

VALESCA PINHEIRO DE MIRANDA

**METABOLIZAÇÃO DE HERBICIDAS INIBIDORES DO FOTOSISTEMA II EM
CULTIVARES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**Botucatu
2021**

VALESCA PINHEIRO DE MIRANDA

**METABOLIZAÇÃO DE HERBICIDAS INIBIDORES DO FOTOSSISTEMA II EM
CULTIVARES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
(Agricultura).

Orientador(a): Edivaldo Domingues Velini

Coorientador(a): Ana Karollyna Alves de Matos

Botucatu

2021

M672m

Miranda, Valesca Pinheiro de

Metabolização de herbicidas inibidores do fotossistema II em cultivares de cana-de-açúcar / Valesca Pinheiro de Miranda. – Botucatu, 2021

96 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu

Orientador: Edivaldo Domingues Velini

Coorientadora: Ana Karollyna Alves de Matos

1. Cana-de-açúcar. 2. Herbicidas. 3. Fotossíntese. 4. Metabólitos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título da dissertação: METABOLIZAÇÃO DE HERBICIDAS INIBIDORES DO FOTOSSISTEMA II EM CULTIVARES DE CANA-DE-AÇÚCAR

AUTORA: VALESCA PINHEIRO DE MIRANDA

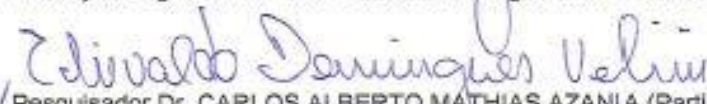
ORIENTADOR: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

COORIENTADORA: ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS

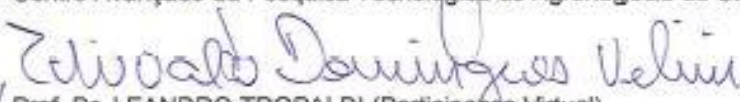
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em AGRONOMIA (AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI (Participação Virtual)
Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP



Pesquisador Dr. CARLOS ALBERTO MATHIAS AZANIA (Participação Virtual)
Centro Avançado da Pesquisa Tecnológica do Agronegócio de Cana - IAC / Instituto Agronômico de Campinas



Prof. Dr. LEANDRO TROPALDI (Participação Virtual)
Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas - Câmpus de Dracena

Botucatu, 20 de janeiro de 2021.

*A meu amado vovô Wenceslau, e
a meus pais, Neide e Cleuton,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora por me guiarem e protegerem todos os dias.

Aos meus queridos pais, Neide e Cleuton, pelo apoio e amor incondicionais durante os estudos, e na conclusão dessa pesquisa.

A toda minha família, em especial a Tia Eliane, por sua força e alegria.

Àqueles que me guiam do céu: Maria, Dinair, Manoel e Wenceslau.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, pela orientação, ensinamentos e paciência durante o mestrado e na realização deste trabalho, sendo fundamentais na minha formação pessoal e profissional.

A Dra. Ana Karollyna Alves de Matos, pela coorientação, disponibilidade, apoio e amizade durante o mestrado e na execução desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Caio Antonio Carbonari e a Dra. Ivana Paula Ferraz Santos de Brito, por todas as contribuições ao longo dos estudos para conclusão dessa etapa.

À Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA – UNESP Botucatu) e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Agricultura, pelo conhecimento compartilhado.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudos concedida.

As amigas Ivana Moisinho, Izabela Santos, Jéssica Bonamishi, Lais Precipito, Luanna Gomes, Natalia Bevilaqua e Tamara Mundt, pela ajuda, amizade, carinho, alegria e reciprocidade diária.

Aos amigos do NUPAM, em especial Diego Belapart, Raphael Negrisoni, Renato Nunes e Saulo Simões, pelo companheirismo e motivação; e aos amigos que a pós-graduação me presenteou: Bianca Jordan, Giovana Bronzato e Tatiane Galeriani.

Aos técnicos, José Roberto Marques Silva, José Guilherme Ferreira Cordeiro e Luis Marcelo Siono por toda a ajuda durante os anos de mestrado.

A minha querida amiga Laís Franchini Pucci, que apesar da distância, se manteve presente todos os dias, com seu apoio e carinho de sempre.

Aos amigos e professores Marcelo Rodrigues dos Reis e Roberto Ferreira de Novais, pelo incentivo aos estudos e na execução desse trabalho.

Aos amigos/irmãos que a vida me presenteou, pelo companheirismo diário, e aos amigos Fernanda Martins e Marco Antônio, pela alegria e ajuda.

A todos que direta e indiretamente contribuíram na realização desse trabalho, meu sincero agradecimento.

RESUMO

Herbicidas inibidores do fotossistema II (FSII) são amplamente utilizados nos canaviais e, apesar de serem considerados seletivos, a metabolização dessas moléculas nas cultivares de cana-de-açúcar é pouco conhecida. Assim, objetivou-se avaliar a absorção e degradação dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron aplicados em pós-emergência em cultivares de cana-de-açúcar. Foi conduzido experimento em casa-de-vegetação, em delineamento inteiramente casualizado, e em duplicata, com 16 repetições. Aos trinta dias após o transplântio das mudas pré-brotadas CTC9001, CTC9002, RB97 5201 e RB98 5476, aplicaram-se os herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron, nas doses de 1050, 2000 e 1250 g ha⁻¹, respectivamente, em adição ao espalhante adesivo Agral (0,5 v v⁻¹). Foram avaliadas a taxa de transporte de elétrons (ETR), a fitointoxicação e os teores externos e internos dos herbicidas e seus metabólitos. A ETR foi monitorada nos períodos de 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 216, 264, 312 e 360 horas após a aplicação (HAA) em 8 repetições por tratamento, e aos 7 e 14 dias após aplicação (DAA) avaliaram-se os sintomas de fitointoxicação. Aos 2, 7 e 15 DAA determinou-se os teores externos e internos dos herbicidas e seus metabólitos, a partir da coleta, lavagem e maceração de todas as folhas das plantas. As soluções de lavagem foram analisadas para determinação dos teores externos, enquanto 0,1000 g do material macerado e liofilizado foi submetido a extração com solução metanol:água (80:20) para determinar os teores internos, ambas realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas (LC-MS/MS). Verificaram-se diferenças na ETR e nos teores dos herbicidas entre as cultivares. Os maiores teores internos de amicarbazone foram observados na CTC 9002, sobretudo aos 2 DAA. Nesse período, também ocorreram acentuadas reduções da ETR na mesma, sendo, portanto, superiores a absorção e a sensibilidade ao herbicida na CTC 9002. A degradação do amicarbazone nos genótipos estudados resultou na formação de dois metabólitos (DA MDK 3586 e N-Me DA 3586), sendo o segundo o principal produto formado no interior da planta. Para o diuron, aos 2 DAA foram encontradas as maiores concentrações nas plantas, sendo que a CTC 9001 e a CTC 9002 apresentaram teores absorvidos superiores, bem como as menores porcentagens de ETR, comparadas às cultivares RB. Observou-se baixa porcentagem de degradação do diuron a 3,4-DCA (inferior a 10%), independente da cultivar e período avaliados. Grande parte do tebuthiuron aplicado

se manteve na superfície das folhas (superior a 80%), com porcentagem de absorção foi inferior a 14%. A CTC 9002 demonstrou maior sensibilidade ao tebuthiuron comparada aos demais genótipos, com maior teor interno e decréscimo significativo da ETR (acima de 80%) às 48 HAA. O comportamento da ETR em relação as concentrações moleculares médias de herbicida absorvido indicou que teores inferiores de amicarbazone e tebuthiuron ocasionaram uma forte inibição da ETR, enquanto o diuron foi mais absorvido pelas plantas. Assim, a absorção dos herbicidas foi inibida à medida que ocorreu intoxicação da planta, pois houve interrupção da fotossíntese, sendo observados um intenso decréscimo da ETR e superiores teores internos nas cultivares aos 2 DAA, principalmente na CTC 9002.

Palavras-chave: Amicarbazone. Diuron. *Saccharum* spp.. Seletividade. Tebuthiuron

ABSTRACT

Photosystem II inhibitor herbicides (FSII) are widely used in sugarcane fields and, although they are considered selective, the metabolism of these molecules in sugarcane varieties is little known. Thus, the objective was to evaluate the absorption and degradation of the herbicides amicarbazone, diuron and tebuthiuron applied in post-emergence in sugarcane cultivars. An experiment was carried out in a greenhouse, in a completely randomized design, and duplicate, with 12 replications. Thirty days after transplanting the pre-sprouted seedlings CTC9001, CTC9002, RB97 5201 and RB98 5476, the herbicides amicarbazone, diuron and tebuthiuron were applied, in the doses of 1050, 2000, and 1250 g ha⁻¹, respectively, in addition to the adhesive spreader Agral (0.5 v v⁻¹). The electron transport rate (ETR), phytointoxication and the external and internal contents of herbicides and their metabolites were evaluated. ETR was monitored at 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 216, 264, 312, and 360 hours after application (HAA) in 8 repetitions per treatment, and at 7 and 14 days after application (DAA) phytointoxication symptoms were evaluated. At 2, 7, and 15 DAA, the external and internal contents of herbicides and their metabolites were determined from the collect, washing and maceration of all the leaves of the plants. The washing solutions were analyzed to determine the external contents, while 0.1000 g of the macerated and lyophilized material was subjected to extraction with methanol: water (80:20) solution to determine the internal contents, both performed by high performance liquid chromatography and mass spectrometry (LC-MS / MS). Differences in ETR and herbicide content were found between cultivars. The highest internal contents of amicarbazone were observed in CTC 9002, especially at 2 DAA. During this period, also occurred accentuated reductions in ETR at the same, therefore being higher than the absorption and sensitivity to the herbicide in CTC 9002. The degradation of amicarbazone in the studied genotypes resulted in the formation of two metabolites (DA MDK 3586 and N-Me DA 3586), being the second the main product formed inside the plant. For diuron, at 2 DAA, the highest concentrations were found in the plants, with CTC 9001 and CTC 9002 presenting higher absorbed contents, as well as the lower percentages of ETR, compared to RB cultivars. A low percentage of degradation of the diuron at 3,4-DCA (less than 10%) was observed, regardless of the cultivar and period evaluated. Much of the applied tebuthiuron remained on the leaf surface (higher than 80%), with an absorption percentage below

14%. CTC 9002 demonstrated higher sensitivity to tebuthiuron compared to other genotypes, with higher internal content and a significant decrease in ETR (above 80%) at 48 HAA. The behavior of ETR in relation to the molecular concentrations means of absorbed herbicide indicated that lower levels of amicarbazone and tebuthiuron caused a strong inhibition of ETR, while diuron was more absorbed by plants. Thus, the absorption of herbicides was inhibited as intoxication of the plant occurred, because photosynthesis was interrupted, with an intense decrease in ETR and higher internal contents in cultivars at 2 DAA, mainly in CTC 9002.

