abaixo da camada tratada, que fica de 0 a 20 cm de profundidade. Porém, um grande problema da lixiviação é a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas (ROMAN et al., 2005).

O Imazapic é um dos herbicidas comumente utilizados na cultura da cana-de-açúcar. Quando a aplicação é realizada no período de pleno desenvolvimento vegetativo, o Imazapic é capaz de controlar a Tiririca (*Cyperus rotundus*). O herbicida é fracamente adsorvido em solos com pH elevado, mas a sua adsorção aumenta em condições ácidas e quando os teores de matéria orgânica e argila são mais elevados. Contudo, sua sorção é reversível (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

O Imazapic apresenta Índice de Vulnerabilidade das Águas Subterrâneas (GUS-Groundwater Ubiquity Score) de 3,87, o que indica alto potencial de lixiviação. Isso demonstra seu poder de poluição e/ou contaminação nos compartimentos ambientais, principalmente solo e água (MARTIN et al., 2012). Alguns pesquisadores (MORALES, 2010; FIGUEREDO, 2015; PETTER et al., 2016) apontam a aplicação de biocarvão sobre o solo como uma forma de reduzir a lixiviação de contaminantes orgânicos, a exemplo do Imazapic, o que pode reduzir os riscos de contaminação do solo e do lençol freático.

Lehmann et al. (2011) definem biocarvão como sendo um material rico em carbono, oriundo do aquecimento da biomassa pela decomposição térmica da matéria orgânica em condições limitadas de oxigênio, ou seja, pelo processo de pirólise. A presença de biocarvão no solo é capaz de promover aumento de adsorção de contaminantes, o que reduz, conseqüentemente, sua lixiviação para as camadas mais profundas.

A capacidade de retenção destas moléculas pelo biocarvão decorre principalmente de sua contribuição no aumento da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo. Sendo assim, a adição de teores de biocarvão ao solo pode resultar na adsorção do Imazapic em camadas próximas a superfície, reduzindo o risco de lixiviação e poluição do lençol freático.

Portanto, este trabalho tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção, dessorção e mobilidade da molécula do Imazapic em um Argissolo Amarelo distrófico, adicionando biocarvão ao solo, produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar. O AAd são solos presentes na região litorânea do Brasil, também são encontrados em ambientes de tabuleiros e platôs amazônicos, é um solo com fertilidade normalmente baixa, apresentam boas condições físicas de retenção de unidade e boa permeabilidade. O ensaio foi realizado em laboratório em colunas de solo em condições saturadas, para a obtenção dos parâmetros hidrodispersivos, permitindo assim analisar os processos de interações físico-químicas do Imazapic com o solo + biocarvão.

2 REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Agrotóxicos

Desde a década de 50, com as mudanças dos processos de produção agrícola, conhecido como Revolução Verde, houve um estímulo a implantação de novas tecnologias para melhorar a produtividade, controlando doenças e ervas daninhas. Entretanto, essas novas tecnologias trouxeram impactos ao meio ambiente e influenciaram também a saúde humana devido aos riscos associados à sua manipulação na aplicação (BALSAN, 2006).

Agrotóxicos, defensivos agrícolas ou fitossanitários, pesticidas, praguicidas, remédios de plantas e venenos, essas são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas (FUNDACENTRO, 1998).

O comportamento do agrotóxico no ambiente é bastante complexo. Quando se utiliza um agrotóxico, independentemente do modo de aplicação, há um risco potencial de atingir o solo e as águas (MMA, 2018). O uso de agrotóxicos altera a composição de fauna e flora visando preservar a produção da ação danosa das pragas de acordo com a Lei nº 7802 de julho de 1989 (Brasil, 1989).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2018), os agrotóxicos agrícolas são destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens e nas florestas plantadas (registros são concedidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). As diretrizes são dadas pelo Ministério da Saúde e do Meio Ambiente.

A avaliação e a classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico são baseadas em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. Dessa forma, um agrotóxico pode ser classificado quanto à periculosidade ambiental, em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I), produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV) (RIBAS e MATSUMURA, 2009).

A Lei Federal nº 7.802, de julho de 1989, dispõe sobre as atividades realizadas com agrotóxicos no território nacional, desde a sua produção ou importação até o destino final de seus resíduos e embalagens. As disposições dessa lei foram regulamentadas pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Outros aspectos do uso de agrotóxicos dispostos nas leis

incluem: classificação, certificação de prestadores de serviços, transporte, aplicação, segurança para os trabalhadores e destino final dos resíduos e embalagens vazias.

A toxicidade da maioria dos agrotóxicos é expressa em valores referentes à Dose Média Letal (DL₅₀), por via oral, representada por miligramas do ingrediente ativo do produto por quilograma de peso vivo, necessários para matar 50% da população de ratos ou outro animal teste. Esta medida é utilizada para reduzir os riscos que o produto pode apresentar a saúde humana. Na tabela 1 são apresentadas as classes toxicológicas e as cores utilizadas nos rótulos para a identificação dos agrotóxicos.

Tabela 1. Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL₅₀ oral.

Classe Toxicológica	Classificação	Cor da faixa no rótulo da embalagem
I	Extremamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, igual ou inferior a 5 mg/kg;	Vermelho vivo
II	Altamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superiores a 5 mg/kg e até 50 mg/kg, inclusive;	Amarelo intenso
III	Medianamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 50 mg/kg e até 500 mg/kg, inclusive;	Azul intenso
IV	Pouco Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 500 mg/kg, inclusive;	Verde intenso

Fonte: Agência Embrapa de Informação tecnologia.

<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fohgb6co02wyiv8065610dc2ls9ti.html>

Os chamados agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. Sendo necessários cuidados não apenas no seu manuseio, mas também na sua dosagem para aplicação.

No setor agrícola, cerca de 12 milhões de trabalhadores rurais são expostos diariamente aos agrotóxicos. Na maioria das vezes, este trabalhador ignora as práticas adequadas sobre o manejo e uso destas substâncias químicas tornando-se o principal alvo dos seus efeitos adversos. (OLIVEIRA-SILVA & MEYER, 2003).

A evolução dos agrotóxicos com o advento e inovações tecnológicas tornou essas substâncias cada vez mais tóxicas e mais persistentes, aumentando sua eficiência no combate as pragas animais ou vegetais, prolongando seu tempo de permanência no ambiente. Porém,

trouxeram danos à saúde humana e ao meio ambiente, através do mau uso na sua aplicação e dosagem, causando também contaminação de corpos hídricos (PERES & MOREIRA, 2003).

No Brasil, o consumo de agrotóxicos tem sido crescente e já está relacionado entre os países de maior consumo no mundo. De acordo com a AGEITEC (2018), anualmente são usados no mundo aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos. O consumo anual de agrotóxicos no Brasil tem sido superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais. Expresso em quantidade de ingrediente-ativo (i.a.), são consumidas anualmente cerca de 130 mil toneladas no país, representando um aumento no consumo de agrotóxicos de 700% nos últimos quarenta anos, enquanto a área agrícola aumentou 78% nesse período.

De acordo com a ANVISA (2019), agrotóxicos possuem várias classes Agronômicas: inseticidas (controlar insetos), acaricidas (ácaros), nematicidas (nematoides), fungicidas (fungos), herbicidas (plantas daninhas), entre outros. Algumas categorias de agrotóxicos são mais usadas do que outras. Os herbicidas, por exemplo, detêm 45% do total de agrotóxicos comercializados, seguido pelos fungicidas (14%), inseticidas (12%) e as demais categorias (29%). Uso de herbicida tem como objetivo evitar a interferência negativa das plantas daninhas. Para a cultura da cana-de-açúcar, os herbicidas correspondem a aproximadamente 13% do total comercializados (ANVISA, 2017).

Os principais efeitos dos agrotóxicos, como os herbicidas, são a contaminação dos solos e lençóis freáticos. Os herbicidas apresentam estabilidades diferentes de forma que alguns podem permanecer por longos períodos no solo. Isso limita a rotação de culturas sensíveis e a consequente desvalorização da terra além de afetar o equilíbrio dos agroecossistemas (TRIGO et al., 2014).

Reconhecendo a necessidade do uso de agrotóxicos para o combate as pragas que causam perdas na agricultura, e do aumento progressivo desse uso, devido ao aumento da demanda ocasionada pelo crescimento da produção, recomenda-se que para toda substância que tenha a capacidade de causar algum dano, sua aplicação deva ser precedida de estudo mais detalhado sobre fatores que influenciam a sua interação, como por exemplo: a precipitação, a adsorção, seu efeito residual e o transporte no solo (COSTA et al., 2015).

2.2 Cultivo da cana-de-açúcar

A forte presença da atividade agroindustrial no estado de Pernambuco, deve-se ao processo de colonização. Segundo RODRIGUES et al. (2015), no final do século XVI, com a intenção de sair da crise financeira em que se encontravam, e evitar que outros países

invadissem o Brasil, Portugal parte com a ideia de implementar a cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) em diversos lugares de território brasileiro, afim de comercializá-lo no mercado internacional e beneficiar-se dos lucros de sua comercialização.

O cultivo de cana-de-açúcar é considerado a primeira atividade que trouxe estabilidade econômica a agricultura no Brasil, evoluiu rapidamente no estado de Pernambuco. Sua produção era voltada apenas ao açúcar para exportação, posteriormente esse cultivo foi destinado também à produção de etanol, tendo seu aproveitamento como biocombustível e fonte energética, fortalecendo sua importância econômica e política (ALBUQUERQUE & SILVA, 2008; VIEIRA FILHO & GASQUES, 2016).

Todo esse início trouxe consigo marcas até hoje ostentadas tanto econômica quanto sociais, costumes e tradições que marcam a cultura local. A demanda por energia, no processo de movimentação da moenda e rápido escoamento da produção, faz com que a instalação desses empreendimentos seja preferencialmente próxima a corpos hídricos superficiais, também devido à falta de tecnologia da época de conseguir esses recursos de outras formas. Prática que traz consigo riscos de contaminação e degradação dos recursos naturais (MACIEL et al., 2015).

A cultura de cana-de-açúcar necessita de uma extensa área territorial, clima quente e úmido, sendo muito bem adaptada ao clima tropical, solos profundos bem estruturados e férteis. É preciso também o bom manejo de plantas daninhas, para que possa alcançar seu máximo potencial produtivo (MACHADO, 2008). É sempre importante fazer um bom manejo das áreas cultivadas tendo em vista que o custo com o controle de plantas daninhas representa apenas uma pequena parcela dos custos totais e a produtividade da cana-de-açúcar pode ser limitada por vários fatores, de ordem biótica e abiótica. Os fatores bióticos de maior ocorrência nos canaviais são as plantas daninhas, essas que podem limitar de forma significativa a produtividade da cultura (PROCÓPIO et al., 2010).

Segundo dados da Nova Cana (2018), a cana-de-açúcar é produzida em mais de 100 países e 80% dessa produção estão concentradas em dez países. O Brasil está no primeiro lugar, os dados para a safra de 2018/2019, com área colhida de 8,66 milhões de hectare, produção de 635,51 milhões de tonelada, sendo aproximadamente 766.225 toneladas por hectare. Ficando à frente de países como Índia, China e Estados Unidos. A produção no Brasil cresceu de forma acelerada após a criação do Pró-alcool, em 1975. Voltando a crescer motivado pelo aumento das exportações de açúcar em 1993/1994. E a partir do ano de 2000, o estímulo aos carros flex vem impulsionando o mercado interno.

Assim, como toda agricultura intensiva, a produção de cana-de-açúcar gera impactos como, erosão e compactação do solo, efeitos dos agrotóxicos sobre o solo, rios e lençóis

freáticos, efeitos nocivos a atmosfera e podem causar incômodos a população durante a sua colheita, além de danos causados à fertilidade do solo (ANDRADE & DINIZ, 2007). Além dos fatores citados acima, existe o problema com biomassa residual do cultivo de cana-de-açúcar, assim como o empobrecimento da fauna e flora em geral, devido aos impactos sobre os seres vivos que estão envolvidos com a expansão da monocultura (VASCONCELOS, 2019).

