



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS E FLORESTAIS
CURSO DE AGRONOMIA

MATHEUS DE SOUSA DA SILVA

INFLUÊNCIA DO ARMAZENAMENTO DA CALDA DE PULVERIZAÇÃO NAS
TAXAS DE DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINE, OXYFLUORFEN, 2,4-D E
S-METOLACHLOR

MOSSORÓ

2024

MATHEUS DE SOUSA DA SILVA

INFLUÊNCIA DO ARMAZENAMENTO DA CALDA DE PULVERIZAÇÃO NAS
TAXAS DE DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINE, OXYFLUORFEN, 2,4-D E
S-METOLACHLOR

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Valadão Silva

MOSSORÓ

2024

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

586i Silva, Matheus de Sousa da.
INFLUÊNCIA DO ARMAZENAMENTO DA CALDA DE
PULVERIZAÇÃO NAS TAXAS DE DEGRADAÇÃO DOS
HERBICIDAS ATRAZINE, OXYFLUORFEN, 2,4-D E S-
METOLACHLOR / Matheus de Sousa da Silva. - 2024.
36 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Agronomia, 2024.

1. Perda de eficácia. 2. hidrolise. 3.
qualidade da aplicação. 4. fotodegradação. I.
Silva, Daniel Valadão , orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência

Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva

CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

MATHEUS DE SOUSA DA SILVA

INFLUÊNCIA DO ARMAZENAMENTO DA CALDA DE PULVERIZAÇÃO NAS
TAXAS DE DEGRADAÇÃO DE HERBICIDAS ATRAZINE, OXYFLUORFEN, 2,4-D E
S-METOLACHLOR

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Agronomia.

Defendida em: 24 / 10 / 2024.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

DANIEL VALADAO SILVA

Data: 01/11/2024 08:56:58-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Valadão Silva
Presidente



Documento assinado digitalmente

PAULO SERGIO FERNANDES DAS CHAGAS

Data: 01/11/2024 10:59:24-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo Sergio Fernandes das chagas
Membro Examinador



Documento assinado digitalmente

TALIANE MARIA DA SILVA TEOFILO

Data: 01/11/2024 09:18:28-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Taliane Maria da Silva Teófilo
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a deus por cada oportunidade proporcionada até aqui, e as que virão após a conclusão do curso.

Agradeço aos meus Pais por todo o apoio e conselhos para a obtenção desse título, sem eles nada disso estaria acontecendo.

Agradeço a UFERSA por todos os momentos proporcionados e pelos conhecimentos adquiridos ao longo dessa jornada acadêmica.

Agradeço aos meus avos por acreditarem e me ajudaram diretamente e indiretamente nessa jornada, que Deus os abençoe.

Agradeço aos meus tios, que foram e são fatores importantes na minha vida, cada conselho, bronca e risada. Formaram a pessoa que sou hoje e o profissional que irei ser.

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Daniel Valadão Silva uma pessoa incrível, que tenta ajudar e proporcionar conhecimento a todos. Sou grato pela sua paciência, colaboração e orientação tanto na vida pessoal como acadêmica.

Agradeço a Banca Examinadora por usufruir um pouco do seu tempo para poder examinar meu trabalho.

Agradeço a todos os integrantes do grupo de pesquisa NOMATO, por toda ajuda e colaboração fornecida.

Agradeço aos meus Amigos Ana Iobão e Thiago dos Reis por propiciar momentos leves e de gargalhadas, que ajudaram muito nessa caminhada. Aos outros amigos acadêmicos que juntos com Thiago e Ana tornaram essa jornada mais fácil e mais leve, sem eles os dias teriam sido duros.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Velocidade é isso, sentir se livre. Quando corremos pensamos na vida, quando ficamos em silencio, ouvimos apenas o barulho do motor.

Paul Walker, velozes e furiosos

RESUMO

Com o avanço da agricultura moderna, as tecnologias aplicadas, desde o desenvolvimento de sementes até o uso de insumos, precisam ser constantemente aprimoradas para garantir alta qualidade e produtividade. Dentre esses insumos, os herbicidas são amplamente utilizados em todo o território brasileiro. Entretanto, durante a aplicação, diversos obstáculos, como chuvas ou falhas no maquinário de pulverização, podem surgir, levando ao armazenamento temporário das caldas de herbicidas. Esse armazenamento pode ocorrer no próprio tanque de pulverização ou, no caso de pequenos agricultores, em garrafas PET. Neste trabalho, buscou-se avaliar os efeitos do tempo de armazenamento da calda de pulverização na degradação dos herbicidas atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen e s-metolachlor. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), campus Mossoró, RN, no Departamento de Ciências Agronômicas e Florestais. Cada experimento foi constituído por um herbicida avaliado (atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen e S-metolachlor). Os tratamentos foram arranjados em esquema de parcelas subdivididas, sendo as parcelas constituídas pelos três tipos de água utilizados para o preparo da calda: água destilada, água de poço profundo e água de abastecimento. A subparcela correspondeu aos tempos de avaliação, em horas, sendo eles: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 96, 120 horas totalizando 5 dias de experimento. O herbicida atrazine teve degradações nas três caldas produzidas ficando abaixo dos 60%, o s-metolachlor teve resultados abaixo dos 60%, 2,4-D teve resultados acima dos 80% e o oxyfluorfen obteve resultados em 80%. Os resultados mostraram taxas significativas de degradação das caldas, indicando que o armazenamento prolongado pode reduzir a eficácia dos herbicidas. Isso pode comprometer o controle de plantas daninhas quando os herbicidas são aplicados após o período de armazenamento.

Palavras-chave: Perda de eficácia; hidrolise; qualidade da aplicação; fotodegradação.

ABSTRACT

With the advancement of modern agriculture, applied technologies, from seed development to the use of inputs, need to be constantly improved to ensure high quality and productivity. Among these inputs, herbicides are widely used throughout Brazil. However, during application, several obstacles, such as rain or failures in the spraying machinery, can arise, leading to temporary storage of herbicide solutions. This storage can occur in the spray tank itself or, in the case of small farmers, in PET bottles. In this study, we sought to evaluate the effects of the storage time of the spray solution on the degradation of the herbicides atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen and Ss-metolachlor. The experiments were carried out at the Weed Laboratory of the Federal Rural University of Semi-Arid (UFERSA), Mossoró campus, RN, in the Department of Agronomic and Forestry Sciences. Each experiment consisted of one herbicide evaluated (atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen and S-metolachlor). The treatments were arranged in a split-plot scheme, with the plots consisting of the three types of water used to prepare the spray: distilled water, deep well water and water supply. The subplot corresponded to the evaluation times, in hours, being: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 96, 120 hours, totaling 5 days of experiment. The herbicide atrazine had degradations in the three sprays produced being below 60%, s-metolachlor had results below 60%, 2,4-D had results above 80% and oxyfluorfen obtained results of 80%. The results showed significant rates of spray degradation, indicating that prolonged storage can reduce the effectiveness of herbicides. This can compromise weed control when herbicides are applied after the storage period.