Keywords: Amicarbazone. Diuron. *Saccharum* spp.. Selectivity. Tebuthiuron

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	Cultivares de cana-de-açúcar	17
2.2	Manejo de plantas daninhas na cana-de-açúcar.....	18
2.3	Modo de ação dos herbicidas inibidores do FSII.....	20
2.4	Absorção e translocação	23
2.5	Degradação de moléculas	26
2.6	Degradação de herbicidas inibidores do FSII	27
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.1	Absorção e degradação dos herbicidas nas plantas	33
3.2	Avaliação da taxa de transporte de elétrons e fitointoxicação	41
3.3	Análise estatística	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Amicarbazone	44
4.2	Diuron	58
4.3	Tebuthiuron	70
4.4	Teor de herbicida absorvido em relação a ETR	78
5	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) é uma das principais culturas do Brasil. Sua produção e produtividade na safra 2019/20 foram de 642,7 milhões de toneladas e 76,13 t ha⁻¹, respectivamente, com aumento em relação ao ano anterior (CONAB, 2020). Essa cultura destaca-se no cenário agrícola brasileiro tanto pela extensão de área plantada quanto pela importância econômica, mesmo com toda complexidade do sistema produtivo, que tem sido ainda maior em função das constantes mudanças no plantio, tratos culturais e manejo da colheita (CARBONARI et al., 2020), sendo todos esses fatores afetados pela presença de plantas daninhas nos canaviais.

Quando presentes nas áreas de cultivo, as plantas daninhas limitam a produtividade e a longevidade dos canaviais, sendo necessário o manejo adequado dessas espécies para evitar possíveis perdas no rendimento e o aumento nos custos de produção. Para tanto, o controle químico com a utilização de herbicidas é o principal método para manejar plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar.

No Brasil, existem 50 ingredientes ativos registrados para aplicação em pré e/ou pós-emergência inicial em condição de cana-planta e soqueiras (AGROFIT, 2020). Entre os herbicidas recomendados, os inibidores do FSII constituem um grupo de grande importância e com maior número de ativos disponíveis. Essas moléculas afetam a fase fotoquímica da fotossíntese, inibindo a ligação entre a proteína carreadora de elétrons (plastoquinona) no seu sítio de específico no complexo de proteínas que forma o FSII (quinona B da proteína D1), localizada nas membranas dos tilacoides dos cloroplastos. Com essa ligação, ocorre o bloqueio do transporte de elétrons de Q_A para Q_B, interrompendo a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH₂, essenciais para o crescimento das plantas (BREITENBACH; ZHU; SANDMAN, 2001; HESS, 2000).

Entre os inibidores do FSII mais utilizados, destacam-se o amicarbazone, diuron e tebuthiuron, os quais possuem amplo espectro de controle de mono e eudicotiledôneas, efeito residual superior a 30 dias e seletividade à cultura. Apesar da importância dessas moléculas para manejo químico de plantas daninhas nos canaviais, é sabido que as cultivares de cana-de-açúcar respondem de forma diferente a aplicação de herbicidas, devido suas diferenças genéticas e fisiológicas,

sendo essas adquiridas a partir das melhorias quantitativas e qualitativas dos programas de melhoramento varietal.

Ainda que a resposta diferencial das cultivares a herbicidas tenha pouca ou nenhuma relevância como critério de seleção para novos híbridos de cana-de-açúcar, avaliações quanto a sensibilidade dos genótipos aos inibidores do FSII são necessárias, principalmente quanto aos mecanismos de inativação e transformação dessas moléculas nas plantas, a fim de diminuir possíveis efeitos fitotóxicos à cultura. Essas análises podem ser realizadas por métodos destrutivos e altamente sensíveis, como através da cromatografia, que permite quantificar os teores dos herbicidas e seus metabólitos, tanto externos quanto internos às plantas, a partir do sistema de detecção de massa.

Ademais a cromatografia, também pode-se utilizar o monitoramento da fluorescência da clorofila *a* através da ETR, sendo essa uma técnica rápida, não destrutiva e altamente sensível (BARBAGALLO et al., 2003). Aplicadas em conjunto e/ou de maneira complementar, essas técnicas possivelmente podem facilitar a detecção das diferenças existentes entre as cultivares à aplicação de herbicidas inibidores do FSII quanto à absorção, degradação e os efeitos dos metabólitos no crescimento e desenvolvimento das plantas, permitindo a escolha de híbridos mais tolerantes e que apresentem elevadas produtividades.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a dinâmica dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron aplicados em pós-emergência em cultivares de cana-de-açúcar, analisando a capacidade de absorção e degradação dos herbicidas pelas plantas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cultivares de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) é uma das principais culturas plantadas no Brasil. Sua importância para o agronegócio brasileiro está ligada a produção de açúcar e a demanda mundial de etanol, derivado de fontes renováveis. Atualmente, o plantio dessa cultura é realizado via toletes (com aproximadamente 15 a 20 gemas por metro de sulco) ou através de mudas pré-brotadas (MPB), que apresentam elevado padrão de fitossanidade, vigor e rápida multiplicação dos canaviais.

Segundo o último Censo Varietal IAC de Cana-de-açúcar (BRAGA JUNIOR, et al., 2019), o principal híbrido de cana-de-açúcar plantado no Brasil na safra 2017/18 foi RB867515 (26,0%), seguido por RB966928 (9,2%), RB92579 (8,9%), SP81-3250 (5,7%) e RB855453 (4,6%). Apesar de não constarem entre as 20 mais plantadas no país na safra 2017/18 (BRAGA JUNIOR et al., 2019), entre as cultivares RB também podem-se destacar a RB98 5476 e RB97 5201, que apresentam colmos de fácil despalha e diâmetro médio. A 5476 possui desenvolvimento médio e hábito de crescimento semi-decumbente, enquanto a 5201 apresenta desenvolvimento rápido e hábito de crescimento ereto a semi-decumbente (45 ANOS DE CULTIVAR RB DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2015).

Cultivares CTC também representam uma parcela importante entre as mais plantadas atualmente no Brasil, sendo a CTC4 e CTC15 as principais em número de área canvieira (BRAGA JUNIOR et al., 2019). Ademais a esses híbridos, vale ressaltar também a CTC9001, que é precoce em ambientes restritivos, possui elevado teor de fibras e ATR (kg de açúcar por tonelada de cana) e apresenta adaptabilidade à colheita mecanizada; e a CTC9002, que tem porte ereto e ciclo médio, sendo mais rústica e tolerante à seca (PRODUTOS CTC, 2020).

Embora as principais diferença entre as cultivares de cana-de-açúcar avaliadas e evidenciadas pelos programas de melhoramento genético sejam relativos aos componentes de produtividade, como os teores de sólidos solúveis (BRIX) e fibra industrial, as plantas não respondem de forma semelhante as diferentes condições edafoclimáticas das regiões de cultivo (TOPPA et al., 2010). Para tanto, a escolha da cultivar deve considerar não apenas ganho de açúcar e

massa verde, mas também a dinâmica de produção de cana-de-açúcar, que compreende as constantes mudanças no plantio, tratos culturais e manejo da colheita (CARBONARI et al., 2020).

2.2 Manejo de plantas daninhas na cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é produzida, principalmente, nas regiões tropicais do mundo, onde, também, o crescimento de plantas daninhas é favorecido durante todo o ano. A presença da flora infestante nos canaviais é prejudicial para o crescimento e desenvolvimento da cultura, afetando negativamente a qualidade e o rendimento da cana-de-açúcar. Plantas daninhas são excelentes competidoras por recursos e fatores (tais como água, luz, nutrientes e CO₂), e sua presença pode inviabilizar alguns tratos culturais, como a colheita mecanizada e a reforma do canavial.

A presença de plantas daninhas na cana-de-açúcar pode reduzir o número de cortes viáveis e aumentar o custo de produção. Segundo Lorenzi (1996), a interferência dessas plantas pode representar de 15 a 25% dos custos de produção da cana-planta, e até 30% nas socas sucessivas. Banerjee et al. (2017) relataram que uma densidade de 100 plantas daninhas m⁻² poderia reduzir a produtividade de cana em 18,4 t ha⁻¹. Dentre as espécies daninhas que ocorrem nas áreas canavieiras, destacam-se: capim-braquiária (*Urochloa decumbes*), capim-marmelada (*Urochloa plantaginea*), capim-colonião (*Urochloa plantaginea*), capim-colchão (*Digitaria* spp.), capim-camalote (*Rottoboelia exalata*) e a grama-seda (*Cynodon dactylon*); as dicotiledôneas do gênero *Ipomoea* spp. (corda-de-viola) e *Merremia* spp. (cipó-cabeludo); além da tiririca (*Cyperus rotundus*) (PROCÓPIO et al., 2016).