De acordo com a Única, 2018 (União da indústria de cana-de-açúcar), a produção do bagaço, biomassa residual do processo de produção de álcool e açúcar, correspondeu a 1/3 da produção total de cana-de-açúcar, demonstrando assim a grande geração de resíduo do processo, resíduo esse que já vem sendo base para estudos para a geração de energia e produção de biocarvão para tratamento de águas e ar contaminados, melhoria do condicionamento físico do solo, sequestro de carbono, entre outras atividades.

2.3 Herbicida na indústria sucroalcooleira

No Brasil, até o ano de 2016 haviam 10.245.102 hectares ocupados com a monocultura da cana-de-açúcar, divididos entre as regiões Centro-Sul e Norte-Nordeste (ÚNICA, 2018). De acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDIVEG, 2017), o consumo anual de defensivos agrícolas é superior a 300 mil toneladas por ano. A cultura de soja lidera esse ranking, utilizando 52%. A cultura de cana-de-açúcar fica em segundo lugar, utilizando cerca de 10% de ingrediente ativo (i.a.). Os defensivos agrícolas, como herbicidas utilizados no combate de plantas daninhas, representam 60% dos i.a. aplicados na agricultura.

O conjunto de plantas que infestam as áreas agrícolas, pecuárias e de outros setores de interesse humano são considerados como daninhas. São plantas com características pioneiras, ou seja, plantas que ocupam locais onde por qualquer motivo a cobertura natural foi extinta e o solo tornou-se totalmente ou parcialmente exposto (PROCÓPIO et al., 2010). O uso de herbicidas é a ferramenta mais adequada para o controle das plantas daninhas, tanto na condição de pré-emergência como de pós-emergência, mantendo a alta produtividade de cana-de-açúcar por hectare (BLANCO, 2003).

Através do controle químico, os herbicidas aplicados em pré-emergência que tenham efeito residual, garantem que a cultura desenvolva inicialmente num ambiente livre de competição com plantas daninhas. Sendo que a seletividade por posicionamento no solo (toponômica) é o fator que impede que ocorra a intoxicação das plantas de cana-de-açúcar pelo herbicida no sistema de plantio convencional, pois devido a profundidade de plantio (20-30 cm)

e as características físico-químicas dos herbicidas utilizados, não há contato do sistema radicular com a camada de solo que contém o herbicida (SILVA et al., 2018).

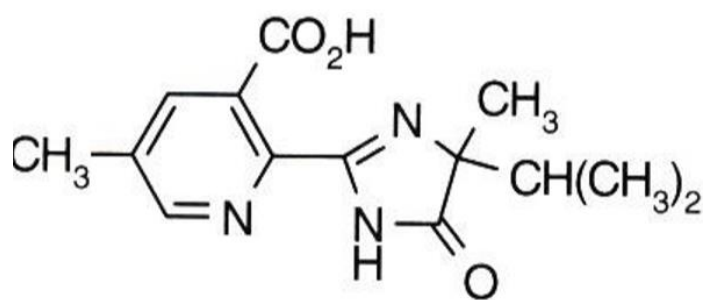
A lixiviação é um fenômeno desejado em aplicações de herbicida aplicados em pré-emergência, pois podem proporcionar a incorporação de herbicidas nos primeiros 10 cm de profundidade, onde há a ação das sementes das plantas daninhas. Porém, se o herbicida lixiviar para camadas mais profundas, além de não ser eficiente para o seu objetivo, representa risco de contaminação de águas subterrâneas, resultando em impactos ambientais (SILVA, 2018).

Com o aumento da produção da cana-de-açúcar, aumenta-se a preocupação sobre a integridade dos recursos naturais que envolvem a produção da cana, como a água e o solo, uma vez que esta cultura demanda grande quantidade de insumos agrícolas. Assim como em qualquer outra cultura, o uso indiscriminado desses agentes químicos traz uma série de consequências para o ambiente e para a população.

2.4 Imazapic

Imazapic ou Imazapique tem como nome químico (RS)-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylnicotinic ácido (ANVISA, 2019). Os herbicidas da classe das imidazolinonas possuem uma região com ácido carboxílico, e uma região básica, com piridina, atribuindo-lhes o caráter químico anfótero, isto é, possui a presença de grupos funcionais ácidos e básicos, como ilustra a figura (1) (BRESNAHAN et al., 2000; KEMMERICH et al., 2015).

Figura 1. Estrutura molecular do Imazapic.



Fonte: Anvisa, 2019.

Segundo o estudo de Kemmerich et al. (2015), os herbicidas do grupo das imidazolinonas são eficientes, inibem enzimas essenciais para as plantas e são caracterizados pelas baixas taxas de aplicação, sendo classificados como relativamente persistentes em solo, com meia-vida entre 30 a 150 dias.

O Imazapic tem alta solubilidade em água, com valor de 2200 mg L⁻¹, e quando dissolvido, apresenta alto poder de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, tanto se avaliado pelos critérios do EPA- Environmental Protection Agency, como pelo método de GUS (GONÇALVES et al., 2013). O pKa do Imazapic é 3,9, o que faz com que sofra influência do pH do meio. Se as condições favorecer a um pH elevado, a sorção do Imzapic é reduzida, devido ao predomínio das formas dissociadas de caráter aniônico, as quais são repelidas pelas cargas negativas da matriz do solo, tornando-os biodisponíveis, o que reduz sua persistência (SENSEMAN, 2007; EL MADANI et al., 2003; CASTRO NETO, 2014). Esse herbicida apresenta-se na formulação de grânulos dispersáveis em água (GRDA) (AIMAR et al., 2001). Sua formulação bruta é C₁₄H₁₇N₃O₃, pertence à classe toxicológica III, de controle seletivo aplicado em pré e/ou pós-emergência das plantas em culturas como apresentado na Tabela 2, com seus respectivos intervalos de segurança (ANVISA, 2007).

Tabela 2. Aplicação do Imazapic em pré/pós-emergência, culturas e intervalo de segurança.

CULTURAS	MODALIDADE DE EMPREGO (APLICAÇÃO)	INTERVALO DE SEGURANÇA
Amendoim	Pós-Emergência	70 Dias
Arroz	Pré/Pós-Emergência	60 Dias
Cana-de-açúcar	Pré/Pós-Emergência	150 Dias
Milho	Pós-Emergência	96 Dias

FONTE: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, 2007.

O principal uso de herbicidas pré-emergentes é a sua baixa característica residual na cultura de cana-de-açúcar, a atuação do herbicida é na planta daninha, não havendo interação com a cultura e um elevado período de atividade no solo, dispensa a necessidade de várias aplicações numa mesma região (TIRONE & SOUZA, 2018). Comumente, a recomendação para uso de herbicidas em cana-de-açúcar é feita para que sejam aplicados em pré-emergência tanto das plantas daninhas como da cultura, entretanto, ocorre que por questões operacionais e de extensão da área a ser tratada, é realizada a aplicação em pós-emergência (da cultura e das plantas daninhas) podendo implicar em efeitos negativos na produção (VICTÓRIA FILHO & CAMARGO, 1980).

Uso de herbicidas em pré-emergência aumenta sua eficiência no controle das plantas daninhas no início do desenvolvimento da cultura, sendo o período mais crítico, pois há uma maior competição para o desenvolvimento. Segundo Vidal et al. (2014), o herbicida Imazapic faz exatamente isso, combate a erva daninha com melhor eficácia quando aplicado em pré-

emergência, sendo um inibidor da enzima ALS, que atua no sítio de ligação do substrato que regula a produção dos aminoácidos valina, leucina e isoleucina, ocasionando reflexos negativos na síntese de proteínas, diminuição da translocação de açúcares para as regiões de demanda da planta e pela inibição da mitose.

A classificação toxicológica do Imazapic é III, perigoso ao meio ambiente. Para mamíferos, pássaros e anfíbios, de acordo com a sua classificação de toxicidade, são necessários 500 mg de Imazapic por quilo para causar a morte de pelo menos 50% da população em estudo (AGEITEC, 2018). Segundo estudos de Silva et al. (2011), o Imazapic e o Imazetapir foram detectados em águas subterrâneas, demonstrando assim sua alta solubilidade em água, sendo necessárias medidas de precaução na sua aplicação, principalmente em relação ao manuseio do equipamento e uso de EPI, descrito nas NR 31- Segurança e Saúde no Trabalho na Agricultura, Pecuária, Silvicultura, Exploração Florestal e Aquicultura. Também deve haver um cuidado com sua aplicação em períodos de chuvas, para que não ocorra a percolação da molécula para longe da sua área de ação, sendo depositada em corpos hídricos, causando impacto ambiental.

O movimento da água no solo, responsável pela recarga de corpos hídricos seja por transporte superficial ou infiltração, transporta também solutos que estão dissolvidos. Em solos mais arenosos esse transporte por lixiviação é mais rápido, diferente de solos com presença de argilas, minerais coloidais e de matéria orgânica, onde o processo de lixiviação é mais lento, pois há o processo de adsorção pela interação dos componentes do solo com os solutos dissolvidos na água. Segundo Assis (2016), assim ocorre com a molécula de Imazapic que sofre influência direta pelos atributos físico-químicos do solo com a sua solubilidade e a troca de íons por reações químicas de adsorção-dessorção. Essas propriedades são fortemente condicionadas pela concentração de matéria orgânica existente, composição dos argilominerais e predominância de óxidos de ferro no solo.

2.5 Erva daninha: tiririca (*CYPERUS ROTUNDUS*)

No cultivo de cana-de-açúcar, o controle de plantas daninhas está entre os fatores que mais elevam o custo de produção, isto ocorre porque plantas daninhas competem com a cultura por água, nutrientes e luz solar ou ainda podem dificultar os procedimentos de colheita, prejudicando seu desenvolvimento e produtividade, causando danos a cultura, podendo também deixá-la mais vulnerável a outras pragas e doenças (SANTIAGO et al., 2014).

Erva daninha ou erva daninha é qualquer planta silvestre que cresce de forma exagerada onde não é desejado (LORENZI, 2014). A Tiririca (*Cyperus rotundus*), espécie perene, se

desenvolve em todo o país, com mais frequência em áreas de fruticultura irrigada. É hospedeira do fungo *Colletotrichum guaranicola* que causa a antracnose no guaranazeiro. Propaga-se por semente e por crescimento do rizoma (MOREIRA & BRAGANÇA, 2011).

Segundo Kuva et al. (2003), o surgimento da Tiririca na cultura de cana-de-açúcar pode causar uma queda em produtividade de até 20%. Essa baixa na produtividade vai variar dependendo de qual espécie infestante está presente no cultivo de cana-de-açúcar. A exemplo, a infestação com *Brachiaria decumbens* chegou a causar perdas de 82%, a infestação de *Panicum* e folhas largas impôs perdas de 33% (MEIRELLES et al., 2009); e a infestação de *Ipomoea hederifolia* reduziu 46% (SILVA et al., 2009).

Das espécies invasoras de culturas anuais, como a cultura de cana-de-açúcar, a Tiririca é considerada umas das principais infestantes, tanto pela nocividade como pela distribuição e a dificuldade de controle. Essa planta atinge seu florescimento num período de 15 a 20 dias, indicado pelo surgimento dos seus tubérculos. Esses tubérculos são ligados entre si e se mantêm ligados à planta mãe, por um período de até 8 meses. Não havendo condições adequadas à brotação, estes tubérculos permanecem no estado de dormência por vários anos (SILVA et al., 1996).