Keywords: Loss of efficacy; hydrolysis; application quality; photodegradation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Taxa de degradação do herbicida atrazine com diferentes águas.....	24
Figura 2	– Taxa de degradação do herbicida S-metolachlor com diferentes águas.....	26
Figura 3	– Taxa de degradação do herbicida 2,4-D com diferentes águas.....	28
Figura 4	– Taxa de degradação do herbicida Oxyfluorfen com diferentes águas.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Caracterização das águas	24
----------	---	--------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bel	Bacharel
Dr	Doutor
SC	Suspensão concentrada
ATP	Adenosina trifosfato
°C	Graus celsius
mPa	Mega Pascoal
Mg	Miligrama
L	Litro
LOG	Logaritmo
ml	Mililitro
UV	Ultra violeta
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
µL	Microlitro
ppm	Partes por milhão
ha	hectare

LISTA DE SÍMBOLOS

% Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Herbicida atrazine	16
2.2	Herbicida 2,4-D	17
2.3	Herbicida oxyfluorfen	18
2.4	Herbicida S-metolachlor	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5	CONCLUSÕES	32
	REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

A agricultura moderna vem evoluindo constantemente, impulsionada por novas tecnologias que visam aumentar a eficiência e produtividade dos sistemas de cultivo. O desenvolvimento de novas sementes, práticas agrícolas mais eficientes e o uso de insumos, como fertilizantes e defensivos agrícolas, são aspectos cruciais para o sucesso das atividades no campo. Entre esses insumos, os herbicidas desempenham um papel fundamental no manejo de plantas daninhas, que competem com as culturas por luz, água e nutrientes, comprometendo o rendimento e a qualidade das colheitas. No Brasil, o uso de herbicidas está amplamente difundido, sendo uma ferramenta essencial para garantir altas produtividades e a viabilidade econômica da agricultura em larga escala (Salomão; Ferro; Ruas, 2020).

A correta aplicação dos herbicidas é fundamental para o sucesso no controle das plantas daninhas, sendo que diversos fatores podem interferir nesse processo (Sausen et al., 2020). Entre os principais empecilhos estão as condições climáticas adversas, como chuvas inesperadas, que podem inviabilizar a pulverização no momento ideal, além de problemas técnicos, como falhas nos equipamentos de aplicação (Baldan Júnior, 2015). Diante dessas circunstâncias, os agricultores muitas vezes optam por armazenar temporariamente as caldas de herbicidas, seja dentro dos tanques de pulverização ou, no caso de pequenos produtores, em recipientes improvisados, como garrafas PET. Esse armazenamento, no entanto, pode comprometer a qualidade das caldas, uma vez que fatores como a exposição à radiação solar, temperatura ambiente e o tipo de água utilizada na mistura podem acelerar a degradação dos princípios ativos.

A degradação dos herbicidas durante o armazenamento representa um problema significativo, pois a perda de eficácia desses produtos pode resultar em falhas no controle de plantas daninhas, o que compromete o desenvolvimento das culturas e aumenta os custos de produção, uma vez que doses adicionais de herbicidas podem ser necessárias (Silveira, 2018). Além disso, a aplicação de herbicidas degradados pode contribuir para a seleção de espécies resistentes, agravando o problema do manejo de plantas daninhas no longo prazo.

Diversos estudos têm demonstrado que a estabilidade dos herbicidas pode ser influenciada por fatores como o tipo de água utilizado na formulação das caldas, o tempo de armazenamento e as condições ambientais às quais essas misturas estão expostas (Queiroz; Martins; Cunha, 2018; Ramos; Durigan, 1998). A água, por exemplo, pode

conter impurezas e sais que alteram o pH da solução e aceleram a decomposição dos ingredientes ativos. Da mesma forma, a radiação solar direta e o calor podem desencadear reações químicas que levam à degradação dos compostos herbicidas.

Diante dessa problemática, este projeto de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) tem como objetivo principal investigar a taxa de degradação de quatro herbicidas amplamente utilizados na agricultura brasileira: atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen e s-metolachlor, em diferentes condições de armazenamento. Pretende-se, ainda, discutir os impactos desse processo de degradação na eficácia do controle de plantas daninhas e as implicações práticas para os agricultores, especialmente aqueles que, devido às limitações técnicas ou financeiras, armazenam as caldas em condições inadequadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Herbicida atrazine

A atrazina é um herbicida empregado, principalmente, nas culturas de cana-de-açúcar, sorgo e milho no Brasil e um dos pesticidas mais antigos utilizados para o controle de plantas daninhas em lavouras. Esse herbicida pertence ao mecanismo de ação dos inibidores do fotossistema II, agindo na inibição da cadeia de transporte de elétrons ligando-se a proteína D1, no sítio onde se acopla a plastoquinona "Qb". Ao se ligar na proteína D1 ocorre o bloqueio de elétrons da Qa para a Qb e paralisa a fixação de CO₂ e produção de ATP e NADPH₂ que seriam necessários para o crescimento da planta. Porém a morte ocorre por outros processos. O acúmulo de energia na Qa promove a formação de clorofila tripleto, a qual interage com o oxigênio formando o radical livre oxigênio singleto. Tanto a clorofila tripleto quanto o oxigênio singleto interagem com os lipídios insaturados da folha iniciando o processo de peroxidação. A morte das plantas sensíveis ocorre devido ao rompimento das membranas causado pela peroxidação dos lipídios. A clorose foliar é resultado desse rompimento das membranas (Antônio, 2022).

A atrazina caracteriza-se por sua ação específica sobre as espécies de folhas largas anuais, destacando-se dentre elas algumas espécies de difícil controle na pré e pós-emergência. Sua ação graminicida é moderada, excetuando-se algumas espécies. Tem sido recomendado para utilização no tratamento básico na pré-emergência, logo após o plantio, ou na pós-emergência nas de folhas largas e presença de gramíneas sensíveis (Adapar, 2020).

Lin e Chu (2011) mostraram, por meio de experimentos realizados sob luz solar natural, que a fotólise direta da ATZ é influenciada pelo pH e pela concentração inicial do pesticida. Os autores mostraram que experimentos realizados em pH 2 e concentração inicial de ATZ igual a 6,9 µmol L⁻¹ apresentaram taxa de degradação deste herbicida em média 1,75 vezes maior que a observada em pH 2 e concentração inicial de ATZ 13,9 µmol L⁻¹, revelando que a taxa de degradação de ATZ por fotólise sob luz solar é inversamente proporcional à concentração inicial deste herbicida (Silva, 2015).

Sanches et al. (2010) reportaram a eficiência da fotólise e de outros POA (UV/H₂O₂ e UV/ TiO₂) na degradação da ATZ e de outros pesticidas, em água ultra pura, água superficial e água subterrânea. Os autores concluíram que a degradação da ATZ em todos os processos estudados segue decaimento de pseudo primeira-ordem, sendo que as constantes cinéticas de degradação observadas nos experimentos em água

superficial ($8,51 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) e subterrânea ($8,21 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) são ligeiramente maiores que as encontradas em água ultra-pura ($7,56 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$), possivelmente devido à ação de espécies reativas intermediárias ($^{\bullet}\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ e $^3\text{MOD}^*$) formadas a partir da fotossensitização dos compostos presentes nas matrizes naturais

2.2 Herbicida 2,4-D

O herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) é um herbicida hormonal, do grupo químico dos fenoxiacéticos, com mecanismo de ação semelhante ao das auxinas sintéticas, eficaz no controle de plantas daninhas da classe das eudicotiledôneas (Shaw; Arnold, 2002). A seletividade para as plantas do tipo gramíneas ocorre por mecanismos fisiológicos/bioquímicos. Nas plantas eudicotiledôneas o 2,4-D não é metabolizado tão rapidamente quanto a auxina endógena, no entanto, nas plantas monocotiledôneas ocorre rapidamente a inativação das auxinas sintéticas pelo mecanismo de conjugação (Taiz; Zeiger, 2006).

Os herbicidas auxínicos pertencem a diferentes classes químicas, entre eles: ácidos fenoxicarboxílicos ácido benzóico ácido piridinecarboxílico, derivados aromáticos do ácido carboxímetil e ácidos quinolinocarboxílicos (Grossmann, 2010). Esse grupo tem grande importância histórica, já que o 2,4-D foi o primeiro composto orgânico sintetizado pela indústria a ser utilizado como herbicida seletivo (Oliveira junior; Constatin, 2001).