O período crítico de prevenção a interferência (PCPI) na cana-de-açúcar é longo, visto o maior espaçamento entre linhas e a lenta brotação da cultura. Sua duração depende, principalmente, das espécies daninhas, época (seca ou úmida), ano de corte e do vigor da soqueira. Na segunda soca da cultivar RB85 5536, Bressanin et al. (2016) verificaram que o PCPI foi de 50 a 138 dias do ciclo da cultura na presença de mucuna-preta (*Mucuna aterrima*). Kuva et al. (2003) observaram que o controle de *Urochloa decumbens* e *U. plantaginea* em cana-planta foi crítico no período compreendido entre 74 e 127 dias após o plantio. Assim,

o controle de plantas daninhas nos canaviais é imprescindível para obter elevadas produtividades, sendo indispensável nos estádios iniciais de crescimento da cultura (NEGRISOLI et al., 2004), para reduzir os danos causado pela comunidade infestante (KHAN; KHAN, 2015).

O manejo integrado de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar deve ser realizado, principalmente, pelo conjunto das práticas preventivas, culturais e químicas de controle. O principal método de manejo de plantas daninhas nos canaviais é o químico, com o uso de herbicidas, pela maior eficácia de controle e viabilidade econômica (CHRISTOFFOLETI et al., 2006; KAUR; BHULLAR; GILL, 2015; KUVA et al., 2008; ODERO et al., 2015).

Os herbicidas podem ser aplicados em pré-emergência, pós-emergência inicial ou tardia, na reforma do canavial, e como maturador, pela aplicação de subdoses da molécula (AGROFIT, 2020; DALLEY; RICHARD, 2010). A aplicação de herbicidas seletivos à cana-de-açúcar depende, principalmente, das plantas daninhas predominantes na área, época, ano do corte, tolerância diferencial das cultivares às moléculas, e da capacidade de transposição do herbicida na palha (ARALDI et al., 2015; CORREIA, 2016; CORREIA; BRAZ; FUZITA, 2010; GALON et al., 2010; LEON; AGÜERO; CALDERÓN, 2017; OLIVEIRA; FREITAS, 2008), ademais as características físico-químicas dos herbicidas e a dose utilizada (sendo essa dependente da textura solo) (AZANIA, 2018).

A maioria dos herbicidas aplicados para controle de plantas daninhas nos canaviais, tanto em mistura como isolados, possui como modo de ação a inibição da fotossíntese, seja por bloqueio da síntese de pigmentos fotossintéticos (como o isoxaflutole, mesotrione e clomazone), ou por redução da atividade fotoquímica (diuron, hexazinone, metribuzin, ametryn, atrazine, tebutiuron e amicarbazone) (AZANIA et al., 2005a, b; AZANIA et al., 2006; CORREIA, 2016; CORREIA; KRONKA, 2010; FERREIRA et al., 2010a). Entre essas moléculas, destacam-se os herbicidas inibidores do fotossistema II (FSII), que são usados no manejo de plantas daninhas em canaviais a quase 70 anos, pelo amplo espectro de controle (SMITH; RICHARD JR; SANTO, 2008).

Estudos realizados nas décadas de 1960 e 1970 já constatavam a eficácia de herbicidas inibidores do FSII no manejo de plantas daninhas nos canaviais (HANSON, 1962; SUND, 1964) e a tolerância diferencial de cultivares de cana-de-açúcar a herbicidas desse mecanismo de ação (MILLHOLLON; MATHERNE, 1968;

OSGOOD; ROMANOWSKI; HILTON, 1972; PENG; YEN, 1970). A síntese dos inibidores do FSII revolucionou o controle de plantas daninhas na cana-de-açúcar. Segundo Smith, Richard Jr e Santo (2008), simazine, atrazine e diuron foram os primeiros herbicidas inibidores do FSII usados no manejo químico dos canaviais, quando a presença e desenvolvimento de espécies daninhas mais problemáticas tornou-se mais recorrente.

Essa classe de herbicidas permitiu benefícios globais e duradouros no controle de plantas daninhas na cana-de-açúcar, sendo extensivamente utilizados até os dias atuais, isoladamente (ametryn, amicarbazone, tebuthiuron, metribuzin e atrazine) e em misturas, sendo exemplos, as prontas (diuron + hexazinone) e aquelas em tanque (hexazinone + tebuthiuron e metribuzin + diuron + hexazinone); tanto nas épocas seca (amicarbazone, tebuthiuron e hexazinone) e úmida (diuron + hexazinone) (CORREIA, 2016; CORREIA; KRONKA, 2010; FERREIRA et al., 2010a; JONES; GRIFFIN, 2008; SCHIAVETTO et al., 2012).

Existem vários trabalhos na literatura que relatam a eficácia no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar com o uso de inibidores do FSII (AZANIA et al., 2005a, b; AZANIA et al., 2006; BANERJEE et al., 2017; CORREIA, 2016; CORREIA; BRAZ; FUZITA, 2010; CORREIA; KRONKA, 2010; MONQUERO et al., 2009; TOLEDO et al., 2009), comprovando a importância desse grupo de herbicidas. Entre os principais herbicidas inibidores do FSII destacam-se o amicarbazone, diuron e tebuthiuron, visto o bom espectro de controle e a ação residual (necessária pelo longo PCPI da cultura).

2.3 Modo de ação dos herbicidas inibidores do FSII

Herbicidas inibidores do FSII bloqueiam o transporte de elétrons entre as quinonas (Q_A e Q_B) do FSII, interrompendo as conversões fotoquímicas entre componentes oxidantes e redutores (que são usados nas reações catalisadas por enzimas na fase bioquímica da fotossíntese), e a reemissão da energia excedente (BLACK JR, 1985; HESS, 2000). Esse bloqueio da fase fotoquímica resulta na maior energização das moléculas do complexo antena (clorofila *a*, *b* e carotenóides) e na contínua excitação da última camada de elétrons das moléculas energizadas, uma vez que não ocorre perda de energia por calor, fluorescência e fosforescência, inibindo a formação do $NAPDH_2$ e ATP (produtos do transporte de elétrons).

O transporte de elétrons é um processo de oxirredução que ocorre no espaço entre membranas dos tilacoides dos cloroplastos, no sentido do lúmen para o estroma. Esse processo ocorre somente quando um componente reduzido é oxidado, com a transferência dos elétrons sempre aos pares e acompanhada de dois íons hidrogênio (H^+). Da luz solar emitida, aproximadamente 10% é absorvida pelas moléculas antena (BLACK JR, 1985), na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700nm (Radiação Fotossinteticamente Ativa – PAR). Como FSII tem maior espectro de captação de comprimento de onda (do azul até o vermelho curto, ou seja, entre 419 a 680nm), a quantidade de elétrons que chega no seu centro de reação (P680) é maior, apresentando, assim, desequilíbrio eletrônico superior ao FSI (duas vezes maior).

A elevada instabilidade energética do P680, pela intensa liberação de elétrons e sua constante demanda por esses, condicionam a maior energização dos pigmentos antena da clorofila, principalmente quando ocorre bloqueio do transporte de elétrons entre os fotossistemas após a aplicação de herbicidas inibidores do FSII. Essa inibição altera o estado energético das moléculas de clorofila para triplamente energizadas (*triplet*). Nessa condição, ocorre uma série de reações formando espécies reativas de oxigênio e radicais livres, como oxigênio singlete, superóxido, radical hidroxil e peróxido de hidrogênio. Essas moléculas reativas provocam a peroxidação dos lipídeos de membrana, com formação direta de radicais lipídicos que são capazes de peroxidar os ácidos graxos poli-insaturados das membranas celulares. Essa sequência de reações leva ao extravasamento do conteúdo citoplasmático e morte da planta (HESS, 2000; SILVA; FERREIRA; FERREIRA, 2007b; OLIVEIRA JR, 2011).

A intoxicação e morte das plantas suscetíveis a inibidores do FSII ocorre por estresse oxidativo (RUTHERFORD; KRIEGER-LISZKAY, 2001). Na aplicação dessas moléculas em pré-emergência, as plântulas germinam e, após emergência e síntese inicial de pigmentos fotossintéticos, na presença de luz, verifica-se o efeito do herbicida, pelo desenvolvimento de acentuadas cloroses, seguido de necrose em toda plântula. Em pós-emergência, as plantas suscetíveis apresentam intenso amarelecimento internerval e dos bordos das folhas, que progridem para o centro do limbo, seguido de necrose (HESS, 2000; OLIVEIRA JR., 2011). Segundo Hess (2000), a destruição da clorofila pelas reações de fotooxidação nos cloroplastos é

a causa do aparecimento de clorose, enquanto a necrose é devido a peroxidação lipídica da membrana.

A competição entre Q_B e herbicida pelo nicho de ligação da proteína D1 interrompe o fluxo de elétrons entre os fotossistemas (HESS, 2000). Todavia, esse bloqueio não impede que os pigmentos fotossintéticos sejam continuamente energizados pela luz. Assim, a aplicação de herbicidas inibidores do FSII na presença de luz, acomete na ação mais rápida dos produtos, por intensificar a formação de radicais livres (HESS, 2000). Segundo Adir, Shochatk e Ohad (1990), a luz induz a uma modificação irreversível do centro de reação do FSII, afetando diretamente a proteína D1. Essa proteína é degradada e substituída continuamente (processo de *turnover*). A síntese ou reparo constante da proteína D1 é fundamental para que esta esteja presente em sua forma funcional, viabilizando a fotossíntese e o crescimento das plantas (DEWEZ et al., 2009; GUENTHER; MELIS, 1990). Barber e Andersson (1992) observaram que o *turnover* de 50% da proteína D1 pode ser próximo a uma hora, e que o gene correspondente a esta proteína é o com maior transcrição dentre todos os genes codificados em cloroplastos.