2.6 BIOCARVÃO

O biocarvão, produto da carbonização de materiais orgânicos, é um material com alta capacidade sortiva. Tem uma estrutura complexa formada por um empilhamento em camadas de unidades estruturais poliaromáticas e gráficas, que exibem grandes diferenças em extensão e em organização, conferindo-lhe características recalcitrantes e resistentes à decomposição biológica. Além disso, é altamente poroso e tem grande área superficial interna e grande capacidade de troca iônica. Estudos têm demonstrado que o biocarvão seria, em potencial, uma solução para diminuir os problemas de contaminação dos solos por herbicidas, além de proporcionar a adição direta de nutrientes (AHMAD et al., 2016).

O biocarvão é produzido pelo aquecimento de biomassa na ausência de oxigênio ou com baixas concentrações do mesmo, processo também conhecido como pirólise. Enquanto a combustão (ou seja, a queima na presença de ar) permite reter, nas cinzas, apenas 2% a 3% do carbono inicialmente contido na biomassa, a pirólise aumenta esse teor para mais de 50%. A pirólise a temperaturas relativamente baixas – entre 300°C e 500°C – altera as propriedades químicas do carbono da biomassa, formando estruturas muito mais resistentes à degradação

pelos microrganismos do solo, em comparação com o material original (MANGRICH et al., 2011).

Devido a algumas características do biocarvão como reatividade, tempo de degradação, estrutura química da molécula, a qual apresenta uma estrutura basicamente aromática, superfície específica grande, hidrofobicidade, entre outras, faz com que este material seja considerado relativamente inerte no solo e de alta estabilidade, o que pode contribuir para a melhoria das características químicas, físico-hídricas e biológicas (CUNHA et al., 2009). Todos esses benefícios agregados ao solo pelo uso do biocarvão resulta em uma melhoria da produtividade, beneficiando o produtor, podendo ser utilizado na recuperação de áreas degradadas, preservando assim o solo.

Dois aspectos sobre a aplicação do biocarvão em solo são valiosos, estabilidade em relação à decomposição e sua habilidade superior em reter nutrientes, levando aos benefícios ambientais anteriormente citados (LEHMANN et al., 2007). Podendo atuar como adsorvente com alto potencial de redução da lixiviação de herbicidas, sobretudo em solos arenosos, de acordo com EMBRAPA (2019), são solos com baixa capacidade de retenção de água e nutrientes, apresentam intensa lixiviação e são normalmente mais secos. O uso de biocarvão no tratamento de solos ou sistemas aquáticos apresenta grande potencial no planejamento de gestão para a redução da lixiviação de herbicidas (SUN et al., 2012).

A eficiência do processo de sorção do biocarvão está fortemente ligada ao material de origem da matéria prima, a biomassa, e as condições do processo de pirólise empregadas (JAMES et al., 2005; BROWN et al., 2006; CHEN et al., 2008; KEILUWEIT et al., 2010; PACHECO, 2017). A eficácia da sorção, após a adição de biocarvão, na disponibilidade de herbicida no solo, vai depender também das características físico-químicas desse biocarvão (PACHECO, 2017).

2.7 Comportamento de herbicida no solo

O transporte de herbicidas no solo depende das características físico-químicas do solo, características químicas do poluente, seja íon ou molécula, fatores ambientais relacionados ao clima e características do sistema de produção (cultivo, cobertura vegetal, tipo de adubação) (DAMIN et al., 2009). Os processos de interação e sorção (K_d , K_{oc} e K_{ow}) são, segundo Oliveira Jr & Regitano (2009), as propriedades mais importantes para predizer o potencial de lixiviação de uma molécula herbicida. O critério mais adotado para avaliar esse potencial de

contaminação é chamado de Índice de GUS ou Índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas (Groundwater Ubiquity Score – GUS).

O índice de GUS infere sobre o risco ambiental que determinados agrotóxicos impõem sobre a qualidade das águas subterrâneas e, dessa forma, prioriza o monitoramento de certos produtos químicos usados na agricultura (ASSIS, 2016). O Imazaquin e o Imazetapir, mesmo grupo químico do Imazapic, apresentaram índice de GUS de 3,91 e 5,33, respectivamente, sendo inseridos no grupo de herbicidas com alto potencial de lixiviação (INOUE, 2007). De acordo com os critérios de GUS, o Imazapic possui potencial para contaminar águas subterrâneas (SILVA et al., 2011). Considerando seu alto índice toxicológico, sua alta solubilidade em água e segundo Harper (1994) e Inoue (2003), seu tempo de meia-vida é de 120 dias, porém, dependendo das condições ambientais pode ultrapassar de 180 dias, sendo assim, sua persistência no meio ambiente pode gerar impacto.

A movimentação do herbicida no solo é definida como transporte, podendo ocorrer por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. A lixiviação se refere a mobilidade do herbicida em profundidade no solo, enquanto o escoamento superficial diz respeito ao deslocamento sobre a superfície do solo. A volatilização é o processo pelo qual o herbicida é transportado do solo para a atmosfera, processo da passagem das moléculas do estado líquido para o estado de vapor (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

Ao ser utilizado no solo, os herbicidas podem passar por diversos processos, como sorção, transformação ou degradação e transporte, que são processos dinâmicos e podem ocorrer concomitantemente no solo. Assim, o que determina o comportamento do herbicida e, por conseguinte, a eficácia e seletividade do produto no controle de plantas daninhas, é a intensidade em que cada um destes processos acontece.

2.7.1 Processos sortivos no solo

Diversos processos químicos podem ocorrer a depender do solo e da solução contaminada, em cada situação. Geralmente essas reações causam um retardamento do fenômeno de transporte de poluentes em solos. Os processos de adsorção-dessorção e precipitação-dissolução podem causar uma transferência real de poluente da fase líquida para fase sólida. Os outros processos, tais como oxidação-redução, complexação e quelatação, podem atuar de duas formas: seja afetando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação. Em geral, transferências para a fase sólida não são permanentes e alterações do ambiente químico do solo podem resultar num aumento da mobilidade de poluentes transferidos para a fase sólida (NOBRE, 1987).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Os efeitos dos processos químicos que podem ocorrer entre a zona saturada e a solução contaminada durante a migração de solutos em um meio poroso é de grande importância, pois, de uma maneira geral, causam um retardamento no fenômeno do transporte. A composição mineralógica do solo, a superfície específica dos sólidos, a concentração propriamente dita do poluente na solução contaminada, o tipo de substância poluente, o pH e a temperatura, exercem forte influência nessas reações químicas (VASCONCELOS, 2008).

Uma vez em contato com o solo, o soluto pode ser absorvido pelas plantas ou adsorvido pelo solo ou até mesmo sofrer precipitação numa sucessão cíclica de processos físicos e químicos simultâneos. A movimentação dos solutos no solo ocorre por três processos: convecção, difusão e dispersão.

2.8 Transporte de soluto

O transporte de solutos ocorre devido ao fluxo de água no solo. A água, seja da chuva ou irrigação, penetra no solo carregando consigo os solutos, durante esse movimento os solutos podem interagir com a matriz porosa, com as raízes das plantas, podem ser precipitados ou ser lixiviados para as partes mais profundas do solo. Esse movimento depende de fatores como: propriedades físico-químicas do meio poroso e suas interações, propriedades da solução percolante e as condições ambientais que tem influência nos parâmetros de transporte dos solutos (COSTA, 2002; ANAMI et al., 2008; SELIM, 2015).

2.8.1 Modelo convecção e dispersão (CDE)

A equação de convecção-dispersão (CDE) para o transporte unidimensional de solutos em meio poroso, sujeitos à adsorção num solo homogêneo e indeformável na forma adimensionalizada é dada por:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Em que C representa a concentração do soluto na fase líquida [$M L^{-3}$], D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 T^{-1}$], t o tempo [T], x a coordenada espacial [L], v é a velocidade média da solução [$L T^{-1}$] e R e o fator de retardo dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (2)$$

onde K_d [$M L^{-3}$] é o coeficiente de distribuição ($K_d = S/C$) representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a adsorvida (S), θ é a umidade volumétrica [$L^3 L^{-3}$] e ρ_d é a massa específica do solo seco [$M L^{-3}$].

2.8.2 Modelo CDE-Dois Sítios de Sorção

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, representada pelo parâmetro (f), que corresponde a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e ($1-f$) que corresponde a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (van GENUCHTEN e WAGENET, 1989). Para o caso de fluxo estacionário em solo homogêneo, o transporte de um soluto cuja sorção é linear na forma adimensional é dado por:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3)$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (4)$$

sendo, C_1 a concentração móvel e C_2 a imóvel, β o coeficiente de partição entre os dois sítios, P o número de Péclet, ω o número de Damkholer, T o tempo, $z = x/L$ a coordenada espacial adimensionalizada. Com:

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (6)$$

A condição de contorno inicial geral para o modelo de transporte em não-equilíbrio é dada por:

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = C_i(Z) \quad (7)$$

Condição de entrada:

$$C_1(0, T) - \frac{1}{P} \frac{\partial C_1(0, T)}{\partial Z} = C_0(T) \quad (8)$$

A condição de saída dada por:

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(\infty, T) = 0 \quad (9)$$

O presente estudo visa analisar a influência nos parâmetros hidrodispersivos com a adição no solo de biocarvão, produzido a partir da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar, que é um resíduo do processo da indústria sucroalcooleira, visando assim reter o herbicida Imazapic, por adsorção, na camada do solo de ação da molécula onde a mesma consiga agir no combate a planta daninha *Cyperus aggregatus*, também conhecida como Tiririca. Sendo uma forma de aperfeiçoar o uso do agrotóxico, e prevenindo contra possíveis impactos por lixiviação devido a sua alta mobilidade no solo.

3 EFICÁCIA DO BIOCARVÃO PRODUZIDO A BAIXA TEMPERATURA NO CONTROLE, LIBERAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO IMAZAPIC NO SOLO.

RESUMO

Do ponto de vista ambiental, a adição de biocarvão no solo está sendo visto como uma solução para prevenção, remediação e diminuição do potencial poluidor de compostos utilizados na agricultura. Devido a sua capacidade de interação com compostos orgânicos e inorgânicos, a aplicação de biocarvão vem proporcionando benefícios físicos e químicos ao solo, como a melhora na porosidade, na capacidade de retenção de água, aumento na capacidade de troca catiônica do solo, elevação do pH e na interação e retenção de moléculas poluidoras. Este estudo visa utilizar o biocarvão como um composto para diminuir o potencial de lixiviação do herbicida pré-emergente Imazapic, utilizado para combater a erva daninha tiririca (*Cyperus rotundus*), retendo o Imazapic na camada superficial de 0-20 cm e melhorando assim sua eficiência química. A metodologia utilizada foi de ensaios em laboratório com colunas de solo saturado, com 0,05 m de diâmetro e 0,2 m de comprimento, submetidas a regime de fluxo constante (regime permanente) por meio de bomba peristáltica. As amostras de solo foram coletadas de um Argissolo Amarelo distrófico – AAd localizado em área de cultivo de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) no município de Igarassu-PE e o biocarvão utilizado foi produzido do bagaço de cana-de-açúcar por processo de pirólise em mufla, a temperatura de 300 °C. A análise dos mecanismos envolvidos na interação e no transporte e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos para o Imazapic foram avaliadas pelo modelo de convecção-dispersão a dois sítios de sorção utilizando o programa CXTFIT 2.0. Os resultados obtidos permitiram observar que apesar da melhora no coeficiente de adsorção da matriz porosa, a adição do biocarvão obtido a 300 °C, adicionado ao Argissolo Amarelo distrófico não influenciou significativamente a interação com o Imazapic.