Enquanto as auxinas ocorrem naturalmente em plantas e são importantes para o crescimento normal, alongação celular, controle do crescimento lateral e formação celular, alguns estudos provaram que doses crescentes de auxinas ou substâncias químicas sintéticas similares se comportam efetivamente como herbicidas. Em baixas doses, os herbicidas auxínicos possuem propriedades hormonais similares à auxina natural. Entretanto, quando a taxa de aplicação aumenta, eles causam várias anormalidades em dicotiledôneas sensíveis (Kelley; Riechers, 2007).

Os efeitos observados com a irradiação sob luz solar foram qualitativamente muito semelhantes aos resultados obtidos em experimentos de laboratório. A comparação dos cromatogramas em camada fina mostrou a presença, em ambos os casos, de bandas idênticas. Embora 2,4-diclorofenol, ácido 2-hidroxi-4-clorofenoxiacético e várias substâncias desconhecidas aparecessem em ambos os cromatogramas, o 4-clorocatecol não foi detectado como um produto de fotodecomposição formado na luz solar. Ácidos húmicos apareceram rapidamente durante a irradiação solar; quando a fotodecomposição

foi realizada em papel de filtro úmido, a conversão para o polímero pareceu ser essencialmente completa em poucos minutos. (Crosby; Tutass, 2001).

Considerando o material, todo, ou quase todo, o 2,4-D fotolisado em solução aquosa sob condições de laboratório eventualmente é convertido em ácido húmico. Como demonstrado por Aly e Faust (2), a taxa geral de fotodecomposição do sal de sódio de 2,4-D em solução aquosa é bastante rápida (perda de 50% em 50 minutos a pH 7,0), enquanto o 2,4-diclorofenol é ainda mais fotolábil (perda de 50% em 5 minutos a pH 7,0). Com base nas evidências atuais, pode-se deduzir um mecanismo para a fotodecomposição do 2,4-D em solução aquosa diluída. A reação principal é a clivagem da ligação éter para produzir 2,4-diclorofenol; este, por sua vez, é deshalogenado para 4-clorocatecol e, presumivelmente, para 1,2,4-benzenotriol sob a influência da luz ultravioleta. A deshalogenação do 2,4-D para o ácido 2-hidroxí-4-clorofenoxiacético também ocorre em certa medida, mas muito pouco ácido 2-cloro-4-hidroxifenoxiacético é evidente. Finalmente, o benzenotriol é rapidamente oxidado pelo ar e polimerizado para uma mistura de ácidos húmicos poliquinoides por um processo independente da luz. (Donald; G. Crosby; Helmut; O. Tutass, 2001).

2.3 Herbicida oxyfluorfen

O oxyfluorfen (2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether) é um herbicida do grupo químico difeniléter, de ação de contato, que possui amplo espectro de ação de controle sendo posicionado em pré-emergência e pós-emergência das plantas daninhas (Ppdb, 2022). Esse herbicida atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX) na via de biossíntese do tetrapirrol antes de levar à síntese de heme e clorofila (Matringe et al., 1992). A inibição dessa enzima resulta no acúmulo de protoporfirinogênio IX, que vaza do plastídio para o citoplasma e é rapidamente oxidado pela protoporfirina IX (Matsumoto et al., 1993), ocasionando a morte da planta.

No Brasil, o oxyfluorfen amplamente utilizado tendo registro para o uso nas culturas do café, soja, algodão, cebola, pinus, eucaliptos, citros, arroz irrigado e cana-de-açúcar (MAPA, 2023). Esse herbicida não possui registro para o uso na maioria das culturas olerícolas, mas vem sendo utilizado em pré-emergência das culturas.

O oxyfluorfen apresenta baixa solubilidade em água (0,116 mg L⁻¹ em 20 °C) e baixa pressão de vapor (0,026 mPa a 25 °C), alto coeficiente de adsorção ao solo (log K_{oc} = 3,46– 4,13) e alto coeficiente de partição octanol-água (logK_{ow} = 4,86) (Pubchem, 2023). Possui classificação como sendo um produto pouco tóxico a mamíferos e muito

perigoso ao meio ambiente. O tempo de meia-vida do oxyfluorfen é de cerca de 37-172 dias e tem uma persistência considerada de média a muito alta (Sondhia et al., 2009; EFSA, 2010).

Outros parâmetros como volatilidade e foto degradabilidade das moléculas de herbicidas (oxyfluorfen) também são importantes. Situações em que a aplicação é feita em condições de alta temperatura e baixa umidade relativa do ar devem ser evitadas, principalmente quando herbicidas voláteis e foto-degradáveis são utilizados.

2.4 S-metolachlor

O metolachlor [2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil) acetamida], pertencente ao grupo químico das cloroacetamidas, está registrado para uso no Brasil nas culturas de feijão, milho, soja e cana-de-açúcar. Esse herbicida apresenta as seguintes características físico-químicas: solubilidade em água de 448 ppm a 20 °C; densidade de 1,117 g cm⁻³ a 20 °C; pressão de vapor de 1,3 x 10⁻⁵ mm Hg a 20 °C; pKa zero (herbicida não-iônico); Kow de 794 a 25 °C; e Koc médio de 200 L kg⁻¹ (Rodrigues; Almeida, 1998).

O herbicida S-metolachlor é um composto não-ionizável, que pertence ao grupo químico das acetamidas. É aplicado, em pré-emergência ou pré-plantio incorporado, para controle de algumas monocotiledôneas e dicotiledôneas, atuando como inibidor da parte aérea das plantas, de forma seletiva para as culturas do milho e soja (Ahrens, 1994; Vidal; Fleck, 2001).

Além da mudança de cor durante a degradação, na cultura em caldo com o herbicida foi observada uma diminuição na decantação, quando comparada ao controle sem a bactéria. A explicação para esse fenômeno pode ser que a degradação do herbicida gera partículas pequenas que eram mais solúveis do que as partículas maiores e não degradadas do herbicida na suspensão do meio. Isso também foi observado para as outras cepas bacterianas. Esses dados reforçaram a hipótese de degradação microbiológica do S-metolachlor (Martins, 2007).

A taxa de degradação do S-metolachlor foi muito superior à apresentada pelo alaclor, outro composto acetanilida, de acordo com Ferrey et al. (1994), que observaram cerca de 6 a 14% de degradação por *Ceriporiopsis suvermispora*, *Phelebia tremellosa* e *Phanerochaete chrysosporium*, após 122 dias de incubação (Martins, 2007).

Em uma faixa de 10 a 35 °C, a taxa de degradação do S-metolachlor (6 mg kg⁻¹) a 60% de WHC aumentou conforme a temperatura aumentou. A 10 °C, o S-metolachlor

degradou-se bem lentamente, cerca de 52,7% do composto original aplicado permaneceu no solo após 60 dias de incubação e sua meia-vida calculada foi de 64,8 dias (Longo, Yh; Li, Rt; Wu, Xm; 2014).

Degradação microbiana e fotólise são vias comuns para transformação de S-metolachlor no solo. Esses processos levam à formação de metabólitos que são tipicamente menos tóxicos e mais facilmente degradados do que o composto original (Zemolin; C. R. et al. 2014).

A fotodegradação contribui para a dissipação de S-metolachlor no solo sob períodos prolongados de seca quando o herbicida permanece próximo à superfície do solo (Senseman, 2007). Estudos que avaliaram a fotodegradação do S-metolachlor na água encontraram o ácido monocloroacético (MCA) como o principal fotoproduto (Kochany & Maguire, 1994; Wilson & Mabury, 2000). Embora tenha sido demonstrado que a fotodegradação ocorre, o metolacoloro é considerado relativamente resistente à decomposição fotolítica (Kochany; Maguire, 1994).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA) na cidade de Mossoró, no estado do Rio Grande do Norte. A condução do experimento ocorreu no mês de setembro de 2024. Os experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Cada experimento correspondeu a um herbicida avaliado: atrazine, o 2,4-D, oxyfluorfen e s-metolachlor. Os tratamentos foram arranajados em esquema de parcelas subdivididas, sendo as parcelas constituídas pelos três tipos de água utilizados para o preparo da calda: água destilada, água de poço profundo e água de abastecimento. A subparcela correspondeu aos tempos de avaliação, em horas, sendo eles: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

A água destilada foi obtida no próprio laboratório, a água de abastecimento foi coletada na rede de abastecimento da UFERSA e água do poço foi obtida na fazenda Experimental Rafael Fernandes (alagoinha). Todas as amostras foram caracterizadas (Tabela 1).