Todavia, sob condições de luz solar intensa pode haver um desequilíbrio no ciclo de restauração da proteína D1, com taxa de foto-dano excedendo a capacidade do processo de reparo, resultando no acúmulo de proteínas D1 inativas, e redução do rendimento fotossintético e da produtividade de cloroplastos (ADIR; SHOCHATK; OHAD, 1990; BAILEY et al., 2002). Esse efeito pode ser ainda mais acentuado após a aplicação de herbicidas inibidores do FSII, seguido de luz solar intensa, devido aos danos ao aparato fotossintético e na cinética da fluorescência.

A elevada afinidade entre herbicidas inibidores do FSII e as reações envolvidas no transporte de elétrons nos tilacoides dos cloroplastos também é determinante na ação de herbicidas desse mecanismo de ação, sendo necessário uma molécula inibidora por cada cadeia de transporte de elétrons, ou por 300 a 600 moléculas de clorofila. Moléculas inibidoras do FSII apresentam diferentes especificidades, a depender do grupo químico e da sua concentração (BLACK JR, 1985).

Herbicidas inibidores do FSII de diferentes grupos químicos, competem entre si, pelo nicho de ligação da Q_B por dois mecanismos principais: a sobreposição

física de ligação nos sítios, para que dois compostos não permaneçam no mesmo local; e ligação a sítios diferentes, de modo que a ligação de um composto altera a conformação da proteína, reduzindo a afinidade de ligação do segundo (VERMAAS; RENGGER; ARNTZEN, 1984). Esses mecanismos e a especificidade herbicida-FSII podem ser afetados pela fosforilação da proteína (SHOCHAT et al. 1982), depleção de CO₂ (KHANNA et al., 1981) e limitação de espaço (VERMAAS; RENGGER; ARNTZEN, 1984).

Atualmente, os herbicidas que inibem o FSII são classificados em três subgrupos (C1, C2 e C3), quanto a semelhança dos grupos químicos ao sítio de ligação na proteína D1. O subgrupo C1 é composto por herbicidas dos grupos químicos dos fenil-carbamatos, piridazolinonas, triazinas, triazinonas, triazolinonas e uracilas. O C2 é formado pelas amidas e ureias; enquanto C3 agrupa as benzotiadiazinonas, fenil-pirimidazidas e nitrilas (HRAC-BR, 2020). O herbicida amicarbazone pertence ao subgrupo C1, do grupo químico das triazolinonas, enquanto o diuron e tebuthiuron são do grupo químico das ureias (C2). Essas moléculas podem apresentar absorção, translocação e metabolismo diferencial entre culturas e plantas daninhas.

2.4 Absorção e translocação

A entrada e comportamento de moléculas na planta é determinante na atividade tóxica e, quando diferenciais, podem explicar a seletividade de herbicidas, como os inibidores do FSII. Esses processos ocorrem a partir do movimento no simplasto (conjunto de células vivas que formam uma unidade funcionalmente integrada, como o floema), apoplasto (contínuo de células mortas, como a camada cuticular e o xilema), e ambos (transporte apossimplástico), sendo passíveis de inibição ou redução pela metabolização (ZIMDAHL, 2018). Para que a molécula atinja seu sítio de ação, é fundamental que essa seja absorvida pela planta.

Anteriormente ao processo de absorção, é necessário que ocorra interceptação da gota pulverizada e sua retenção no alvo da aplicação, superando, assim, as barreiras anato-morfológicas das plantas, aquelas impostas no trajeto barra-alvo, e as condições edafoclimáticas que influenciam na perda do produto. Se a interceptação e retenção da molécula não forem limitadas, ocorre a penetração do herbicida. Esse processo é caracterizado pela passagem da

molécula através das regiões metabolicamente não ativas (SILVA et al., 2007a), por diferença de concentração entre o meio interno e externo da planta (OLIVEIRA; BACARIN, 2011).

Quando o herbicida não é imobilizado no apoplasto da planta, ocorre, então, a absorção das moléculas. Esse processo determina a passagem do produto pela membrana plasmática (plasmalema), por transporte passivo (a favor do gradiente eletroquímico, por difusão simples) ou ativo (contra o gradiente eletroquímico). A maioria dos herbicidas são absorvidos por difusão simples através da bicamada lipídica da membrana, sendo o gradiente de concentração a força motriz necessária para que ocorra o movimento transmembrana (OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011).

Segundo Oliveira Jr e Bacarin (2011) a membrana plasmática regula a entrada de substâncias por permeabilidade seletiva, determinando a velocidade de absorção de herbicidas tanto nas raízes como nas folhas. A época de aplicação do herbicida em relação a cultura (pré ou pós-emergência) é determinante no local de maior absorção da molécula pela planta (BLACK JR., 1985). A penetração e absorção de herbicidas via foliar (aplicação em pós-emergência) depende, principalmente, da espessura e hidratação da cutícula, presença de ceras epicuticulares e idade da folha (HESS; FALK, 1990; MONQUERO; HIRATA, 2014; SILVA et al., 2007a).

Nas raízes, a absorção de herbicidas não é tão limitada quanto nas folhas, pois o sistema radicular tem epiderme desprovida de cutícula, ou pouco cutinizada, favorecendo a entrada de substâncias, como a absorção de herbicidas aplicados sobre o solo em pré-emergência da cultura ou da planta daninha (OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011). Herbicidas aplicados sobre solo, e/ou dissolvidos na solução do solo, são absorvidos por pelos radiculares e células exteriores ao córtex, movendo-se, preferencialmente, no sentido do cilindro central (NYE; TINKER, 1977; PATERSON et al., 1990; ZIMDAHL, 2018).

Para os herbicidas inibidores do FSII, Araldi et al. (2011c) observaram que o consumo de água das plantas e a concentração de herbicidas na seiva xilemática podem implicar na maior transpiração e capacidade de absorção de moléculas pelas plantas, como observado para o herbicida amicarbazone em três cultivares de cana-de-açúcar e cinco espécies daninhas. Yu, McCullough e Vencill (2013) e Yu, McCullough e Grey (2014) verificaram maior absorção do amicarbazone pelas plantas de pastinho de inverno (*Poa annua*), quando comparado com outras duas

plantas daninhas também gramíneas. Esse resultado pode ser atribuído a seletividade do amicarbazone às plantas de *P. annua*.

O fluxo contínuo de água das raízes para a parte aérea das plantas é um processo fundamental para que herbicidas absorvidos pelas raízes sejam translocados até as folhas, como verificado para os inibidores do FSII (ARALDI et al., 2011c). Herbicidas absorvidos e que não foram imobilizados no apoplasto ou na plasmalema, ficam disponíveis para serem translocados a longas distâncias pelo xilema, floema ou ambos. A translocação é um processo essencial para que o herbicida seja transportado até seu sítio de ação, principalmente para moléculas móveis na planta (MONQUERO; HIRATA, 2014).

A translocação no xilema é unidirecional ascendente e ocorre, principalmente, em direção as folhas maduras, as quais possuem maior capacidade de transpiração. O transporte de substâncias pelo xilema ocorre por diferença de pressão hidrostática entre raiz e folhas, gerada pela sucção de água pelo parênquima foliar, na direção do menor potencial hídrico no xilema (folhas). Na translocação simplástica, o herbicida é transportado no floema e penetra nas células adjacentes, alcançando as demais células circunvizinhas para que exerça sua atividade tóxica por diferença de pressão osmótica dentro do vaso do floema (OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011).

A taxa de absorção e translocação de uma molécula varia entre espécies, cultivar, época de aplicação, dose, propriedades físico-químicas do herbicida, condições ambientais, tecnologia de aplicação, formulação, características anato-morfológicas das plantas, e consumo de água (ARALDI et al., 2011c; BRIGGS; BROMILOW; EVANS, 1982; GALON et al., 2010; MONQUERO; HIRATA, 2014; PATERSON et al., 1990; SILVA et al., 2007a; ZIMDAHL, 2018).

O balanço lipofílico/hidrofílico de herbicidas, representado pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), é a principal propriedade físico-química que afeta a penetração, absorção e translocação de moléculas (OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011). Para absorção de herbicidas pelas raízes, moléculas não iônicas e lipofílicas (maior K_{ow}) atravessam mais facilmente a plasmalema; enquanto em produtos mais polares (hidrofílicos) esse processo é limitado, como verificado Briggs, Bromilow e Evans (1982). A translocação para a parte aérea é mais eficiente para compostos de polaridade intermediária, com valores de $\log K_{ow}$ entre 0 e 3, como

as triazinas e ureias substituídas, movendo-se predominantemente no xilema (BRIGGS; BROMILOW; EVANS, 1982; OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011).

A absorção foliar de herbicidas é menor quanto mais hidrofílico for o produto e/ou quanto maior sua afinidade com os componentes lipídicos do limbo foliar (elevada retenção na folha) (ZIMDAHL, 2018), o que pode levar a inativação da molécula antes que essa ocasiona o efeito bioquímico no sítio de ação. Dentre os mecanismos de inativação de herbicidas, a metabolização de herbicidas é o principal processo, transformando as moléculas em compostos secundários sem atividade herbicida, ou com essa reduzida, principalmente em produtos mais polares e resíduos insolúveis (COLE, 1994).