Palavras-chave: Biochar, herbicide, retention, transport, argissolo

ABSTRACT

From an environmental point of view, the addition of biochar to the soil is being seen as a solution for prevention, remediation and reduction of the polluting potential of agricultural compounds. Due to the ability to interact with organic and inorganic compounds, the application of biochar has provided physical and chemical benefits to the soil, such as improved porosity, water retention capacity, increased cation exchange capacity, increased of pH. and on the interaction and retention of polluting molecules. This study aims to use the biochar as a

compound to decrease the leaching potential of the herbicide Imazapic, used to combat the purple nutsedge (*Cyperus rotundus*), retaining Imazapic in the 0-20 cm surface layer and thus improving its chemical efficiency. The methodology used was laboratory tests with saturated soil columns, subjected to constant flow (Steady State) through a peristaltic pump. Soil samples were collected from a dystrophic Yellow Ultisol - YUd located in a sugarcane (*Saccharum officinarum*) cultivation area in the city of Igarassu-PE and the biochar used was produced from sugarcane bagasse. by pyrolysis process in muffle furnace at a temperature of 300 ° C. The analysis of the mechanisms involved in interaction and transport and the determination of hydrodispersive parameters for Imazapic were evaluated by the two-site convection-dispersion model using the CXTFIT 2.0 program. The results showed that despite the improvement in the porous matrix adsorption coefficient, the addition of biochar obtained at 300 °C, added to the dystrophic Yellow Ultisol, did not significantly influence the interaction with Imazapic.

Keywords: Biochar, herbicide, retention, transport, Ultisol

4 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. O uso frequente, e muitas vezes incorreto de agrotóxicos, oferece riscos de contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, apresentando, conseqüentemente, riscos de efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (SPADOTTO et al. 2004; NICOLOPOULOU-STAMATI et al., 2016).

A agricultura tem forte presença no estado de Pernambuco, onde o cultivo da cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas, sendo o segundo estado produtor na região Nordeste e estando em oitavo lugar no Brasil, com produção estimada de 12,5 milhões de toneladas para a safra 2019/20 e área plantada de cerca de 250 mil hectares, distribuída por 17 usinas presentes no estado que são responsáveis pela produção de 732.790 t de açúcar, 79.843 m³ de etanol anidro e 350.050 m³ de etanol hidratado (IBGE, 2018). Esses empreendimentos estão predominantemente localizados no litoral do estado onde se tem alta precipitação, clima quente e solos férteis (CONAB, 2017).

Toda a cadeia de produção sucroenergética sofre influência negativa com a presença de ervas daninhas, dentre as quais a tiririca (*Cyperus rotundus*) que por apresentar características

de planta pioneira, infestam as áreas agrícolas após a colheita ou na renovação de plantio. O uso de herbicidas é a ferramenta mais adequada para o controle das plantas daninhas, tanto na condição de pré-emergência como de pós-emergência mantendo a alta produtividade de cana-de-açúcar por hectare (BLANCO, 2003; PACHECO et al., 2016).

A lixiviação pode ser um fenômeno desejado em aplicações de herbicidas de pré-emergência, pois podem proporcionar a incorporação de herbicidas nos primeiros 10 cm de profundidade do solo, onde há a presença das sementes das plantas daninhas. Porém, se o herbicida lixiviar para camadas mais profundas, além de perder sua eficiência para o controle de plantas daninhas, representa risco de contaminação de águas subterrâneas e ocasionando possíveis impactos ambientais (SILVA, 2018).

O desempenho da substância química no solo depende das características da molécula e do ambiente em que a mesma será aplicada, sendo assim, o ajuste desses fatores é responsável pela determinação de concentração e modo de aplicação do biocida no solo, tempo de permanência e local de aplicação (VICTORIA FILHO & CAMARGO, 1980; VITAL et al., 2014; TIRONE & SOUZA, 2018).

Características do solo sejam elas físicas como textura, presença de argila e porosidade, também químicas como pH e matéria orgânica podem influenciar no processo de adsorção e lixiviação de herbicidas. Somado a isso, deve-se considerar as propriedades do herbicida, como a meia-vida, já que está diretamente relacionado a persistência no meio ambiente, influenciado pela fotodegradação, pH do solo e degradação microbiana. A presença de herbicidas em maiores profundidades pode aumentar sua persistência pela baixa influência de fatores como temperatura, radiação solar e biodegradação de suas moléculas. Esses fatores, combinados com precipitações pluviométricas, carregam para as águas subterrâneas soluções contendo a molécula dos herbicidas, ocasionando a contaminação (SILVER et al., 2001; MONQUEIRO et al., 2012; INOUE et al., 2014; REFATTI et al. 2017). Segundo estudos de SILVA et al. (2011), o Imazapic e o Imazetapir foram detectados em águas subterrâneas, demonstrando assim sua alta solubilidade em água, consistindo em medidas de precaução na sua aplicação.

Estudos têm demonstrado que o biocarvão é, em potencial, uma solução para diminuir os problemas de contaminação dos solos por herbicidas, além de proporcionar a adição direta de nutrientes (AHMAD et al., 2016). Devido às suas propriedades físico-químicas especiais, o biocarvão pode contribuir significativamente para a sorção e sequestro de pesticidas no solo (YU et al., 2010; KHORRAM et al., 2016; KUMARI et al., 2016; C̄WIELAĞ-PIASECKA et al., 2018).

O biocarvão, produto da carbonização de materiais orgânicos, é um material com alta capacidade sortiva, com benefícios agronômicos e ambientais. A eficiência do processo de sorção do biocarvão está fortemente ligada ao material de origem da matéria prima, a biomassa, e as condições do processo de pirólise empregadas (JAMES et al., 2005; BROWN et al., 2006; CHEN et al., 2008; KEILUWEIT et al., 2010; PACHECO, 2017). A temperatura de pirólise tem relação direta no grau de carbonização e na área superficial do biocarvão, então quanto maior essa temperatura maior será essas características (CHEN et al., 2008).

O biocarvão pode atuar como adsorvente com alto potencial de redução da lixiviação de herbicidas, sobretudo em solos arenosos (SUN et al., 2012). No entanto, segundo Pierri (2018), por apresentar grande quantidade de sítios reativos na superfície, o biocarvão pode apresentar adsorção específica que ocasiona diminuição na eficiência do herbicida, de forma a anular total ou parcialmente suas propriedades de controle das plantas daninhas, prejudicando assim o desenvolvimento da cultura agrícola.

Sendo assim, o comportamento dos herbicidas no solo frente à presença de biocarvão deve ser estudado e neste contexto, o presente estudo tem por objetivo avaliar a interação e o transporte do Imazapic em um Argissolo Amarelo distrófico com adição de biocarvão produzido a partir da biomassa do resíduo da própria indústria sucroalcooleira, o bagaço de cana-de-açúcar, pirolisado a temperatura de 300 °C, visando assim reter o Imazapic na camada do solo onde a mesma consiga agir no combate a erva daninha *Cyperus aggregatus*. Sendo uma forma de aperfeiçoar o uso do Imazapic, e prevenindo contra possíveis impactos por lixiviação devido a sua alta mobilidade no solo.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O solo, caracterizado como Argissolo Amarelo distrófico (AAd), característica de solos com baixa fertilidade, foi coletado nas coordenadas 7°47'59,02"S e 35°0'18,45"O em uma usina de cana-de-açúcar no município de Igarassu, localizado na região da Zona da Mata Norte do Estado de Pernambuco, Brasil. O clima do local é denominado Tropical chuvoso com verão seco, com média anual de precipitação de 1.867 mm (APAC, 2016) e temperatura média anual de 24,9 °C. As chuvas são concentradas entre os meses de abril e agosto.

5.1 Determinação dos parâmetros físicos e químicos do solo

Os parâmetros físicos determinados foram granulometria, massa específica do solo, densidade de partículas e porosidade total. Os parâmetros químicos foram a Acidez ativa do solo (pH), Matéria orgânica do solo (M.O.), Fósforo disponível (P), Potássio (K⁺), Sódio (Na⁺), Cálcio (Ca²⁺) e Magnésio (Mg²⁺) trocáveis, Acidez trocável (Al³⁺) e Acidez potencial (H + Al). Com a obtenção de todos os resultados, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidades de troca de cátions potencial (T) e efetiva (t), saturação por bases (V) e saturação por Al (m). Todas essas análises foram realizadas de acordo com os métodos analíticos de Teixeira et al. (2017).

5.2 Biocarvão

O biocarvão foi produzido a partir da biomassa do bagaço da cana-de-açúcar que foi coletado em indústria sucroalcooleira de Igarassu-PE, levado ao Laboratório de Avaliação de Contaminação do Solo (LACS/UFPE), lavado, colocado em abrigo para secagem por 48 horas e posteriormente em estufa a 105° por 72h, removendo a umidade presente no bagaço. O material foi triturado em um liquidificador industrial com lâminas de titânio e peneirado em peneira com malha de 1 mm, sendo armazenado em sacos e vedados até o início do processo de produção do biocarvão.

O biocarvão foi produzido por um forno Mufla JUNG Modelo LF2312 no Laboratório de Polímeros do Departamento de Energia Nuclear (DEN/UFPE). O controle dos parâmetros selecionados para a pirólise, como a taxa de aquecimento inicial, tempo de residência da biomassa no forno e temperatura final desejada (300 °C) foi realizado com um controlador Novus J300. O gás utilizado para o arraste de oxigênio durante o processo de pirólise da biomassa foi o nitrogênio. As condições operacionais pré-estabelecidas para o processo de pirólise estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições operacionais da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Descrição	Valores admitidos
Taxa de aquecimento inicial do reator	10°C min ⁻¹
Vazão de N ₂	1,8 L min ⁻¹
Tempo de residência	30 min
Tamanho das partículas pirolisadas	≤1 mm
Potência do reator	4 kW, 220 V
Temperatura	300 °C

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Após o resfriamento da mufla, o material residual (biocarvão) foi pesado e armazenado em dessecador até o momento do seu uso.

5.3 Características Físicas e Químicas do Biocarvão

O pH do biocarvão foi medido na proporção 1:20 biocarvão:água (água deionizada) após 1 h de agitação a 25 °C. Depois disso, as amostras foram deixadas em repouso por 30 min e o pH foi medido usando um sistema de eletrodo de vidro e a condutividade elétrica foi medida usando um condutivímetro previamente calibrado (Singh et al., 2017).

A densidade do biocarvão foi obtida segundo a metodologia desenvolvida por Brewer et al. (2014).

Os teores totais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) dos biocarvões foram determinados em um Analisador Elementar (Vario Macro Cube) do Laboratório de Biocombustíveis da Universidade de Pernambuco (UPE). A partir dos valores de C, N e H foram obtidas as razões atômicas C/N e H/C.

A morfologia da superfície das amostras de biocarvão foi obtida por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens eletrônicas de varredura foram obtidas por microscópio TESCAN, modelo VEGA3 LMU, com filamento de tungstênio, que permitiu ampliações de 300X e 3000X.

5.4 Ensaio experimental em colunas de solo

O dispositivo experimental utilizado para o estudo de transferência de solutos sob condição de saturação foi composto por três colunas de solo em vidro com 20,5 cm de altura e 5 cm de diâmetro; bomba peristáltica (ISMATEC de 12 canais); um barrilete de 20 litros com água deionizada; e um recipiente contendo o traçador KBr a 0,1 mol L⁻¹, um segundo recipiente contendo Imazapic a 700 mg L⁻¹; três válvulas de três vias; um coletor de frações (CF-2 da SPECTRUM) com capacidade para 87 tubos de ensaio; um condutivímetro digital, para leitura das medidas de condutividade elétrica; capilares flexíveis com 2,00 mm de diâmetro interno (TYGON) e balança digital. Para a montagem da matriz porosa, foi feita a mistura de solo + biocarvão (mantendo a concentração de 1 % de biocarvão no solo). O acondicionamento do solo + biocarvão nas colunas foi feito em camadas de 5 cm levemente compactadas (aproximadamente 1,28 g cm⁻³ de massa específica do solo), em seguida as colunas foram saturadas em fluxo ascendente utilizando água deionizada.

O fluxo (q) foi determinado através de ensaio de condutividade hidráulica saturada. Ensaio de caracterização das propriedades hidrodinâmicas e hidrodispersivas foram realizados com fluxo único para todas as colunas de solo e a posição das colunas na vertical.