Tabela 1. Características das amostras de água utilizadas nos experimentos

Fonte da água	pH água	CE dS/m	K+	Na+	Ca+	Mg+	CL	CO32-	HCO3-	P mg/L	RAS	Dureza mg/L	Cátions mmoc/L	Ânions mmoc/L
Rede de abastecimento	7,91	0,48	0,24	3,74	0,67	0,71	2,00	0,20	2,10	-	4,5	69	5,40	4,30
Água destilada	8,43	0,03	0,01	0,16	0,10	0,01	0,40	0	0,40	-	0,7	5,50	0,30	0,80
Água do poço	7,83	0,67	0,51	2,17	3,57	1,90	3,20	0,20	2,80	-	1,3	273,5	8,10	0,62

Potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cloro (CL), carbonatos (HCO3-2), íon bicarbonato (HCO3-), fosforo (P).

As doses utilizadas no experimento foram baseadas nas doses máximas recomendadas para uso em áreas agrícolas, específicas para cada molécula. Para os tratamentos com o herbicida atrazine, foi utilizado um produto comercial contendo 500 g/L de ingrediente ativo, simulando a aplicação de 5 L/ha com um volume de calda de 200 L/ha. Na preparação das caldas com 2,4-D, utilizou-se um produto comercial com concentração de 806 g/L de ingrediente ativo, simulando a aplicação de 1,5 L/ha para o mesmo volume de calda (200 L/ha). Para o herbicida oxyfluorfen, foi usado um produto com concentração de 240 g/L, simulando uma dose de 6 L/ha e volume de calda de 200 L/ha. Já para o herbicida S-metolachlor, a preparação foi feita com um produto contendo

960 g/L de ingrediente ativo, simulando a aplicação de 2 L/ha com o mesmo volume de calda (200 L/ha).

Cada volume foi diluído em 500 mL de água e armazenado em garrafas PET transparentes, que permaneceram sob a bancada do laboratório, expostas tanto à luz solar direta quanto à radiação artificial durante todo o período do experimento. Para cada herbicida, foram utilizados três tipos de água, com três repetições cada, totalizando 36 amostras experimentais.

Após o preparo da calda dos herbicidas, iniciou-se a retirada de amostras para avaliação. Cada amostra foi diluída em 100 ml de água destilada. As coletas ocorreram em 11 intervalos de tempos diferentes. O tempo 1 correspondeu à amostra retirada imediatamente após a produção da calda, funcionando como referência ou testemunha para as demais. Todos os outros tempos de coleta foram estabelecidos com base nesse tempo inicial. A partir desse ponto, as amostras subsequentes foram coletadas da seguinte forma: o tempo dois a amostra foi retirada uma hora após a produção da calda, o tempo três após duas horas, o tempo quatro após quatro horas, o tempo cinco após oito horas, o tempo seis após dezesseis horas, o tempo sete após vinte e quatro horas (um dia), o tempo oito após quarenta e oito horas (dois dias), o tempo nove após setenta e duas horas (três dias), o tempo 10 após noventa e seis horas (quatro dias) e o tempo 11 após cento e vinte horas (cinco dias). Esse cronograma permitiu acompanhar a evolução das características da calda ao longo do tempo e avaliar possíveis alterações nas suas propriedades durante o período experimental. Após toda a produção das caldas e suas repetições, a mesmas foram armazenadas em garrafas pet, as garrafas foram fechadas e expostas a luz e radiação solar, com uma temperatura ambiente na faixa de 34°C. Ficando pelas 120 horas em uma bancada com incidência de luminosidade, para receber raios solares e radiação de forma indireta.

As caldas do oxyfluorfen, S-metolachlor e 2,4-D eram retiradas com ajuda de uma micropipeta automática ajustada em retirar 1000 µL, ou seja, 1ml de cada calda para ser diluída nos 100 ml de água destilada. Após a diluição e homogeneização dos componentes, com a ajuda de uma seringa era extraído 1 ml da diluição e armazenada em um tubo *vials*, que posteriormente foram armazenados em freezer para resfriamento, até realização das análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ((High-Performance Liquid Chromatography, HPLC) que faz leituras de quantidade de compostos químicos na água. Separando, identificando e quantificando cada componente de uma mistura. A calda do herbicida atrazine passou pelos mesmos métodos, a única diferença foi na

obtenção da sua amostra para a diluição que foi menor, onde o a micropipeta automática foi ajustada para retirar 500 μL , ou seja, 0,5 ml da sua calda.

Após os resultados obtidos com a HPLC os mesmos foram submetidos a uma análise descritiva, com avaliação de gráficos e curvas de variação para ter uma avaliação quantitativa de seu potencial característico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com as análises mostraram que as caldas dos herbicidas sofreram degradação ao longo do seu armazenamento. Os índices de degradação começaram a ter significância após 24 horas da produção das caldas. A calda produzida com herbicida atrazine e água de poço apresentou maior taxa de degradação da molécula, chegando a 53,82% em 120 horas (5 dias). Seguida respectivamente pela água destilada (55,95%) e a água de abastecimento (57,42%), podendo ser observadas no Figura 1.

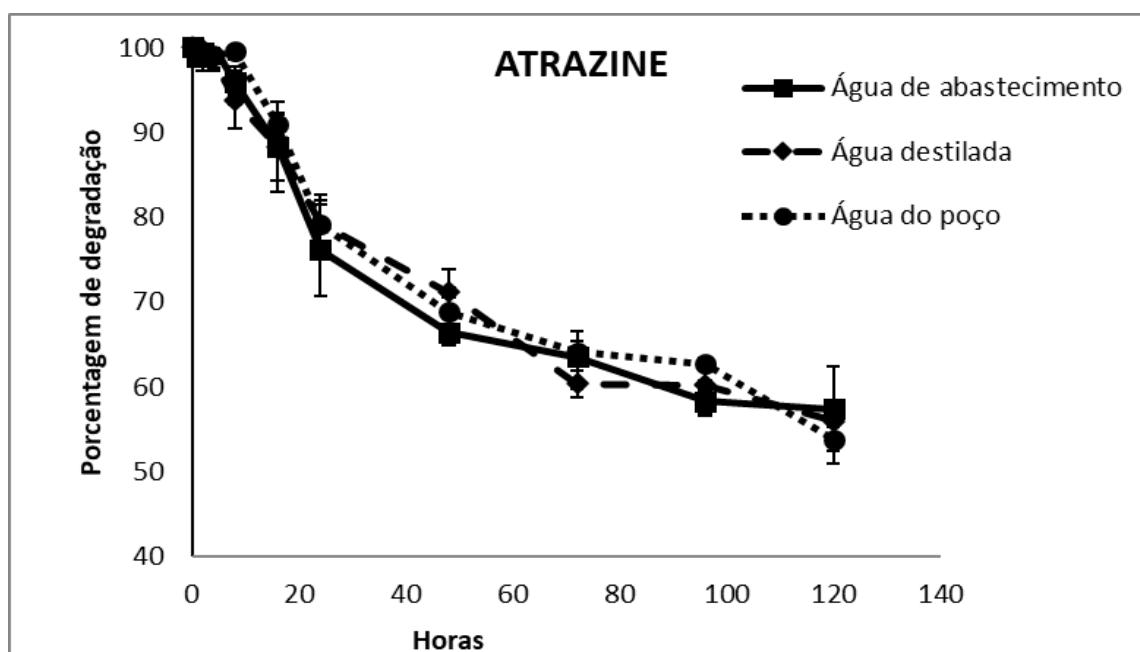


Figura 1. Taxa de degradação do herbicida atrazine com diferentes águas.