2.5 Degradação de moléculas

Segundo Hatzios (1991) e Shimabukuro (1985), a metabolização de herbicidas pode ser dividida em três etapas principais: degradação ou ativação; conjugação; e compartimentalização. Na fase I (degradação ou ativação), as moléculas sofrem modificações químicas (como oxidação, redução, hidroxilação, desaminação e dealquilação), tornando-se mais hidrofílicas e reativas e, portanto, menos fitotóxicas, a depender do herbicida. As monooxigenases do citocromo P450 e as oxidases de função mista são as principais enzimas que atuam na fase I (VAN EERD et al., 2003; YUAN et al., 2007).

Na fase II (conjugação), o herbicida ou o metabólito derivado da fase I é conjugado com glutathione, homo-glutathione e glicose, aumentando sua solubilidade em água e reduzindo sua ação tóxica (VAN EERD et al., 2003). A glutathione-S-transferase (GST) é a principal enzima responsável pela conjugação de metabólitos ou herbicidas com açúcares ligantes, sendo encontrada em todas as fases de desenvolvimento da planta e em todos os tecidos (COLE, 1994; DEVINE et al., 1993). A enzima que catalisa a conjugação de herbicidas com a glicose é a glicosil transferase (GT) (YUAN et al., 2007).

Durante a fase III (compartimentalização), os metabólitos inicialmente degradados e/ou conjugados são transportados para o vacúolo pela maioria dos transportados ABC (bombas de ATP), ou mediados por ATPase específica (YUAN et al., 2007). Conjugações secundárias também podem ocorrer formando compostos não fitotóxicos (HATZIOS, 1991). Segundo Cole (1994) e Langebartels

e Harms (1985), os metabólitos compartimentalizados podem ainda ser associados a componentes da parede celular (pectina, lignina, polissacarídeos e frações proteicas), formando resíduos insolúveis.

Estudos de dinâmica e seletividade de herbicidas inibidores do FSII evidenciam que a tolerância e suscetibilidade de culturas e plantas daninhas está diretamente relacionada as diferentes taxas e intensidade de absorção e translocação de moléculas (CAMPOS et al., 2009; DIAS et al., 2003; SMITH; SHEETS, 1967), bem como sua distribuição diferencial nas folhas (ASSIS et al., 2018; OSGOOD; ROMANOWSKI; HILTON, 1972). Quando plantas tolerantes não apresentam absorção e/ou translocação diferencial de herbicidas, o processo de metabolização é o possível determinante da seletividade.

Segundo Negrisoli et al. (2004), a seletividade de herbicidas não é determinada somente pela ausência de danos visualmente detectáveis na cultura de interesse, uma vez que algumas moléculas podem reduzir o rendimento e a qualidade das culturas sem, no entanto, serem verificados sintomas de intoxicação após a aplicação (fitotoxicidade oculta). Para a cultura da cana-de-açúcar, compreender os fatores e processos associados a seletividade de herbicidas torna-se um fator ainda mais relevante, visto a resposta diferencial das cultivares, a depender das suas características fisiológicas e genéticas (AZANIA et al., 2005b, 2006; GALON et al., 2010; MARTINS et al., 2010; SOUZA et al., 2009; TORRES et al., 2012).

2.6 Degradação de herbicidas inibidores do FSII

Um dos principais determinantes da ação de herbicidas inibidores do FSII na planta é seu metabolismo, que resulta em sua degradação e inativação. Para o herbicida diuron, a metabolização em diferentes culturas resulta na formação de compostos que se acumulam principalmente na parte aérea das plantas, uma vez que a degradação da molécula absorvida é constante, e sua translocação é ascendente, sendo regulada pela transpiração (MUSUMECI et al., 1995; SMITH; SHEETS, 1967). Todavia, uma menor concentração do diuron e seus metabólitos na planta, mesmo daqueles que possam apresentar efeito tóxico, podem não ocasionar injúrias às cultivares de cana-de-açúcar, caso essa seja tolerante ao herbicida (MUSUMECI et al., 1995; OSGOOD; ROMANOWSKI; HILTON, 1972).

O diuron é um herbicida recomendado para controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial em cana-planta e nas soqueiras (AGROFIT, 2020), sendo geralmente aplicado em mistura comercial com hexazinone, sulfentrazone e hexazinone+metsulfuron-methyl. Essa molécula apresenta baixa solubilidade em água e não é facilmente biodegradável, sendo persistente no solo, em sedimentos e na água (FIELD et al., 2003; PPDB, 2020) (Tabela 1). No algodão, é sabido que o diuron é degradado por seguidas N-desmetilação (RYAN et al., 1981), e os metabólitos resultantes da degradação do herbicida podem ser alocados em pontos diferentes ao sítio de ação (SMITH; SHEETS, 1967), sendo esses: 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea, 3,4-dichlorophenyl urea e 3,4-dichloroaniline (PPDB, 2020).

A 3,4-DCA é uma anilina clorada intermediária na síntese química de moléculas do grupo das acilanilidas, fenilureias e carbamatos (PARRIS, 1980; VAN DER TRENCK et al., 1981). Segundo Giacomazzi e Cochet (2004), esse metabólito é o principal produto de biodegradação do diuron, com maior toxicidade e persistência no solo e na água (superficial e subterrânea), sendo sujeito à lixiviação e bioacumulação. Em condições de pH muito baixo ou elevado (ambientes fortemente ácidos ou alcalinos), a hidrólise do diuron é crescente, aumentando a formação de 3,4-DCA, sendo a degradação abiótica do herbicida, em solução aquosa, uma reação irreversível, e que tem como único produto a 3,4-DCA (SALVESTRINI; DI CERBO; CAPASSO, 2002).

O acúmulo de diuron e seus metabólitos, resultantes das seguidas N-desmetilações e conjugação com glicose, estão envolvidos na resposta diferencial das cultivares de cana-de-açúcar ao herbicida, sendo a via de metabolização do diuron na cana-de-açúcar semelhante à do monuron no algodão (FREAR; SWANSON, 1972; LIU; SHIMABUKURO; NALEWAJA, 1978). Os metabólitos formados após a degradação do diuron acumulam-se, principalmente, na parte aérea das plantas, pela translocação ascendente e contínua da molécula absorvida, via xilema (MUSUMECI et al., 1995; SMITH; SHEETS, 1967). Para a cana-de-açúcar, a menor concentração de diuron e seus metabólitos estão diretamente associadas à tolerância das cultivares, pelos níveis inferiores de injúrias nas plantas (MUSUMECI et al., 1995; OSGOOD; ROMANOWSKI; HILTON, 1972).

Segundo Musumeci et al. (1995), a degradação do diuron nas plantas de cana-de-açúcar é mais rápida que no solo. No entanto, existem pouco trabalhos

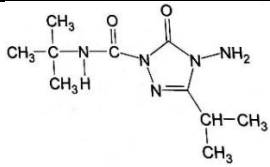
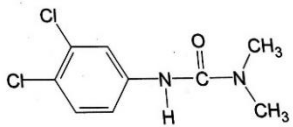
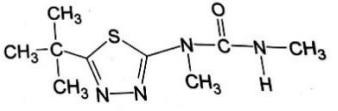
que quantificam a caracterizam a distribuição do diuron e seus metabólitos na planta, e definam qual a principal característica que determina se a cultivar de cana-de-açúcar é sensível ou tolerante ao diuron, a depender da época de aplicação do herbicida e do estágio de desenvolvimento da planta (MUSUMECI et al., 1995; OSGOOD; ROMANOWSKI; HILTON, 1972; PENG; YEH, 1970).

Também na cana-de-açúcar, Loh, West e Macy (1978) relataram que a degradação do tebuthiuron resulta, principalmente, na formação dos metabólitos N-[5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-N-methylurea e N-[5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-N'-hydroxymethyl-N-methylurea. Esse herbicida residual é um dos principais inibidores do FSII seletivos à cana-de-açúcar, sendo utilizado, principalmente, no controle de plantas daninhas em pré-emergência, com elevada solubilidade em água e lixiviação no solo, e baixa transposição sobre a palha da cana-de-açúcar, aplicado nas épocas seca e semi-úmida (AGROFIT, 2020; CORREIA, 2016; NEGRISOLI et al., 2007; PPDB, 2020; TOFOLI et al., 2009) (Tabela 1).

A degradação do tebuthiuron também foi avaliada por McNeil, Stritzke e Basler (1984) em quatro espécies lenhosas. Os autores relataram que desmetilação parece ser o principal mecanismo de degradação do tebuthiuron, sendo a absorção, translocação e metabolização desse herbicida diferencial entre as quatro espécies lenhosas.

Para o amicarbazone, Dayan, Trindade e Velini (2009) observaram que o efeito do herbicida na evolução do oxigênio foi três vezes menor que do atrazine no milho. Isso pode indicar que, apesar da rápida absorção pelas folhas de milho tratadas, a degradação do amicarbazone é mais lenta. Todavia, esse processo não foi descrito e quantificado. O amicarbazone é um herbicida com elevada solubilidade em água, moderada persistência no solo, e baixa transposição sobre a palha no sistema de cana-crua (CAVENAGHI et al., 2007; PPDB, 2020) (Tabela 1). Essa molécula é registrada para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na condição de cana-planta e soqueiras para as épocas semi-úmida ou seca (AGROFIT, 2020; CORREIA et al., 2016). Os metabólitos resultantes da degradação do amicarbazone são *des-amino* amicarbazone, N-methyl *des-amino* amicarbazone e decarboxamide amicarbazone (PPDB, 2020).