A alimentação das colunas de solo com o traçador KBr e com o Imazapic foi efetuada em regime estacionário e de fluxo constante descendente. Os ensaios consistiram em deslocar um volume de poro (V_p) em cada coluna de solo, por meio de uma solução contendo o traçador de concentração C_0 , a uma velocidade aparente média $v=q/\theta$. O soluto se difunde ao mesmo tempo em que se infiltra, a velocidades variáveis, através dos poros do solo. Segue-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente ao longo do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número de volumes de poros do efluente coletado (V/V_0) fornece a curva de eluição. Em seguida e nas mesmas condições utilizadas para o traçador, foi realizado os ensaios com o Imazapic.

A determinação dos parâmetros hidrodispersivos foi realizada a partir dos modelos de convecção-dispersão (CDE para o traçador) e convecção-dispersão a dois sítios de sorção (CDE-2S para o Imazapic), utilizando-se o programa CXTFIT 2.0 (Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments) desenvolvido por Toride et al. (1995).

5.5 Modelo de convecção-dispersão (CDE)

A equação de convecção-dispersão (CDE) para o transporte unidimensional de solutos em meio poroso, sujeitos à adsorção num solo homogêneo e indeformável na forma adimensionalizada é dada por:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Em que C representa a concentração do soluto na fase líquida [$M L^{-3}$], D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 T^{-1}$], t o tempo [T], x a coordenada espacial [L], v é a velocidade média da solução [$L T^{-1}$] e R é o fator de retardo dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (2)$$

onde K_d [$M L^{-3}$] é o coeficiente de distribuição ($K_d = S/C$) representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a adsorvida (S), θ é a umidade volumétrica [$L^3 L^{-3}$] e ρ_d é a massa específica do solo seco [$M L^{-3}$].

5.6 Modelo CDE-2 Sítios de Sorção

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, representada pelo parâmetro (f), que corresponde a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e ($1-f$) que corresponde a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (van Genuchten e Wagenet, 1989). Para o caso de fluxo estacionário em solo homogêneo, o transporte de um soluto cuja sorção é linear na forma adimensional é dado por:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3)$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (4)$$

Sendo: C_1 a concentração móvel e C_2 a imóvel; β o coeficiente de partição entre os dois sítios; P o número de Péclet; ω o número de Damkoler, T o tempo, $z = x/L$ a coordenada espacial adimensionalizada. Com:

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (6)$$

Condição de contorno inicial geral para o modelo de transporte em não-equilíbrio é dada por:

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = C_i(Z) \quad (7)$$

Condição de entrada:

$$C_1(0, T) - \frac{1}{P} \frac{\partial C_1(0, T)}{\partial Z} = C_0(T) \quad (8)$$

A condição de saída dada por:

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(\infty, T) = 0 \quad (9)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Atributos físicos do solo

Na camada superficial (0-20 cm) do Argissolo Amarelo distrófico (AAd) foi observada a predominância da fração areia grossa, apresentando um teor de 617,2 g kg⁻¹ (Tabela 4). O solo é considerado como Areia Franca, segundo a classificação textural. O predomínio da areia total sobre as demais frações e da relação entre areia total e a areia fina infere sobre a resistência do material de origem aos agentes de intemperismo físicos e químicos, mesmo em condições climáticas que favorecem esse fenômeno. Os baixos teores de argila e os elevados teores de areia, na camada superficial (0-20 cm) no AAd, denota um desenvolvimento mais incipiente do solo, o que pode estar relacionado com a composição mineralógica do material de origem, com predomínio de minerais mais resistentes como o quartzo. Segundo Santos et al. (2018), 16,7% dos solos no Nordeste são classificados como Argissolos, estando muito presentes na região litorânea. São solos profundos, bem drenados e com diminuição da fertilidade natural devido ao intemperismo, com a camada de argila mais presente em profundidade, pelo processo de lixiviação das partículas menores.

Tabela 4. Atributos físicos do Argissolo Amarelo distrófico.

0-20	Granulometria da TFSA				ρ_p	ρ_d	P	ρ_p^*
	Areia Grossa	Areia Fina	A.Total	Silte Argila				
---cm---	-----g Kg ⁻¹ -----				----g cm ⁻³ ----		%	g cm ⁻³
AAd	617,2	218,8	836	46,8 117,2	2,55	1,62	36,47	2,29

ρ_p^* - densidade de partículas, após a adição do Biocarvão.

Fonte: O autor, 2019.

Ao adicionar biocarvão ao solo, na proporção de 0,607 kg de solo por 0,031 kg de biocarvão, a densidade de partícula da mistura ficou em 2,29 g cm⁻³, influenciando diretamente a massa específica do solo, calculada após a montagem das colunas. A massa específica média do solo ficou em 1,28 g cm⁻³, sendo a porosidade média de P = 44,10 %. Segundo Trazzi et al. (2018), a presença de biocarvão no solo contribui também para mudanças na distribuição granulométrica, podendo alterar significativamente a retenção de água no solo. Essas consequências se devem principalmente pela alteração na porosidade, podendo trazer benefício a solos com textura mais arenosa.

6.2 Atributos químicos do solo

Na tabela 5 são apresentados os resultados para a caracterização química do AAd. O pH em água de 6,68 se deve aos efeitos da adubação orgânica por meio de fertirrigação com vinhaça e prática de calagem, sendo considerado um solo com acidez fraca (OLIVEIRA et al., 2017). O pH em KCl foi inferior ao pH em água, gerando assim um Δ pH negativo, indicando a predominância de cargas negativas no solo. O resultado do pH também demonstra que na região foi efetuada a prática da calagem para diminuir a acidez do solo, aumentar a CTC e melhorar o aproveitamento de nutrientes pela planta, pois segundo o IPA (2018), é na faixa de pH entre 5,5 a 6,5 que os nutrientes se tornam disponíveis para a cana-de-açúcar. A calagem também neutraliza o alumínio presente no solo, é fonte de cálcio e magnésio e estimula o crescimento radicular, trazendo benefícios a produção da cana-de-açúcar (CAVALETT et al., 2017).

Observa-se que o valor de matéria orgânica do solo ($46,3 \text{ g kg}^{-1}$) é superior ao valor encontrado ($27,58 \text{ g kg}^{-1}$) por Assis (2016), que estudou o transporte do Imazapic no mesmo solo sem a presença do biocarvão. Essa diferença no teor de matéria orgânica no mesmo solo se deve as coletas realizadas em épocas distintas e devido à aplicação da vinhaça duas semanas antes da amostragem de solo. A matéria orgânica pode influenciar nos processos de adsorção do Imazapic, uma vez que a molécula desse herbicida apresenta alta afinidade com as frações orgânicas do solo. De acordo com Silva et al. (2011), a matéria orgânica influencia nos processos de sorção, diminuindo o potencial de lixiviação dos agrotóxicos para camadas mais profundas do solo.

Tabela 5. Atributos químicos do Argissolo Amarelo distrófico (AAd).

0-20 cm	pH		Δ pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC	V	P	COT	MO
	H ₂ O	KCl		-----cmol _c kg ⁻¹ -----							%	mg kg ⁻¹	---g kg ⁻¹ ---		
AAd	6,68	5,86	0,82	2,4	1,87	0,27	0,3	0	1,6	4,84	6,44	75,16	152,69	27,26	46,3

COT: carbono orgânico total; MO: matéria orgânica; SB: Soma de bases; T: Capacidade de Troca de Cátions efetiva; V: Saturação por Bases; P: Fósforo.

Fonte: O autor, 2019

Devida as condições de manejo da camada superficial do solo (0-20 cm) por calagem e fertirrigação com Vinhaça, o valor da saturação por bases obtido foi de 75,12%, o que confere para esta camada de solo um caráter eutrófico. O valor da CTC foi de $6,44 \text{ cmol. kg}^{-1}$, valor este que pode contribuir no processo de adsorção do Imazapic ao solo.

6.3 Atributos do biocarvão pirolisado a 300 °C (BC300)

Na tabela 6, pode-se observar as características do biocarvão produzido.

Tabela 6. Rendimento, Potencial Hidrogeniônico, Condutividade Elétrica (CE), Densidade Aparente (D_{ap}) e composição elementar do BC300: Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio e Razões atômicas C/N e H/C.

PARÂMETROS	BC300
RENDIMENTO (%)	41
Ph	5,3
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	167
D_{ap} (g cm^{-3})	0,10
CARBONO (%)	58,4
NITROGÊNIO (%)	7,4
HIDROGÊNIO (%)	4,7
C/N	7,8
H/C	0,08

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Na tabela 7 são apresentados os resultados das análises físicas e na figura 1 as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV e apresentadas em Ismael (2019).

Tabela 7. Características físicas do biocarvão obtido a temperatura de 300°.

ANÁLISES	BC 300
AS ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	10,95
AM ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2,01
AEX ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	8,94
ASAP ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	3,83
ASDP ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1,72
RMPA (Å)	44,24
RMPD (Å)	62,63

AS - Área da superfície, **AM** -Área dos microporos, **AEX** - Área externa da superfície, **ASAP** - Área de superfície cumulativa de adsorção de poros, **ASDP** - Área de superfície cumulativa de dessorção de poros, **RMPA** - Média de raio de porosidade da adsorção, **RMPD** - Média de raio de porosidade da dessorção.

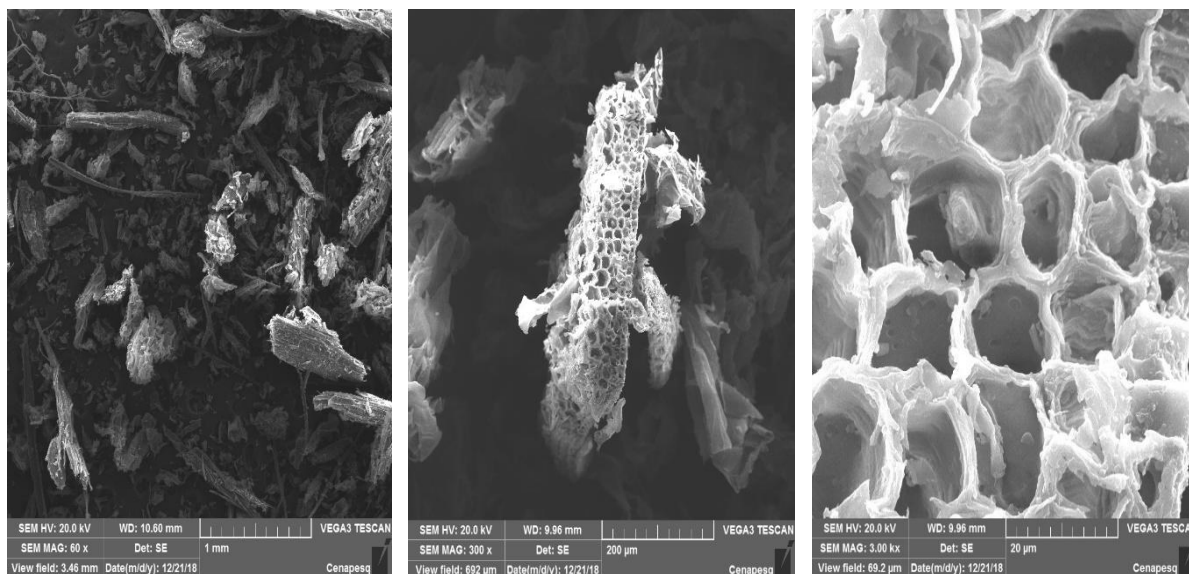


Figura 2. Imagens da Microscopia de varredura para o BC300 com ampliações de 60x, 300x e 3000x, respectivamente.

Fonte: Ismael, 2019.