A calda produzida com a água do poço pode ter sofrido degradação devido ao seu pH alto e seu grau de dureza (Tabela 1), em pH alcalino a eficácia do atrazine pode ser reduzida devido a processos de degradação. A degradação da atrazine pode ocorrer através de vários processos, que podem comprometer a eficácia da sua calda. Ocorrendo reações como de hidrólise, onde a molécula se divide em produtos de degradação, podendo ser mais rápida em condições alcalinas, levando à formação de produtos que não têm atividade herbicida. O pH da calda é que, via de regra, está associado à incompatibilidade entre produtos. Mesmo assim, hoje é muito comum ver no campo tabelas contendo o pH ideal de ação para diferentes princípios ativos, bem como a vida média dos produtos em diferentes pH's (Queiroz; Martins; Rodrigues, 2008). O pH da água, segundo Kissmann (1997), pode influir no resultado da aplicação, pelas seguintes

razões: quando o pH da água está alto, pode acelerar a degradação do herbicida por hidrólise alcalina; sendo que a constante de dissociação de muitas moléculas de herbicidas depende do pH, e a sua absorção pelos tecidos vegetais varia, dependendo da molécula ser íntegra ou dissociada em cátions e ânions.

Outro fator é a oxidação que favorece as condições que aceleram a degradação da atrazine, isso pode envolver a formação de radicais livres ou outros compostos oxidantes, levando à degradação. A água de rios e de açudes, em geral, apresenta argila e partículas orgânicas em suspensão. Em função disso, os agricultores estão usando água de poços artesianos para a pulverização de agrotóxicos. Entretanto, essa é dura e o pH pode ultrapassar a 10, dependendo da rocha matriz, a qual controla a riqueza em minerais dissolvidos na água (Rai; Kittrich, 1989). Podendo observar que águas com dureza alta pode intensifica a formação de complexos insolúveis, causando dificuldades para que o herbicida tenha menos solubilidade com a água.

Mesmo a calda produzida com água destilada tendo um pH em torno de 8,43 sendo o maior entre as amostras, a sua taxa de degradação foi menor que a calda produzida com água de poço, isso pode ter ocorrido porque a água destilada tinha um grau de dureza bem mais baixo do que o padrão para o herbicida atrazine. A água de abastecimento teve uma menor degradação, como ocorreu com a calda produzida com água destilada, porque seu grau de dureza era inferior ao padrão estabelecido para o herbicida atrazine. O que pode ter contribuído para uma solubilidade estável, garantindo uma maior estabilidade da molécula nessas condições de preparo.

Devido às condições submetidas de temperatura, radiação, luz solar e modo de armazenamento, essas degradações podem ter se intensificado. Os estudos evidenciaram a degradação de 56% do atrazine através do processo fotolítico na região UV, para um período de exposição de 30 minutos. O monitoramento dos produtos de degradação através da cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV/VIS, permitiu identificar a formação da Atrazina-2- hidroxí, demonstrando a hidroxilação junto ao carbono halogenado, sendo, portanto, a primeira via de degradação devido a um processo radicalar (Moreira; Freschi; De Araujo, 2015). Os autores demonstraram que o herbicida atrazine quando exposto a radiação UV direta em poucas horas sofre uma alta degradação, os resultados dessa pesquisa mostraram as caldas mesmo sendo submetidas as condições citadas de forma indireta ainda pode se ter impacto em sua degradação.

O herbicida S-metolachlor (Figura 2) mostrou uma alta degradação quando a calda foi produzida com água destilada atingindo em menos de 24 horas uma porcentagem de

91,83%. Enquanto as caldas produzidas com água de poço e água de abastecimento ficaram ambas acima da faixa dos 95%. Após 48 horas a calda produzida com água de poço sofreu uma rápida degradação, atingindo em 72 horas uma taxa de 61,24% de degradação e se manteve ligeiramente constante até ao termino do experimento. A calda com água de poço teve uma queda gradual atingindo o valor de 65,15% somente as 96 horas a partir do início do experimento. Ao final das 120 horas a calda com água destilada atingiu 53,22%, sendo acompanhadas respectivamente da água de abastecimento com 58,06% e 62,87% da água de poço.

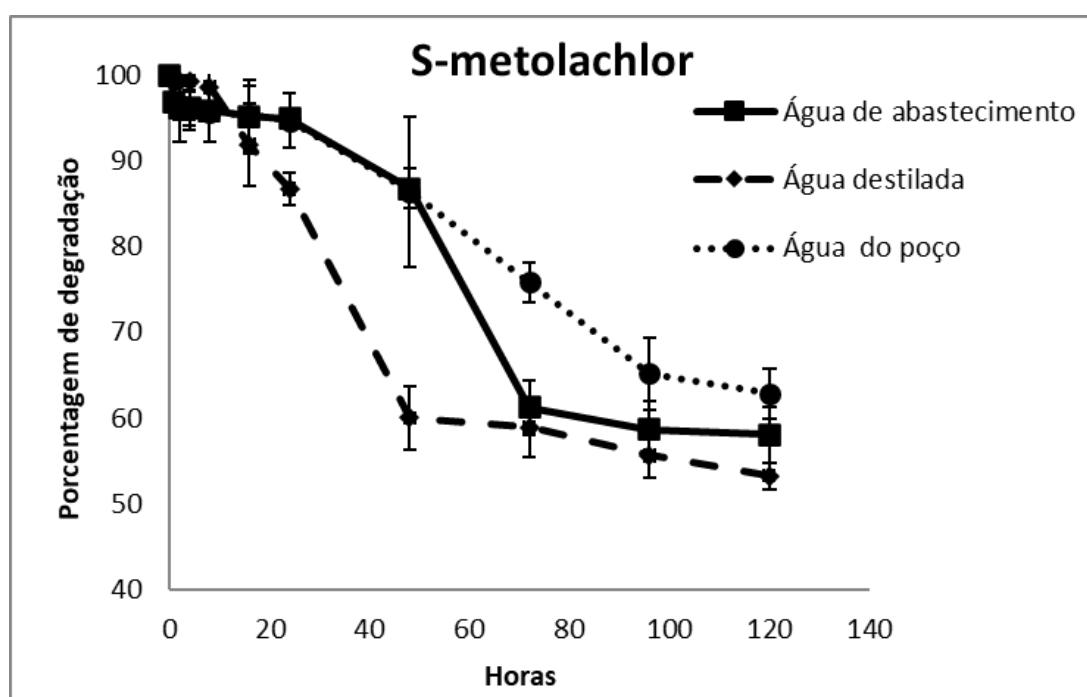


Figura 2. Taxa de degradação do herbicida S-metolachlor com diferentes águas.

Em pH acima de 7, o S-metolachlor pode sofrer hidrólise, o que acelera sua degradação, diminuindo sua eficácia no controle de ervas daninhas. Quando o pH da solução está acima de 7, a estrutura química do herbicida S-metolachlor pode sofrer degradação por um processo chamado hidrólise alcalina, fazendo com que o herbicida possa reagir com moléculas de água de forma acelerada, levando à quebra de suas ligações químicas. Outro importante fator para aplicação de pesticidas é o pH da calda. Alguns herbicidas possuem pKA, o potencial de dissociação de um herbicida ácido ou básico em relação ao pH do meio (Schwarzenbach, 1993). A degradação dos anéis aromáticos em condições alcalinas pode catalisar a quebra de ligações de anéis aromáticos como o grupo

benzeno na estrutura do S-metolachlor, afetando sua estabilidade química e levando à formação de compostos inativos.