Tabela 1 – Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron

Propriedades	Amicarbazone	Diuron	Tebuthiuron
Fórmula estrutural			
Fórmula molecular	$C_{10}H_{19}N_5O_2$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_9H_{16}N_4OS$
IUPAC nomenclatura	4-amino-N-tert-butyl-4,5-dihydro-3-isopropyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide	<i>N'</i> -(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethylurea	1-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethylurea
Grupo químico	Triazolinona	Fenilureia	Ureia
Peso molecular (g mol ⁻¹)	241,29	233,10	228,31
Densidade (g mL ⁻¹ a 25 °C)	1,12	1,48	1,25
Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	4600 (elevada)	42 (baixa)	2500 (elevada)
Log Kow	1,23 (baixa)	2,77 (moderado)	1,79 (baixa)
pKa a 25°C	(não-ionizável)	(não-ionizável)	(não-ionizável)
Pressão de vapor a 25°C (mPa)	$1,3 \times 10^{-3}$ (baixa volatilidade)	$1,15 \times 10^{-3}$ (baixa volatilidade)	$2,7 \times 10^{-4}$ (baixa volatilidade)
DT50 solo (d)	87 (moderadamente persistente)	90 (moderadamente persistente)	360 (muito persistente)
Koc (mL g ⁻¹)	30 (móvel)	480 (pouco móvel)	80 (moderadamente móvel)
GUS	4,89	1,83	5,36
Índice de potencial de lixiviação	(alta lixiviação)	(transição)	(alta lixiviação)
Metabólitos	<i>des</i> -amino amicarbazone; N-methyl <i>des</i> -amino amicarbazone; decarboxamide amicarbazone	1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea; 3,4-dichlorophenyl urea; 3,4-dichloroaniline; <i>N'</i> -(3-chlorophenyl)-N,Ndimethylurea	N-(5-[1,1-dimethylethyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)- <i>N'</i> -(hydroxymethyl)-N-methyl urea

Fonte: adaptado de Shaner (2014); PPDB (2020).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de dinâmica e metabolismo dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron em cultivares de cana-de-açúcar foram realizados em casa-de-vegetação no Laboratório do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Botucatu (22°84'S; 48°42'W Gr.).

Foram conduzidos dois experimentos repetidos no tempo, mantendo-se as condições experimentais, para confirmar os resultados. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com quatro repetições, sendo os tratamentos dispostos em esquema fatorial 4 (cultivares) x 3 (períodos de coleta), e uma testemunha adicional. Para cada cultivar foram utilizadas 16 unidades experimentais, correspondendo a quatro plantas sem aplicação de herbicidas e outras 12 em que os herbicidas foram aplicados para amostragem aos 2, 7 e 15 dias após aplicação.

As unidades experimentais corresponderam a vasos de 1,7 L, preenchidos com 0,5 kg de substrato comercial, nos quais foram transplantadas mudas pré-brotadas de cultivares de cana-de-açúcar, adquiridas em um viveiro comercial no município de Barretos – SP, sendo essas: CTC9001, CTC9002, RB97 5201 e RB98 5476 (Figura 1).

Figura 1 – Mudas pré-brotadas das cultivares de cana-de-açúcar utilizadas nos experimentos: CTC9001 (A), CTC9002 (B), RB975 201 (C) e RB98 5476 (D)



Os tratamentos consistiram na aplicação dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron nas doses de 1050, 2000 e 1250 g ha⁻¹, respectivamente, em adição ao espalhante adesivo Agral® (0,5 v v⁻¹). Nas plantas testemunhas também foi aplicado o mesmo espalhante adesivo.

Aos 30 dias após o transplântio das mudas, os herbicidas foram aplicados utilizando um pulverizador estacionário, instalado em ambiente fechado, com barra de pulverização constituída por quatro pontas de pulverização XR110.02VS, espaçadas 0,5 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície dos alvos (Figura 2). A velocidade de deslocamento foi de 3,6 km h⁻¹, com volume de calda correspondente a 200 L ha⁻¹ e pressão constante de 193 kPa, pressurizado por ar comprimido.

Figura 2 – Aplicação dos tratamentos em pulverizador estacionário



Fonte: Valesca Miranda (2019)

As aplicações foram realizadas no período da manhã (entre 9 e 11 horas) e da tarde (14 e 15 horas) para o segundo e primeiro experimento, respectivamente. As condições de temperatura e umidade foram de 25°C e 53% no primeiro experimento, e 27°C e 59% na duplicata. Em seguida, as unidades experimentais foram mantidas em casa-de-vegetação, sendo irrigados conforme necessidade. Ao final das avaliações o experimento foi repetido, de modo a identificar possíveis diferenças entre épocas do ano, melhorando a qualidade dos dados.

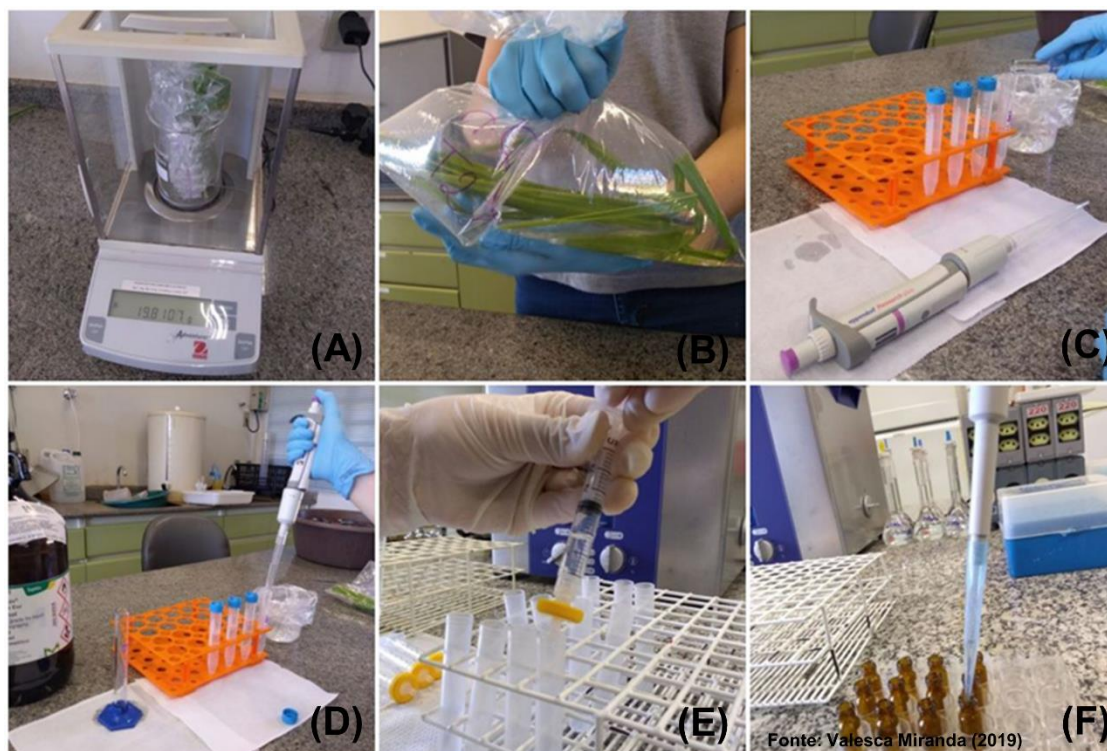
3.1 Absorção e degradação dos herbicidas nas plantas

Para a determinação dos teores internos e externos dos herbicidas amicarbazone, diuron e tebuthiuron e dos metabólitos resultantes da degradação nas plantas de cana-de-açúcar foi realizada a coleta de todas as folhas das unidades experimentais (quatro repetições) nos períodos de 2, 7 e 15 DAA. Após a coleta das folhas, o material vegetal foi acondicionado em sacos plásticos, pesado em balança analítica de precisão (0,0001 g), sendo submetido a duas lavagens com 200 mL de água deionizada. A solução resultante das lavagens (400 mL) foi homogeneizada e uma alíquota de 5 mL foi armazenada em tubos falcon (15 mL)

contendo 5 mL de metanol (amostra:metanol 50:50 v v⁻¹). Posteriormente, o material vegetal lavado foi armazenado no freezer a -80 °C.

Para determinar o teor externo dos herbicidas e metabólitos, as soluções de lavagem foram homogeneizadas com agitador tipo Vórtex, sendo 3 mL de cada amostra submetidos a filtração em membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e acondicionados em *vials* para realização de análises cromatográficas (Figura 3).

Figura 3 – Procedimento para determinação dos teores externos dos herbicidas em plantas de cana-de-açúcar. Pesagem (A), lavagem (B), preparo e armazenagem da alíquota amostra:metanol (50:50 v v⁻¹) (C e D); filtração (E), e acondicionamento das amostras em vials para cromatografia (F)

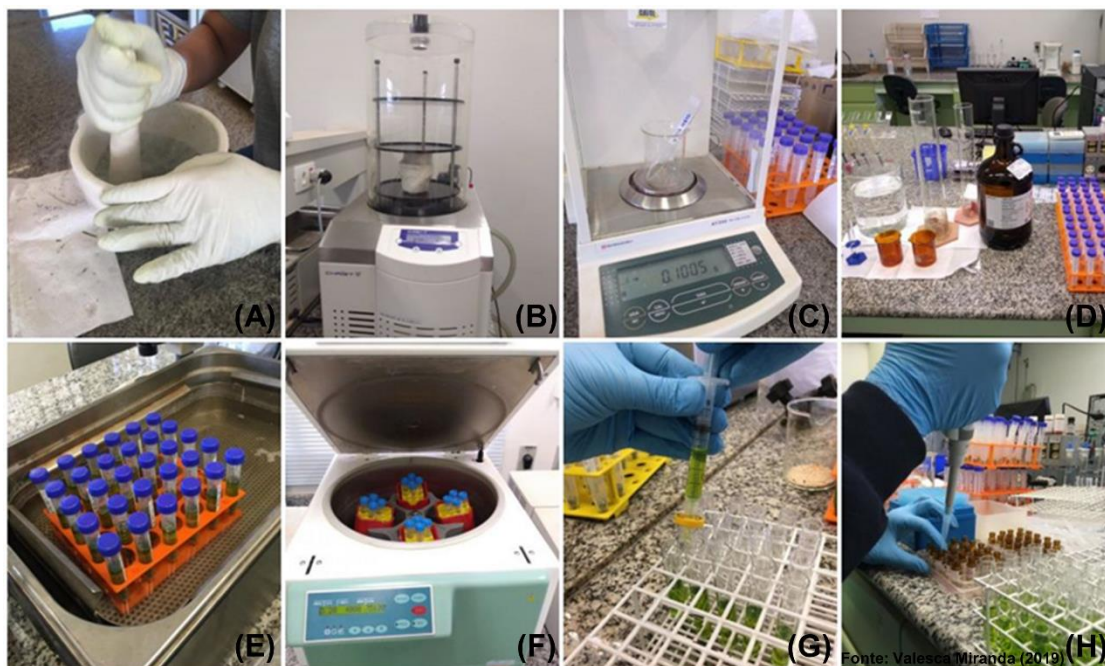


A determinação do teor interno foi realizada mediante a maceração manual do material vegetal armazenado, com auxílio de nitrogênio líquido. Logo após, uma amostra do macerado foi liofilizada por um período de 72 h, obtendo-se assim sua massa seca.