6.4 Ensaio Traçador (KBr) e Interação do Imazapic com a matriz porosa (solo e biocarvão)

A caracterização das colunas de solo e as condições submetidas nos ensaios de deslocamento miscível, tanto para o KBr quanto para o Imazapic podem ser observados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros experimentais para os ensaios de deslocamento miscível para o traçador KBr e para Imazapic no Argissolo Amarelo distrófico (AAd).

0-20 Cm	ρ_s g cm ⁻³	V_p cm ³	θ_s cm ³ cm ⁻³	q (KBr) cm h ⁻¹	V (KBr) cm h ⁻¹	T_{pulse} (KBr) h	q (Imz) cm h ⁻¹	V (Imz) cm h ⁻¹	T_{pulse} (Imz) h
Coluna 1	1,32	168,0	0,424	10,8	25,49	0,816	7,95	18,76	1,077
Coluna 2	1,26	174,1	0,448	9,9	22,09	0,921	7,15	15,95	1,240
Coluna 3	1,27	178,2	0,447	10,6	23,62	0,884	7,75	17,33	1,171

ρ_s - massa específica do solo + biocarvão. V_p - volume de poros, θ_s - umidade volumétrica saturada, q - densidade de fluxo, v - velocidade média da água nos poros e T_{pulse} - tempo de pulso aplicado.

Os resultados dos parâmetros hidrodispersivos estimados com o uso do programa CXTFIT pelo ajuste ao modelo CDE a partir dos ensaios com o KBr são apresentados na tabela 7. Observa-se que o coeficiente de dispersão (D) foi maior na coluna 2. O arranjo entre o solo e o biocarvão nesta coluna proporcionou uma maior continuidade de poros devido a presença de mais macroporos que as demais colunas.

Nos ensaios de eluição com o KBr, observou-se que curvas de eluição na figura 3 são simétricas e com valores do fator de retardo (R) próximos a 1, o que indica que o Br atuou

realmente como um íon não-reativo com a matriz do solo (Tabela 9) e, portanto, sob ausência de não-equilíbrio físico relacionado ao transporte, estando de acordo com diversos trabalhos (YOLCUBAL and AKYOL, 2007; COSTANZA-ROBINSON et al., 2013).

Os valores estimados do número de Péclet demonstram que o comportamento no transporte do Br nas colunas 1 e 3 foram predominantemente convectivo ($P > 10$), já na coluna 2, o comportamento predominantemente foi o dispersivo, ocasionado por uma alteração na estrutura do solo durante a montagem desta coluna, favorecendo uma presença maior de macroporos. Os coeficientes de partição (K_d) para o Br apresentaram valores próximos a zero para as colunas 2 e 3 indicando uma interação muito baixa, e nula para a coluna 1, isso é exatamente o que se espera de um ensaio com o traçador.

Tabela 9. Parâmetros hidrodispersivos estimados para o traçador KBr no Argissolo Amarelo distrófico (AAd).

0-20 cm	<i>D</i>	<i>R</i>	<i>r</i>²	λ	<i>P</i>	<i>K_d</i>
	cm² h⁻¹	-	-	cm	-	g kg⁻¹
Coluna 1	6,25 ± 0,509	0,985 ± 0,007	0,9897	0,25	61,54	-----
Coluna 2	58,22 ± 4,25	1,084 ± 0,013	0,9832	2,64	8,24	0,24
Coluna 3	8,05 ± 0,67	1,087 ± 0,008	0,9901	0,34	60,11	0,25

(x±s): média erro quadrático médio.

Os resultados dos parâmetros hidrodispersivos estimados com o modelo CDE a dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível do Imazapic são apresentados na tabela 10.

As curvas de eluição experimentais e ajustadas das colunas 1, 2 e 3 são apresentadas na figura 3 (A, B e C) tanto para as curvas do traçador (CDE) como para o Imazapic (CDE-2S).

No transporte do Imazapic (Figura 2), as curvas de eluição apresentaram ligeiro retardado, bem como assimetria com ligeiro prolongamento da parte posterior ao pico. Esse tipo de comportamento pode ser explicado por uma série de processos que vem sendo agrupados em duas classes gerais: relacionadas ao transporte (não-equilíbrio físico) e a sorção (não-equilíbrio químico) (PIGNATELLO, 2000). Como foi constatada ausência do não-equilíbrio físico nos ensaios realizados com o KBr, pode-se descartar a influência dos parâmetros nas curvas de eluição do Imazapic, sendo, portanto, o solo influenciado apenas pelo comportamento de não-equilíbrio químico devido à sorção.

Os valores do fator de Retardo (R) para as três colunas foram superiores para o ensaio com o Imazapic, aumento de 150,4, 94,5 e 40,9 %, respectivamente para as colunas 1, 2 e 3, em relação ao ensaio com KBr, demonstrando que houve interação entre a matriz porosa (solo

+ biocarvão) e a solução de Imazapic. No caso do comportamento das curvas de eluição, pode-se observar claramente uma maior assimetria nas curvas das colunas 1 e 2 (Figuras 3A e 3B), onde o efeito da adição do biocarvão ao solo proporcionou maior interação, observado pelos valores de R estimados. O comportamento das colunas 2 e 3 (Figuras 3B e 3C) apresentaram um comportamento semelhante ao do traçador, principalmente a coluna 3. Como se pode observar na tabela 10, o valor da fração de sítios de adsorção em equilíbrio (f) para a coluna 3 foi de 0 %, caracterizando um comportamento representado por um único sítio de sorção (equilíbrio instantâneo) tanto no processo de adsorção como de dessorção. A coluna 1 apresentou um maior comportamento na presença de dois sítios de sorção com uma contribuição de 23,11 % (f) (Tabela 10). O número de Péclet (P) ficou acima de 10, demonstrando que o comportamento predominante no ensaio de transporte do Imazapic foi o convectivo.

Tabela 10. Parâmetros de transporte estimados e calculados com o modelo CDE a dois sítios de sorção a partir dos ensaios com o Imazapic para o Argissolo Amarelo distrófico com adição de biocarvão.

0-20 cm	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
D (cm² h⁻¹)	8,87 ± 0,85	18,85 ± 1,30	15,81 ± 4,24
R	2,47 ± 0,50	2,11 ± 1,43	1,53 ± 21,3
β	0,543 ± 0,115	0,502 ± 0,339	0,653 ± 8,998
ω	0,00909 ± 0,0172	0,07013 ± 0,02785	0,08457 ± 1,448
r^2	0,989	0,991	0,992
λ (cm)	0,47	1,18	0,91
P	43,36	17,35	22,47
K_d (L kg⁻¹)	0,47	0,40	0,20
f (%)	23,11%	5,20%	0,02%
(1-f) (%)	76,89%	94,80%	99,98%
α (h⁻¹)	0,0074	0,0519	0,1344

($x \pm s$): média erro quadrático médio.

Os valores do coeficiente de taxa de cinética de primeira ordem (α) aumentaram com a diminuição dos sítios cinéticos (f). Segundo Satkowski et al. (2018), os valores baixos de α indicam a presença de uma cinética rápida de sorção, demonstrando que houve uma baixa transferência de massa entre o Imazapic e a matriz porosa (solo + biocarvão).

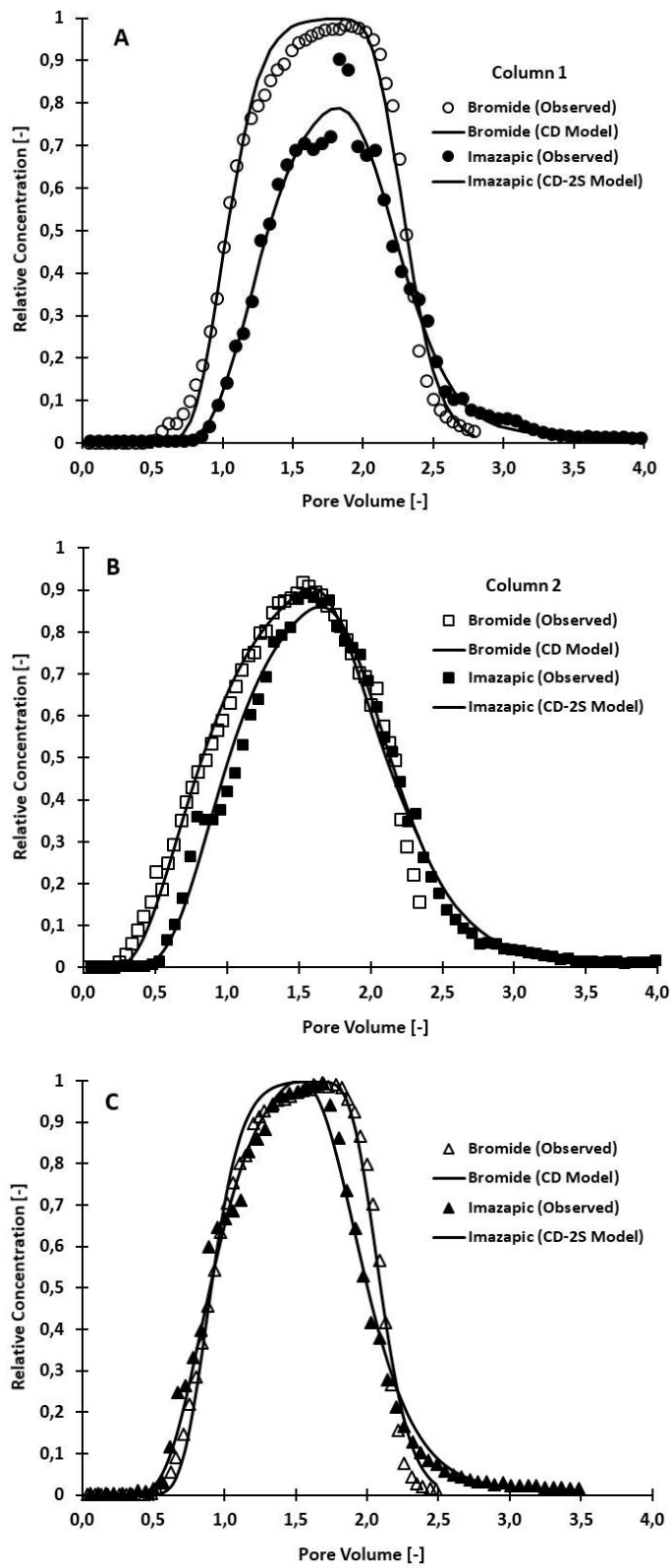


Figura 3. Curvas de eluição (experimentais e ajustadas) do traçador KBr e do Imazapic para o Argissolo Amarelo distrófico (AAd).

A adição do biocarvão obtido a 300 °C (BC300) no solo não demonstrou ter forte influência na sorção entre a matriz porosa (solo + biocarvão) e o Imazapic. Pode-se observar na figura 3 uma dessorção mais lenta, no que se refere a curva que representa o Imazapic em relação a curva que representa o traçador, sendo mais evidente na figura 3A.

Os valores do coeficiente de adsorção K_d obtidos no presente estudo foram 5,3 vezes superiores que os encontrados no estudo de Assis (2016), realizado com o mesmo solo (sem biocarvão) e o Imazapic, significando um aumento na capacidade da sorção da matriz porosa com a adição do BC300 (Tabela 10). Em um trabalho realizado por Pierri (2018), utilizando um solo com a mesma textura (areia franca) com adição de biocarvão de palha de cana-de-açúcar pirolisado a 350 °C e utilizando os herbicidas tebuthiuron e hexazinona, que possuem características semelhantes ao do Imazapic (como, solubilidade alta, pKa baixo e tempo de meia-vida), observou-se baixa sorção dos herbicidas a mistura solo + biocarvão. Segundo Pierri (2018), os fatores que levaram a esta baixa sorção foram: a alta solubilidade em água, a pouca relevância da CTC, baixos valores do pKa das moléculas comparadas ao pH do solo e o tipo de solo. Os valores médios do coeficiente de partição (K_d) obtido para o Hexaxinone foi de 0,430 L kg⁻¹, respectivamente. Portanto, valores bem próximos aos encontrados para o Imazapic (0,357 L kg⁻¹).