Quando a água é muito dura ficando com uma proporção acima de 150 a 200 ppm, a calda do S-metolachlor pode sofrer reações como a redução da solubilidade pois os íons presentes na água dura podem se ligar a moléculas do herbicida, formando complexos que diminuem a solubilidade do S-metolachlor, tornando-o menos disponível, como falado por Kissman (1998) a dureza também pode interferir negativamente na qualidade da calda de alguns agrotóxicos, podendo ser prejudiciais à eficácia de produtos, formando compostos insolúveis no tanque de aplicação e reduzindo, por consequência, sua eficiência biológica. Causando uma menor eficácia já que os íons de dureza e o herbicida pode reduzir sua concentração ativa na solução.

A calda produzida com água de poço foi a que teve uma taxa de degradação menor (Figura 2), mesmo tendo o seu pH e grau de dureza acima do padrão estabelecido para o herbicida. Enquanto a outra teve maiores números de degradação, a ocorrência desse resultado possivelmente pode ter sido influenciada pela temperatura ou pela radiação e luz solar indireta. Estudos mostram que “em uma faixa de 10 a 35 °C, a taxa de degradação do S-metolachlor (6 mg kg⁻¹) a 60% de WHC aumentou conforme a temperatura aumentou. A 10 °C, o S-metolachlor degradou-se bem lentamente, cerca de 52,7% do composto original aplicado permaneceu no solo após 60 dias de incubação e sua meia-vida calculada foi de 64,8 dias (Longo; Yh; Li; Rt; Wu; Xm, 2014). Esses mesmos autores mencionam também que relações semelhantes entre temperatura e degradação foram demonstradas nos casos relativos a herbicidas como S-metolachlor (Rice et al., 2002) e isoxaflutole (Taylor-Lovell, et al., 2002).

Os herbicidas atrazine e S-metolachlor foram os que mostraram maior redução de efetividade do seu poder de ação, podendo ser observado na Figura 1 e Figura 2. Esse fator pode estar relacionado com a fotólise que ocorre em muitas substâncias químicas devido a radiação ou luz solar.

O herbicida 2,4-D (Figura 3) dentre os quatro selecionados foi o que mostrou melhores resultados, ou seja, baixos índices de degradação nas três caldas. Ao longo das 120 horas de experimento a calda com a água destilada manteve a menor degradação até o final, ficando com 88,01% de degradação. Enquanto a calda com água do poço após 24 horas de produção teve uma queda significativa, e após esse período, apresentou uma estabilização, mas após 72 horas teve outra queda na degradação até as 120 horas com uma taxa de degradação em 87,04%. A água de abastecimento acabou tendo uma

degradação acentuada com o passar das horas, atingindo ao final 86,30% ficando assim como a maior taxa de degradação das caldas do herbicida 2,4-D.

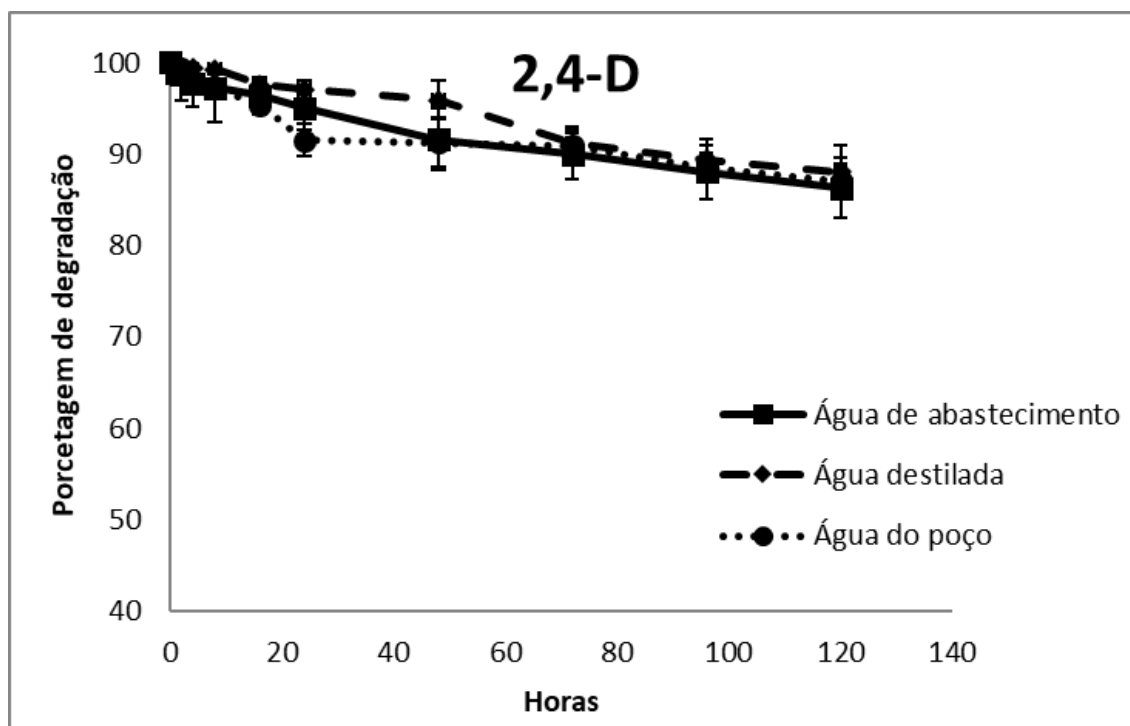


Figura 3. Taxa de degradação do herbicida 2,4-D com diferentes águas.

Embora as caldas produzidas com herbicida 2,4-D tenham ficado nas mesmas condições que os outros herbicidas, a sua taxa de degradação foi muito inferior ao dos outros. Mesmo tendo pH e dureza alta ficando longe do padrão estabelecido para o composto, isso pode ocorrer devido a estrutura molecular dos compostos ter mais dificuldade em absorver certos comprimentos de onda UV, resultados parecidos foram obtidos por (Ruffatto, 2023), mostrando que a influência do tipo de radiação UV e pH na degradação e mineralização do 2,4-D foi investigada e os resultados estão apresentados na Figura 8. Percebe-se na Figura 8 (A) e (B) que não houve degradação e nem mineralização do 2,4-D quando exposto a radiação UV-A, independentemente do pH, mostrando que a energia da lâmpada, bem como os comprimentos de onda de emissão no espectro UV-A não são suficientes para promover a quebra das ligações na estrutura do 2,4-D. Resultado semelhante foi obtido por Brillas, Calpe e Cabot, (2003), que citam que o 2,4-D não é fotolisado por luz UV-A.

Mesmo sendo baixa, ainda ocorreu degradação do 2,4-D e isso pode estar ligada ao pH e grau de dureza elevados que possivelmente proporcionou a aceleração da degradação do 2,4-D por hidrólise, levando à formação de produtos de degradação que não possuem atividade herbicida como falado por Petri em seu estudo, as avaliações das caldas foram realizadas nos seguintes intervalos: separação imediata após a mistura (0) e após 2, 6 e 24 h em período de repouso. Foram observados os possíveis efeitos das interações entre os produtos quanto a homogeneidade/heterogeneidade, sendo: floculação; sedimentação; separação de fases; suspensão de óleo; formação de grumos; formação de cristais; formação de creme e formação de espuma. Esses resultados alertam para os cuidados que devem ser tomados na utilização dessas águas para a aplicação de herbicidas, uma vez que a eficiência de alguns desses, como é o caso dos grupamentos ácidos do 2,4-D e glifosate, é dependente do pH da calda (Wanamarta; Penner, 1989). Essa degradação pode ser induzida por reações químicas com a água em pH alto, resultando em uma perda da eficácia do herbicida. Os íons presentes em água dura podem se ligar ao herbicida, formando complexos insolúveis que reduzem sua biodisponibilidade e, portanto, sua eficácia no controle de plantas daninhas.