Após secagem das amostras, 0,1000 g do material liofilizado foi pesado em tubos falcon de 15mL, aos quais foram adicionados 10mL da solução extratora metanol:água (80:20 v v⁻¹). Em seguida, as amostras foram submetidas à

sonicação, por 30 minutos, e centrifugação a 3200 *g* durante 5 minutos a 15°C (centrífuga Hettich Zentrifugen), para decantação dos fragmentos vegetais. O sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) e armazenado em *vials* para análise cromatográfica (Figura 4). Desta maneira, foram determinados os teores presentes nas folhas após a lavagem (teor interno ou absorvido).

Figura 4 – Procedimento para determinação dos teores internos dos herbicidas e seus metabólitos em plantas de cana-de-açúcar. Maceração (A), liofilização (B), pesagem (C), preparo e adição da amostra em metanol:água (80:20 v v⁻¹) (D); sonificação (E), centrifugação (F), filtragem (G), e acondicionamento das amostras em vials (H)



Para facilitar a análise dos teores absorvido e remanescente na superfície das folhas dos herbicidas e dos seus respectivos metabólitos, e da degradação das moléculas, os valores também foram expressos em porcentagem do valor médio das quatro cultivares estudadas. Para as concentrações dos herbicidas e seus metabólitos (quando quantificados), calculou-se a média dos teores totais (somatório das concentrações médias internas + externas de herbicida e metabólitos), sendo esses valores correspondente a 100%. As porcentagens de

cada teor (tanto dos herbicidas como dos metabólitos) nos períodos foram determinadas em relação ao valor de 100% de cada herbicida.

Para degradação dos herbicidas, optou-se por apresentar apenas a porcentagem interna, a fim de evidenciar os mecanismos de transformação de moléculas no interior da planta, principalmente àqueles referentes a fase I da metabolização de herbicidas. A degradação foi calculada a partir da razão entre a média dos teores internos dos metabólitos e a concentração média interna do herbicida nas quatro cultivares.

A determinação das concentrações do herbicida nas soluções foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Prominence UFLC, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas (3200 Q TRAP, AB Sciex) híbrido triplo quadrupolo (Figura 5).

Figura 5 – Cromatógrafo líquido (Prominence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (Triple Quad 3200, AB Sciex)



O tempo total da corrida cromatográfica para os herbicidas e seus metabólitos foi de 10 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 3,28; 4,13 e 3,45 minutos para amicarbazone, diuron e tebuthiuron, respectivamente, sendo as condições cromatográficas mostradas na Tabela 2. As curvas analíticas de cada herbicida e seus respectivos coeficientes de determinação são exibidos na Tabela 3. A massa molecular dos herbicidas, metabólitos e fragmentos foi apresentada na

Tabela 4, e as Figuras 7, 8 e 9 mostram os cromatogramas dos compostos avaliados. Os teores dos herbicidas e dos seus metabólitos foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca das plantas.

Tabela 2 – Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos

Coluna Analítica	C18 Synergi 2,5 μ Hydro RP 100 Å
Volume de injeção	20 μL
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = Água 0,1% Ac.
	Acético
	Fase B (FB) = Metanol 0,1% Ac.
Gradiente	Acético
	0 – 1 minutos = 50% B
	1 – 3 minutos = 95% B
	3 – 6 minutos = 95% B
	6 – 8 minutos = 50% B
	10 minutos Stop
Fluxo	0,6 ml min^{-1}
Temperatura do forno	40°C

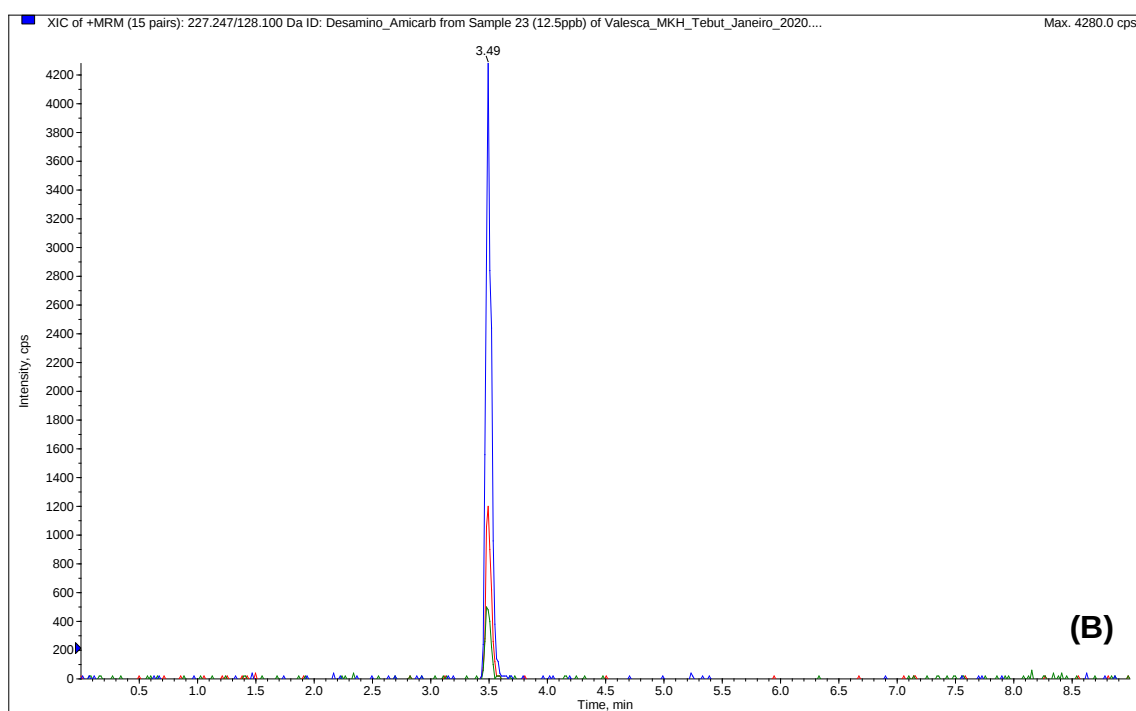
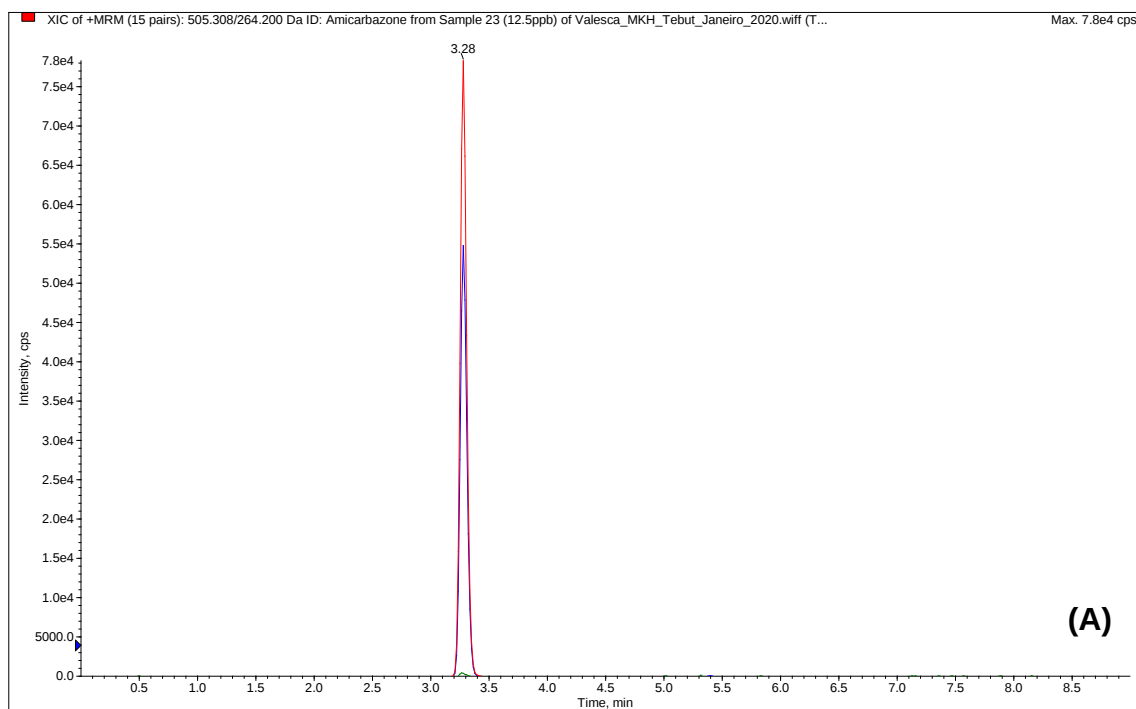
Tabela 3 – Curvas analíticas dos herbicidas e seus respectivos coeficientes de determinação