Segundo Inoue et al. (2007), o Imazapic por ser um herbicida iônico comporta-se como ácido fraco em solução, e, portanto, suas moléculas encontram-se pouco sorvidas em solos com pH acima do pKa (3,9). Segundo Kraemer et al. (2009), em solos com pH superiores a 6,0, o Imazapic encontra-se predominantemente na forma dissociada e na solução do solo. Este comportamento corrobora os encontrados neste trabalho, uma vez que o pH do solo foi de 6,68. Valores de pH altos também são prejudiciais a ação dos herbicidas, pois podem aumentar a quantidade de carbono orgânico dissolvido, influenciando o aumento da solubilidade do Imazapic (ocorre a desprotonação de ácidos fracos elevando a densidade de cargas e também a hidrofobicidade da molécula) elevando a CTC, tornando disponível mais cargas negativas do solo e, assim, a dessorção da matéria orgânica solúvel (PIERRI, 2018).

A adição do BC300 ao solo, mesmo aumentando a sorção do Imazapic, não foi suficiente para abrandar sua capacidade de lixiviação, podendo ser um indício de que ocorreram predominantemente mecanismos de sorção física, nas interações entre o Imazapic e o solo + biocarvão (BC300).

7 CONCLUSÕES

Houve um aumento significativo na capacidade de sorção do Imazapic com a adição de biocarvão ao solo, sendo ainda insuficiente para retardar seu potencial de lixiviação, mesmo com o aumento do teor de matéria orgânica pela adição do biocarvão ao solo.

A simetria das curvas de eluição demonstrou que o transporte do Br⁻ (traçador) ocorreu sob ausência de não-equilíbrio físico relacionado ao transporte, e está de acordo com os resultados obtidos quando da simulação com o modelo CDE, com valores do fator de retardo próxima a unidade.

O modelo CDE à dois sítios de sorção simulou de forma satisfatória os dados experimentais das curvas de eluição do Imazapic.

A adsorção obtida com o biocarvão pirolisado a temperatura de 300 °C não foi tão eficiente como era esperado.

Logo, o uso do Imazapic oferece risco potencial de contaminação das águas subterrâneas, mas pela necessidade do combate a erva daninha tiririca, espera-se que sua aplicação seja feita com atenção.

8 PERSPECTIVAS

Realizar estudos de interação e mobilidade para o Imazapic em colunas de solo com biocarvões produzidos a outras temperaturas;

Analisar a influência na adsorção do Imazapic no solo+biocarvão para outros tipos de solo sob cultivo da cana-de-açúcar;

Realizar estudos em casa de vegetação, para avaliar a influência e a eficiência do Imazapic no combate a erva daninha com a adição de biocarvão ao solo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M. et al. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. *Journal of Environmental Management*, v. 166, p. 131–139, 2016.
- ASSIS, F.X. Transporte e Sorção do Imazapic em Solos Cultivados com Cana-de-Açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. p 27, 2016.
- BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9., 2003, Catanduva. Anais. [São Paulo]: Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.
- BREWER C.E., CHUANG V.J., MASIELLO C.A., GONNERMANN H., GAO X., DUGAN B., DRIVER L.E., PANZACCHI P., ZYGOURAKIS K., DAVIES C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy* 66, 176–185. 2014. doi:10.1016/j.biombioe.2014.03.059.
- BROWN, R. A; KERCHER, A. K.; NGUYEN, T. H.; NAGLE, D. C; BALL, W. P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry*, v. 37, p. 321–333, 2006.
- CAVALETT, O., JUNQUEIRA, T. L., DIAS, M. O. S., JESUS, C. D. F., MANTELATTO, P. E., CUNHA, M. P., FRANCO, H. C. J., CARDOSO, T. F., FILHO, R. M., ROSSELL, C. E. V., BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. *Clean Techn. Environ. Policy*, 14:399–410. 2012.
- CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 5137–5143, 2008.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, Acompanhamento da Safra Brasileira, cana-de-açúcar. v.4 Safra 2017/2018-primeiro levantamento, abril 2017.
- COSTANZA-ROBINSON, M.S.; CARLSON, T.D.; BRUSSEAU, M.L. Vapor-phase transport of trichloroethene in an intermediate-scale vadose-zone system: retention processes and tracer-based prediction. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 145. 2013. doi:10.1016/j.jconhyd.2012.12.004
- INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J. and ALONSO, D.G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. *Erva daninha* [online]. 2007, vol.25, n.3, pp.547-555.
- INOUE, M.H., POSSAMAI, A.C.S., MENDES, K.F., BEN, R., MATOS, A. K.A. de, & SANTOS, E.G. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cana-de-açúcar em solos contrastantes. *Bioscience Journal*, v.30, 2014.

ISMAEL, D.A.M. Eficiência do biocarvão na sorção do herbicida Imazapic em um Argissolo Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nuclear), 88 p. 2019

JAMES, G.; SABATINI, D. A.; CHIOU, C. T.; RUTHERFORD, D.; SCOTT, A. C.; KARAPANAGIOTI, H. K. Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research*, v. 39, p. 549–558, 2005.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1247–1253, 2010.

KHORRAM, M. S., QIAN ZHANG, DUNLI LIN, YUAN ZHENG, HUA FANG E YUNLONG YU. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, College of Agriculture and Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou, China, 8 March 2016.

KUMARI, K. G. I. D., MOLDRUP, P., PARADELO, M., ELSGAARD, L., DE JONGE, L. W. Soil properties control glyphosate sorption in soils amended with birch wood biochar. *Water, air, and soil pollution*, 227(6), 174, 2016.

NICOLOPOULOU-STAMATI, P., MAIPAS, S., KOTAMPASI, C., STAMATIS, P., & HENS, L. Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. *Front. Public Health*, 4, 148. doi:10.3389/fpubh.2016.00148. 2016.

OLIVEIRA, M. W., MACÊDO, G. A. R., MARTINS, J. A., DA SILVA, V. G., OLIVEIRA, A. B. Mineral Nutrition and Fertilization of Sugarcane, Sugarcane - Technology and Research, Alexandre Bosco de Oliveira, IntechOpen, 2017. DOI: 10.5772/intechopen.72300. Available from: <https://www.intechopen.com/books/sugarcane-technology-and-research/mineral-nutrition-and-fertilization-of-sugarcane>.

PACHECO, L.P.; PETTER, F.A.; SOARES, L.S.; SILVA, R.F.; OLIVEIRA, J.B.S. Sistemas de produção no controle de plantas daninhas em culturas anuais no Cerrado Piauiense. *Revista Ciência Agronômica*, v. 47(3), p. 500-508, 2016.

PACHECO, L.C.F. ATIVIDADE DE HERBICIDAS PRÉ-EMERGENTES EM SOLOS DO CERRADO, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS. Tese (doutorado), orientada pela Prof. Dr^a Virginia Damin. Universidade Federal de Goiás, Programa de Pós-graduação em Agronomia, Goiânia, 2017.

PIERRI, Letícia de. Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão. 2018. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, Vol.69, pp.1-73, 2000.

REFATTI, J.P; AVILA, L.A; NOLDIN, J.A; PACHECO, I; PESTANA, R.R; Lixiviação dos herbicidas imidazolinonas em solo de várzea. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, v.47: 05, e20160705, 2017.

SANTOS, H. G. DOS, JACOMINE, P. K. T, ANJOS, L. H. C. DOS, OLIVEIRA, V. A. DE, LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ALMEIDA, J. A. DE, ARAÚJO FILHO, J. C. DE, OLIVEIRA, J. B. DE, CUNHA, T. J. F. Brazilian Soil Classification System. 5. ed., rev. and exp. – Brasília, DF: Embrapa. 2018.

SATKOWSKI, L.E.; K.W. GOYNE; S.H. ANDERSON; R.N. LERCH; E.B. WEBB; D.D. SNOW. 2018. Imidacloprid sorption and transport in cropland, grass buffer, and riparian buffer soils. *Vadose Zone Journal*. 17:170139. doi:10.2136/vzj2017.07.0139

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINHO, D.; BUNDT A.D.C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. *Química Nova*, Vol. 34, No. 5, p.748-752, 2011.

SILVA, G.S.; MOREIRA SILVA, A.F.; GIRALDELI, A.L.; GHIRARDELLO, G.A.; VICTÓRIA FILHO, R.; TOLEDO, E.B. Manejo de Plantas daninhas no sistema de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.17, n.1, p.86-94, Jan/Mar. 2018. ESALQ, Universidade de São Paulo – USP, Piracicaba, 2018.

SPADOTTO, C.A. GOMES, M.A.F. LUCHIN, L.C. ANDRÉA, M.M. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. Documento 42. Embrapa. Jaguariúna, SP. Dezembro, 2004.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental pollution*, v. 163, p. 167-173, 2012.

TEIXEIRA, P. C., DONAGEMMA, G. K., FONTANA, A. I., TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo. In: EMBRAPA (Ed.), *Embrapa Solos*. Brasília, DF, pp. 573. 2017. <https://doi.org/1517-2627>.

TORIDE, N., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.TH. Flux-averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. *Soil Science Society of America Journal*, p. 1406–1409. 1995.

TRAZZI, P.A.; HIGA, A. R.; DIECKOW, J.; MANGRICH, A.S.; HIGA, R.C.V. Biochar: reality and potential use in florest. *Ciência Florestal* vol. 28, n2 Santa Maria abril/junh 2018.

Van GENUCHTEN, M.Th. & WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In KLUTE, A. (ed.). *Methods of soil analysis: part 1 – physical and mineralogical methods*, Madison: Soil Science Society of America, 1986.

YOLCUBAL, I.; AKYOL, N.H. Retention and transport of hexavalent chromium in calcareous kart soils. *Turkish Journal of Earth Sciences*, v. 16, p. 363-379. 2007.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GLOBAIS

AGEITEC- Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2018. Disponível no site:

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html. Acesso em: 14 jan. 2018.

AHMAD, M. et al. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. *Journal of Environmental Management*, v. 166, p. 131–139, 2016.

AIMAR, F.F.P.J; MARTINI, G.; DURIGAN, J.C. Controle da Tiririca (*Cyperus roxundus*) na cultura de cana-de-açúcar, com Herbicida Imazapic isolado e em mistura com pindimethalin. *Revista Brasileira de Herbicida*, 2001.

ALBUQUERQUE, J.E.R.; SILVA, A.G. *Agricultura Tropical, Quatro Décadas de Inovações Tecnológicas, Institucionais e políticas*. Editora EMBRAPA Informação e Tecnológica. Brasília- DF. 2008.

ANAMI, M.H.; SAMPAIO, S.C.; SUSZEK, M.; GOMES, S.D.; QUEIROZ, M.M.F. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.12, n.1, fev. 2008.

ANDRADE, J. M. F., DINIZ, K. M. Impactos Ambientais da Agroindústria da Cana-de-açúcar: Subsídios para a Gestão. Monografia de Especialização em Gerenciamento Ambiental – ESALQ/USP. Piracicaba, 2007

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. INDICE MONOGRÁFICO <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/I20%2B%25E2%2580%2593%2BImazapique.pdf/75460635-f7a0-4b3e-ba5a-bcb92acc115>, Acesso: 26 de mar, 2019.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Consulta Pública nº 20, de 23 de fevereiro de 2007. Disponível: [http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[17610-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[17610-1-0].PDF). Acesso: 26 de nov. 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA), dados da coleta e análise de alimentos de 2010. Brasília: ANVISA, 2011. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/index.htm>, Acesso em: 18 nov. 2017.

ASSIS, F.X. Transporte e Sorção do Imazapic em Solos Cultivados com Cana-de-Açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. p 27, 2016.

BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. REVISTA Geografia Agrária, v. 1, n.2, Agosto, 2006.