A degradação do herbicida oxyfluorfen mostrou semelhanças entre as caldas preparadas com água de abastecimento e destilada (Figura 8). No entanto, a calda produzida com a água do poço teve uma degradação acentuada logo após uma hora da produção da calda. Com apenas 4 horas a calda já tinha atingindo a porcentagem de 94,98% e continuou decrescendo até chegar a 76,05%. Enquanto as caldas com água de abastecimento atingiram 80,27% e água destilada 80,72% após as 120 horas de análises.

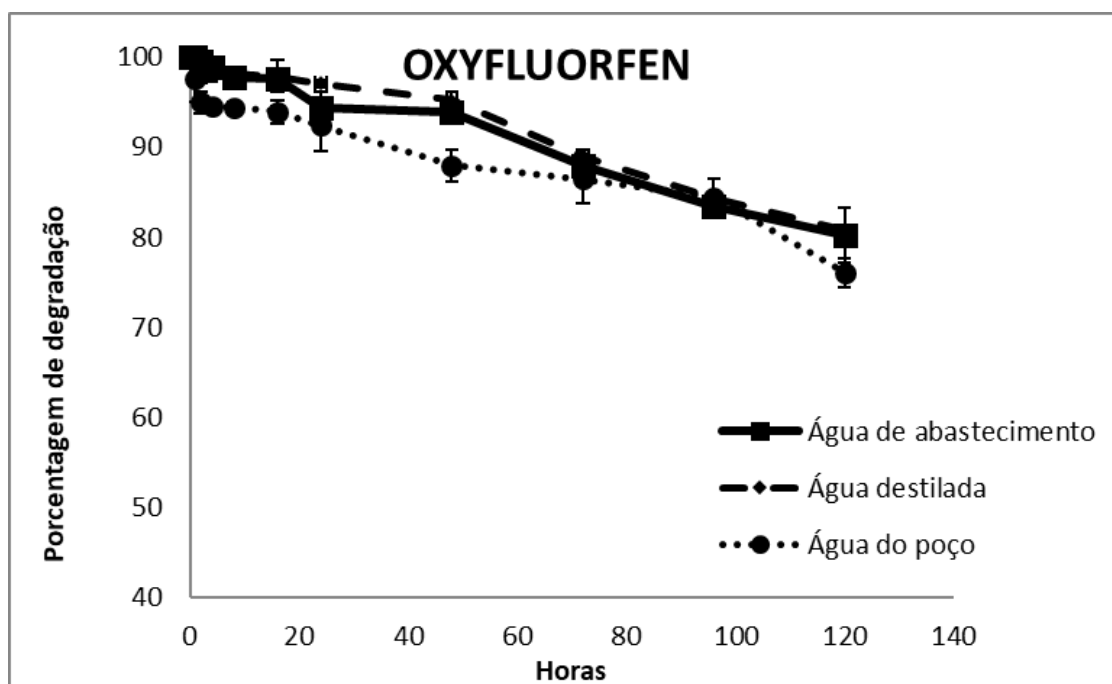


Figura 4. Taxa de degradação do herbicida oxyfluorfen com diferentes águas.

Os produtos fitossanitários podem ser degradados facilmente por hidrólise em meio alcalino, uma vez que grande parte das formulações são preparadas em água (Petter et al., 2013). O herbicida oxyfluorfen é mais eficaz em soluções com pH na faixa entre 5,5 e 7, nessa faixa, ele tende a ser mais estável e a proporcionar um controle eficiente das plantas daninhas. Todos os tratamentos avaliados, apresentaram o pH acima da neutralidade (7,0), o que se considera de alcalino (Joaquim, 2022). No entanto, o pH alcalino causa instabilidade na mistura e consequentemente um controle ineficiente (Murphy, 2004).

Acima da faixa ideal desse composto pode sofrer com hidrólise onde sua estrutura química pode ser quebrada por moléculas de água, o que reduz sua concentração ativa e diminui seu potencial de controle de plantas daninhas. Segundo Rodrigues & Almeida (2005), o oxyfluorfen é um herbicida pouco solúvel em água (< 0,1 ppm) e, por isso, dificilmente lavado ou lixiviado no solo, o que representa significativa vantagem nas regiões tropicais, onde altas precipitações são normais. A temperatura tem grande importância na dissipação do oxyfluorfen, havendo grande incremento na taxa de desaparecimento desse herbicida acima de 25 °C e dissipação mínima a 10 °C (Yen et al., 2003). Como também a fotodegradação já que o oxyfluorfen é sensível à luz solar, especialmente em soluções com pH elevado, a exposição à luz pode aumentar a

fotodegradação, acelerando a quebra da molécula e tornando o produto menos eficiente ao longo do tempo. Oxyfluorfen pode ser fotodecomponível em diferentes comprimentos de luz, no entanto, quando se analisa o produto da absorbância pela radiação global, a radiação UV tem maior importância nesse processo. Na prática, apesar de ser um produto de baixa solubilidade, não é incorporado ao solo, devido a sua baixa possibilidade de fotólise (Dadazio, 2018).

Esses fatores podem ter influenciado na taxa de degradação das caldas produzidas no experimento, porque a faixa de pH (tabela 1) das águas obtidas ficaram superiores a faixa padrão do herbicida. Sua degradação é essencialmente por fotólise, fazendo com que em áreas com condições de umidade e sombreamento seu período residual seja mais prolongado (Freitas et al., 2007; Rodrigues; Almeida, 2011). Todavia, o período residual pode ser reduzido em condições de baixa umidade no solo e exposição ao sol (Carvalho, 2014).

Diferente dos outros herbicidas, as caldas produzidas com oxyfluorfen e 2,4-D tiveram índices de degradação menores (Figura 3 e 4), esses compostos ficaram nas mesmas condições de armazenamento que os outros. Conforme a tabela 1 as águas tinham características diferentes, causando com que cada herbicida tivesse uma interação diferente. Um herbicida poderia ter alta solubilidade em determinada amostra de água enquanto o outro herbicida não tivesse essa alta solubilidade. Podendo ser um fator que possa ter influenciado nesses níveis de degradação.

Os resultados obtidos com esse trabalho fazem com que uma visão nova do manejo das caldas de herbicidas seja empregada. Pode se observar nos resultados como o pH e dureza da água são fatores importantes, a utilização de águas com boa qualidade pode influenciar no controle mais eficiente das plantas daninhas. Os próximos passos dessa pesquisa devem seguir outras variáveis como temperatura e locais de armazenamento, para poder identificar como as taxas de degradação dos herbicidas são influenciadas por fatores diversos.

5 CONCLUSÃO

O armazenamento da calda da atrazine, 2,4-D, oxyfluorfen e s-metolachlor por longo período causa a degradação dos herbicidas e a disponibilidade dos produtos para o controle de plantas daninhas.

A taxa de degradação é dependente do herbicida e da água utilizada para o preparo da calda.

O tempo de armazenamento é um fator importante na qualidade da calda e para a eficácia no controle de plantas daninhas.

REFERÊNCIAS

Ahrens, w. H. (Ed.). **Herbicide handbook**. 7.ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1994. 352 p.

Baldan júnior, edison. **Cobertura e depósito de calda herbicida em cana-de-açúcar em função da largura da barra de pulverização, declividade do terreno e condição meteorológica**. UNESP, 2015.

Carvalho, d. R. De et al. **Eficiência do oxyfluorfen no controle de plantas daninhas na cultura da cebola transplantada irrigada por gotejamento**. REVISTA AGRO@MBIENTE ON-LINE, v. 8, n. 1, p. 127, 2 maio 2014

Ceatox - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA. Disponível em:
<<https://ceatox.ibb.unesp.br/padrao.php?id=15>>.