BARRIUSO, E.; CALVET, R.; SCHIAVON, M.; SOULAS, G. Les pesticides et les polluants organiques des sols: transformations et dissipation. Étude et Gestion des Sols, Ardon, v.3, n.4, p.279-296, 1996.

BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9., 2003, Catanduva. Anais. [São Paulo]: Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.

BRESNAHAN, G. A.; KOSKINEN, W.C.; DEXTER, A.G.; LUESCHEN, W.E. Influence of soil Ph-sorption interations on imazethapyr carry-over. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, v.48, n. 5, p. 1929-1934,2000.

BRITO, L.T. de L.; MOURA, M.S.B. de; GAMA, G.F.B. (Ed.). Potencialidades da água de chuva no Semiárido brasileiro. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2007. 181 p.

BROWN, R. A; KERCHER, A. K.; NGUYEN, T. H.; NAGLE, D. C; BALL, W. P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. Organic Geochemistry, v. 37, p. 321–333, 2006.

CASTRO NETO, M.D. Tese de doutorado: Sorção, lixiviação e persistência de imidazolinonas em solos utilizados no sistema clearfield de cultivo de arroz. Viçosa Minas Gerais-Brasil, p. 65, 2014.

CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. Environmental Science Technology, v. 42, p. 5137–5143, 2008.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; OVEJERO, R. F. L.; DAMIN, V.; CARVALHO, S. J. P. de; NICOLAI, M. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. Piracicaba, 2008

COSTA, P. O. da S. Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA. Rio de Janeiro: PUC, 2002. 171p. Dissertação Mestrado.

COSTA, N.V.; COSTA, P.B.; FEY, R.; GUIMARÃES, V.F.; KUHN, O.J.; NUNES, R.V.; RAMPIM, L.; STANGARLIN, J.R.; ZAMBOM, M.A. Ciências Agrárias, Tecnologias e Perspectivas. UNIOESTE, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Março, 2015.

CUNHA, T. J. F; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; MARTINNETO, L.; SANTOS, G. A. CARBONO PIROGÊNICO. In TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, E. N.; Woods, W. I. As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. 1º ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental. 2009.p. 263-284

DAMIN, V.; CARVALHO, S. J. P.; CHRISTOFFOLETI, P. J. C. Interação negativa. *Cultivar Grandes Culturas, Pelotas*, v. 106, n. 10, p. 06-08, 2009.

EL MADANI, M.; EL AZZOUZI, M.; ZRINEH, A.; MARTENS, D.; KETTRUP, A. pH effect and kinetic studies of the binding behaviour of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 12, n. 9, p. 1114-1119, 2003.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_34_711200516717.html. Acesso: 19/03/2019.

FIGUEREDO, Natália Aragão de. Liberação de nutrientes e contaminantes e sorção de cádmio e chumbo por biocarvões derivados de fontes distintas. 2015. 45f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2015.

FUNDACENTRO. Prevenção de acidentes no trabalho com agrotóxicos: segurança e saúde no trabalho, n. 3. São Paulo: Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho, Ministério do Trabalho, 1998.

HARPER, S.S. Sorption-desorption and herbicide behavior in soil.(Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL.),1994.

HILLEL, D. (1998) *Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations*. Academic Press, Waltham.

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

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J. and ALONSO, D.G.. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. *Erva daninha [online]*. 2007, vol.25, n.3, pp.547-555.

JAMES, G.; SABATINI, D. A.; CHIOU, C. T.; RUTHERFORD, D.; SCOTT, A. C.; KARAPANAGIOTI, H. K. Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research*, v. 39, p. 549–558, 2005.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1247–1253, 2010.

KEMMERICH, M.; RIZZET, T.M.; MARTINS, M.L.; PRESTES, O.D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Optimization by Central Composite Design of a Modified Quechers Method for Extration of Pesticide Multiresidue in Sweet Pepper and Analysis by Ultra-High-Performance Liuid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods*, v.8, p. 728-739, 2015.

KUVA, M.A., GRAVENA, R., PITELLI, R.A., CHRISTOFFOLETI, P.J. e ALVES, P.L.C.A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. II – Capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*). Erva daninha, Viçosa, v. 19, n.3, p.323-330, 2003.

LEHMANN, J. Bioenergy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, Washington, v. 5, n. 7, 2007.

LEHMANN, J., et al. (2011) Biochar Effects on Soil Biota-A Review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812-1836.

LORENZI, H. Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional. 7. ed. Nova Odessa, 2014.

MACIEL, B.; GARCIA, A.; RODRIGUES, A.C.G.; História e Cultura dos Engenhos dentro da Cidade do Recife nas proximidades do Rio Capibaribe. HUM@NAE – questões controversas do mundo contemporâneo. Edição Especial SETA. Recife-PE, 2015.

MACHADO, RAPHAEL. Sistemas orgânicos de produção para soca da cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum spp*), consorciado com milho (*Zea mays*), feijão (*Phaseolus Vulgaris*) e mandioca (*Manihot esculenta*). São Carlos, UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo – SP.

MAGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; Novotny, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. *Ciência Hoje*, v.47, p.48-52, 2011.

MARTIN, L.F.D.; CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; BUNDT, A.C.; PRIMEL, E.G.; AVILA, L.A. Rico de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para cultura do arroz irrigado. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, v42 n 10 p 1715-1721, Outubro de 2012.

MEIRELLES, G.L.S.; ALVES, P.L.C.A.; NEPOMUCENO, M.P. Determinação dos períodos de convivência da cana-soca com plantas daninhas. *Erva daninha*, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 67-73, 2009.

MORALES, M. M. Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado. 2010. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Agronomia (energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2010.

MOREIRA, H.J.C.; BRAGANÇA, H.B.N. Manual de Identificação de Plantas Infestantes (Hortifrúti). São Paulo. FMC Agricultural Products, 2011.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Agrotóxicos. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=143&idMenu=7242>>. Acesso em: 13 jan. 2018.

NOBRE, M.M.M. Estudo experimental do transporte de poluentes em solos argilosos compactados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO. Rio de Janeiro, 1987. 214p.

NOVA CANA. <https://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo>. Acesso em: 30/10/2018

NOVA CANA. https://www.novacana.com/usinas_brasil/estados/pernambuco. Acesso em: 10/09/2019

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-SILVA JJ, MEYER A. O sistema de notificação das intoxicações: o fluxograma da joeira. In: Peres F, Moreira JC, organizadores. É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz; 2003.

PACHECO, L.C.F. ATIVIDADE DE HERBICIDAS PRÉ-EMERGENTES EM SOLOS DO CERRADO, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS. Tese (doutorado), orientada pela Prof. Dr^a Virginia Damin. Universidade Federal de Goiás, Programa de Pós-graduação em Agronomia, Goiânia, 2017.

PERES, F., MOREIRA, JC., orgs. É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. 384 p. ISBN 85-7541-031-8. Available from SciELO Books <<http://books.scielo.org>> 2003.

PETTER, F.A., FERREIRA, T.S., SINHORIN, A.P., LIMA. L.B., MORAIS, L.A., PACHECO, L.P. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. *Bragantia* vol.75 no.4 Campinas Oct./Dec. 2016 Epub Sep 29, 2016.

PROCÓPIO, S. O.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A.; SILVA, A. F.; GALON, L. Manejo de plantas daninhas. In: SANTOS, F.; BORÉM, A; CALDAS, C. Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e álcool, tecnologias e perspectivas. Viçosa, MG: UFV, 2010. p.181-215.

RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A.T.S. A química dos agrotóxicos: Impacto sobre a saúde e meio ambiente. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v.10, n.14, p 149-158. 2009

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p.

RODRIGUES, A.C.G.; GARCIA, A.; MACIEL, B.; História e Cultura dos Engenhos dentro da Cidade do Recife nas Proximidades do Rio Capibaribe. HumanAE- Questões controversas do mundo contemporâneo. Edição especial SETA 2015.

ROMAN, E.S.; VARGAS, L.; RIZZARDI, M.A.; HALL, L.; BECKIE, H.; WOLF, T.M.; Como funcionam os herbicidas, da biologia a aplicação. Editora Berthier, 2005, Passo fundo - Rio Grande do Sul.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTIAGO, W.E. TERUEL, B.J.; LEITE, N.J. MARTINS, G.A. FIGUEREDO, D.G. Desenvolvimento de banco de dados para um sistema de apoio a decisão em aplicação localizada de herbicidas em cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 43. Anais... CONBEA 2014 27 a 31 de julho de 2014- Campo Grande- MS, Brasil Campo Grande, 2014. Disponível em: <http://www.sbea.org.br/conbea/2014/anais/R0060-1.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2017.

SELIM, H.M. Transport & Fate of Chemical in Soils (Principles & Applications). CRC Press, by Taylor & Francis Group, 2015.

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

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. Revista Universitária Alfenas, 5: 21-26. 1996.

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINHO, D.; BUNDT A.D.C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. Química Nova, Vol. 34, No. 5, p.748-752, 2011.

SILVA, I. A. B. et al. Interferência de uma comunidade de plantas daninhas com predominância de *Ipomoea hederifolia* na cana-soca. Erva daninha, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 265-272, 2009.

SILVA., P.V.; Comportamento ambiental e bioatividade sobre plantas daninhas de herbicidas residuais aplicados sobre a palha de cana de açúcar em diferentes condições do solo. Tese de doutorado da Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura. Piracicaba – SP, p.31, 2018.

SILVA, G.S.; MOREIRA SILVA, A.F.; GIRALDELI, A.L.; GHIRARDELLO, G.A.; VICTÓRIA FILHO, R.; TOLEDO, E.B. Manejo de Plantas daninhas no sistema de mudas pré-brotadas de cana-de-açúcar. Revista Brasileira de Herbicidas, v.17, n.1, p.86-94, Jan/Mar. 2018. ESALQ, Univerdade de São Paulo – USP, Piracicaba, 2018.

SINDIVEG -Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal, 2017.

SPADOTTO, C.A. GOMES, M.A.F. LUCHIN, L.C. ANDRÉA, M.M. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. Documento 42. Embrapa. Jaguariúna, SP. Dezembro, 2004.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental pollution*, v. 163, p. 167-173, 2012.

TIRONI, S.P., SOUZA, R.C. Manejo de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas CECA-UFAL. Rio Largo Alagoas, 2018.

ÚNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR <http://www.unica.com.br/namidia/9851879920330851297/bagaco-de-cana-podera-virar-carvao-ativo/> Acesso em: 22/10/2018.

ÚNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR
www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1971&produto=%C3%81rea+Plantada&anoIni=2016&anoFim=2016&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR
Acesso em: 30/10/2018.

Van GENUCHTEN, M.Th. & WAGENT, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In KLUTE, A. (ed.). *Methods of soil analysis: part 1 – physical and mineralogical methods*, Madison: Soil Science Society of America, 1986.

VASCONCELOS, A.E.O. O estudo de impacto ambiental nas atividades agrárias sucroalcooleiras no estado de Goiás: uma análise em perspectiva biocêntrica do bem viver. Dissertação do programa de direito agrário. Universidade Federal de Goiás – UFG. Goiânia, 2019.

VASCONCELOS, A. Transporte de contaminantes em meios porosos saturados e não saturados. Estudo de caso: vazamento de gasolina, 2008.

VIEIRA FILHO, J.E.R.; GASQUES, J.G. Agricultura, Transformação Produtiva e Sustentabilidade. IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Editora Abag. Brasília-DF, 2016.

VICTÓRIA FILHO, R.; CAMARGO, P.N. Efeitos de herbicidas nos teores de macronutrientes e nas características tecnológicas da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). I-Misturas de herbicidas em pós-emergência. Erva daninha, Viçosa, 1980.

VIDAL R.A., MEROTTO JUNIOR A., SCHAEGLER C.E., LAMENGO F.P., PORTUGAL J., MENENDES J., KOZLOWSKI L.A., TREZZI M.T., PRADO R. Mecanismos de ação dos herbicidas. In: Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas. São Carlos: Rima, 2014. p.256-235.