Comportamento dos herbicidas no ambiente. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/185779/1/DOC-160.pdf>>.

Petri, K. Santos. **características físico-químicas de caldas, controle de gramíneas e seletividade de nicossulfurom isolado e em mistura com graminicidas para o milho**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/217939/santos_kp_me_jabo_int.pdf?sequence=6>. Acesso em: 22 set. 2024.

Flávio, eng.-A. et al. Cooperativa dos Agricultores de Plantio Direto Informativo 062 **Qualidade da água e os produtos fitossanitários**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/disciplinas5523/matologia5547/agua_dureza_herbicidas.pdf>. Acesso em: 22 out. 2024.

Grossmann, k. Auxin herbicides: current status of mechanism and mode of action. **Pesticide Management Science**, Limburgerhof, v. 66, n. 2, p. 113-120, 2010.

Herbicidas: mecanismos de ação e uso. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2010/30295/1/doc-227.pdf>>. Acesso em: 3 set. 2024.

High performance liquid chromatography cromatografia líquida de alta performance cromatografia líquida de alto desempenho cromatografia líquida de alta eficiência (clae). [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/aula-HPLC.pdf>>. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/502.htm>. Acesso em: 8 de abril de 2023

Kissmann, k. g. **Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitário**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu, MG. Palestras... Caxambu, MG: SBCPD, 1997. p. 61-77.

Kissmann, k. g.; Groth, D. **Plantas infestantes e nocivas**. São Paulo: BASF, 1997. v. 2, 978 p.12

Leonardo bianco de carvalho. herbicidas. 2013. Disponível em: <https://www.fcav.unesp.br/home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_herbicidas.pdf>. Acesso em 29 set. 2024.

Longo, yh; li, rt; wu, xm **degradação de s-metolachloro no solo conforme afetado por fatores ambientais**. J. Solo sci. Planta nutr. , temuco, v. 14, não. 1, pág. 189-198, março de 2014.

Martins, pf et al. **Seleção de microrganismos degradadores do herbicida S-metolachlor**. Arquivos Brasileiros de Biologia e Tecnologia , v. 50, n. 1, p. 153–159, jan. 2007.

Matsumoto, Hiroshi; Lee, Jeung Joo; Ishizuka, Kozo. **A rapid and strong inhibition of protoporphyrinogen oxidase from several plant species by oxyfluorfen**. Pesticide biochemistry and physiology, v. 47, n. 2, p. 113-118, 1993.

Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento - MAPA. Cultura do algodão. 2023. Disponível em http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 08 out. de 2024.

Moreira, Ailton Ribeiro; Lopes, Rafael Paim; Moreira, Luiz Gustavo Resende. **Degradação fotolítica da atrazina com radiação uv e monitoramento dos produtos de degradação através da cromatografia líquida de alta eficiência com detecção uv-vis**. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/304499926_degradacao_fotolitica_da_atrazina_com_radiacao_uv_e_monitoramento_dos_produtos_de_degradacao_atraves_da_cromatografia_liquida_de_alta_eficiencia_com_deteccao_uvvis. Acesso em: 18 out. 2024

Oliveira jr., r. s. et al. **Atividade residual de diuron, oxyfluorfen e prometryne no controle de Euphorbia heterophylla**. Planta Daninha, v. 30, n. 3, p. 649–658, set. 2012.

Painéis de informações de agrotóxicos. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>>. Acesso em: 3 set. 2024.

Perim, l. universidade estadual paulista “julio de mesquita filho” faculdade de ciências agrônômicas câmpus de botucatu. **efeitos de óleos nas características físicas e químicas da calda de aplicação e na ação da atrazina**. [s.l: s.n.]. disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/11449/86377/1/perim_l_me_botfca.pdf>. Acesso em: 22 out. 2024.

Pesticide properties database – PPDB. Oxyfluorfen, 2023. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/502.htm>> Acesso em: 16 de a set. de 2023.

Queiroz, angélica araujo; martins, juliana Araújo santos; cunha, j. p. a. r. **Adjuvantes e qualidade da água na aplicação de agrotóxicos**. Bioscience Journal, v. 24, n. 4, p. 8-19, 2008.

Rai, D., Kittrich, J. A. **Mineral equilibria and the soil system**. in: dixon, j.b., weed, s.b. mineral in soil environments. 2. ed. madison: sssa, 1989. cap. 4. p. 161-198.

Ramos, Hamilton Humberto; Durigan, Julio Cezar. **Efeitos da qualidade da água de pulverização sobre a eficácia de herbicidas aplicados em pós-emergência**. Bragantia, v. 57, n. 2, p. 313-324, 1998.

Repositório Institucional Unesp. Disponível em:

<<http://hdl.handle.net/11449/217459>>.european food safety authority (EFSA) et al. Review of the existing maximum residue levels for oxyfluorfen according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal, v. 18, n. 10, p. e06269, 2020.

Rodrigues, b. N.; Almeida, f. s. **Guia de herbicidas**. Londrina: 2005. 591 p.

RodrigueS, b.n.; almeida, f.s. **Guia de herbicidas**. 4.ed. Londrina, PR: Edição dos Autores, 1998. 648p.

Ruffatto, m. v. **Avaliação do uso de radiação UV, ozônio e catalisadores bem como suas combinações para degradação do herbicida 2,4-D**. Handle.net, 2023.

Sanches, s.; Crespo, m.; Pereira, v. **Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes**. Water Research, v. 44, n. 6, p. 1809-1818, 2010.

Salomão, Pedro Emílio Amador; Ferro, Antônio Max Souza; Ruas, Wilson Ferreira. **Herbicidas no Brasil: um breve revisão**. Research, Society and Development, v. 9, n. 2, p. e32921990-e32921990, 2020.

Sausen, Darlene et al. **Biotecnologia aplicada ao manejo de plantas daninhas**. Brazilian Journal of Development.,Curitiba, v. 6, n.5,p.23150-23169 may. 2020.

Schneider, m. v. et al.. **Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂** . Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 19, n. 1, p. 61–66, jan. 2014.

Schwarzenbach. r. p. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681p

Shaw, d.r.; Arnold, j.c. **Weed control from herbicide combinations with glyphosate**. Weed Technology, Lawrence, v. 16, n. 1, p. 1 - 6, 2002.

Silva, marcela prado. **Fotodegradação dos herbicidas atrazina e amicarbazona em meio aquoso: destino ambiental e tratamento**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. doi:10.11606/T.3.2016.tde-14072016-151016. Acesso em: 2024-10-10

Silveira, raul ribeiro. **Capim-marandu submetido a solução contendo nicosulfuron por diferentes períodos de armazenamento**. 2018. 58 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

Dadazio, Tais Santo. **Obtenção E Análise De Espectros De Absorção De Luz Por Herbicidas**. 2018.

Taiz, l.; Zeiger, e. **Plant physiology**. 3 ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2006. 705p.

Tam, y.; Lin, c. l.; Chang, l. C. **Photodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 18, n. 4, p. 543-549, abr. 2001. Disponível em:

Vieira de olival, v. **Estudo da fotodegradação de pesticidas usados na região de dourados/ms** Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental. 2011.

Wanamarta, g.; Penner, d. **Foliar absorption of herbicides.** *Weed Science*, Champaign, v. 4, n. 1, p. 215-232, 1989.

Yen, j. Hyen, j. h. et al. **Dissipation of the herbicide oxyfluorfen in subtropical soils and its potential to contaminate groundwater.** *J. Ecot. Environ. Safety*, v. 54, n. 2, p. 151-156, 2003.

Zemolin, c. r. et al. **Environmental fate of S-metolachlor: a review.** *Planta Daninha*, v. 32, n. 3, p. 655-664, jul. 2014.