Herbicida	Curva analítica	Coefficiente de determinação (R^2)
Amicarbazone	$y = -6,25 x^2 + 2,25e^{+004} x - 1,78e^{+004}$	0,9953
Diuron	$y = -0,0977 x^2 + 379 x + 179$	0,9942
Tebuthiuron	$y = -2,94 x^2 + 2,13e^{+004} x + 6,54e^{+003}$	0,9985

Tabela 4 – Massa molecular e fragmentos dos herbicidas e metabólitos analisados

Composto	Massa molecular	Fragmento
Amicarbazone	241,29	165,300
		264,200
		183,300
<i>des</i> -amino amicarbazone	227,247	128,100
		112,200
		113,200
N-methyl <i>des</i> -amino amicarbazone	243,234	144,200
		126,300
		86,100
Diuron	234,034	72,000
		73,100
		174,000
3,4-dichloroaniline (3,4-DCA)	161,938	127,100
		73,900
		109,000
Tebuthiuron	229,252	172,300
		116,100
		62,000

Figura 6 – Cromatograma do herbicida amicarbazone (12,5 µg L⁻¹) (A), e seus metabólitos [*des*-amino amicarbazone (12,5 µg L⁻¹) (B), e N-methyl *des*-amino amicarbazone (12,5 µg L⁻¹) (C)]



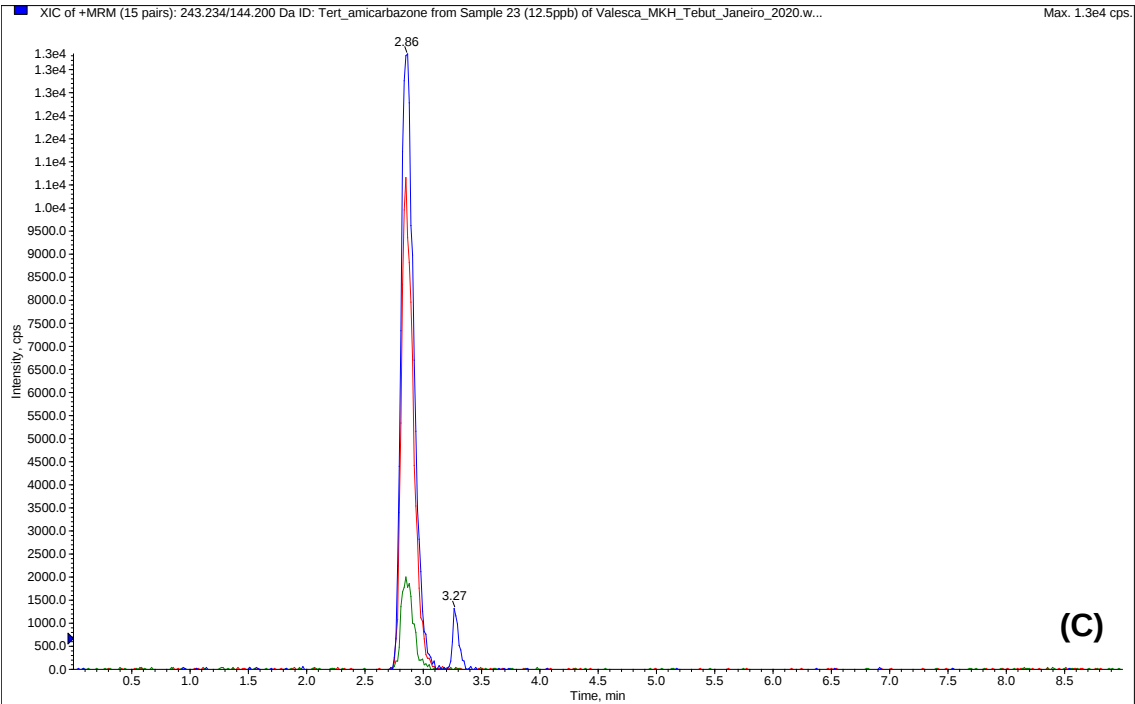
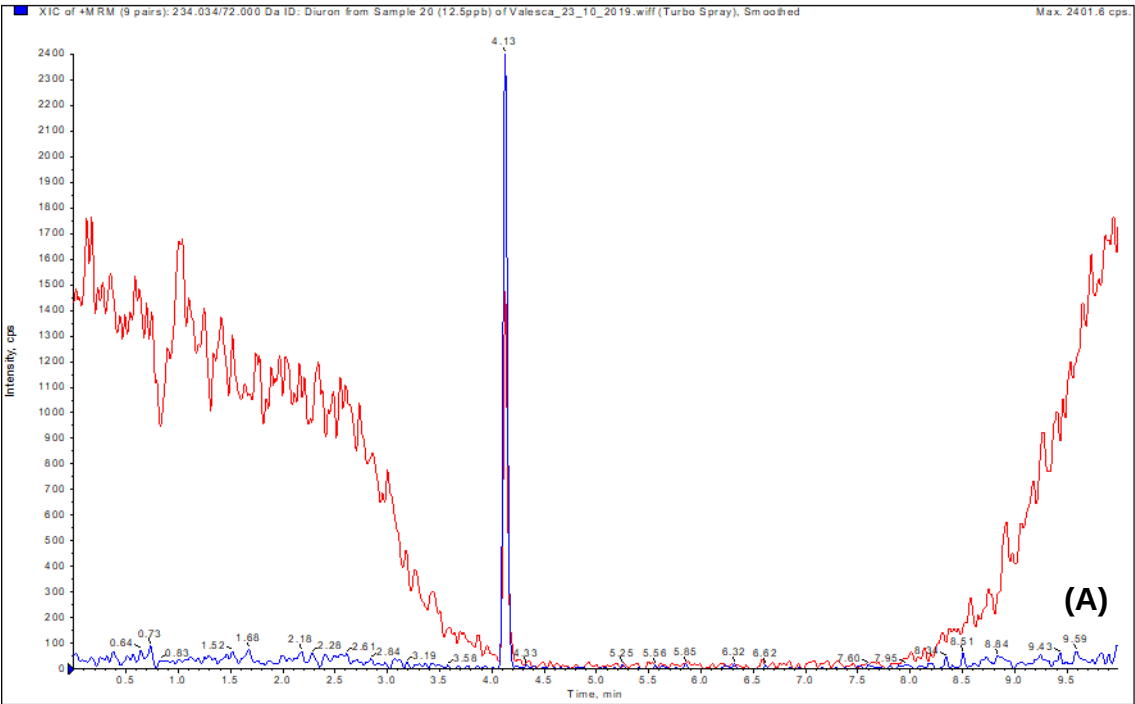


Figura 7 – Cromatograma do herbicida diuron (12,5 µg L⁻¹) (A) e seu metabólito [3,4-DCA (12,5 µg L⁻¹) (B)]



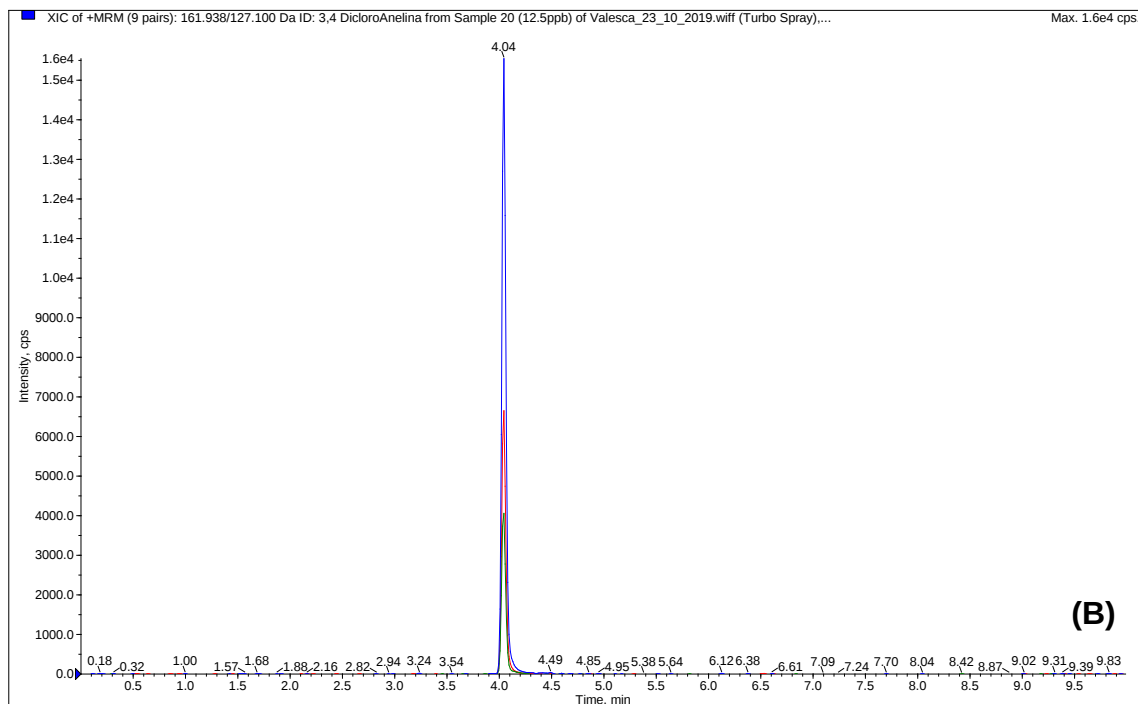
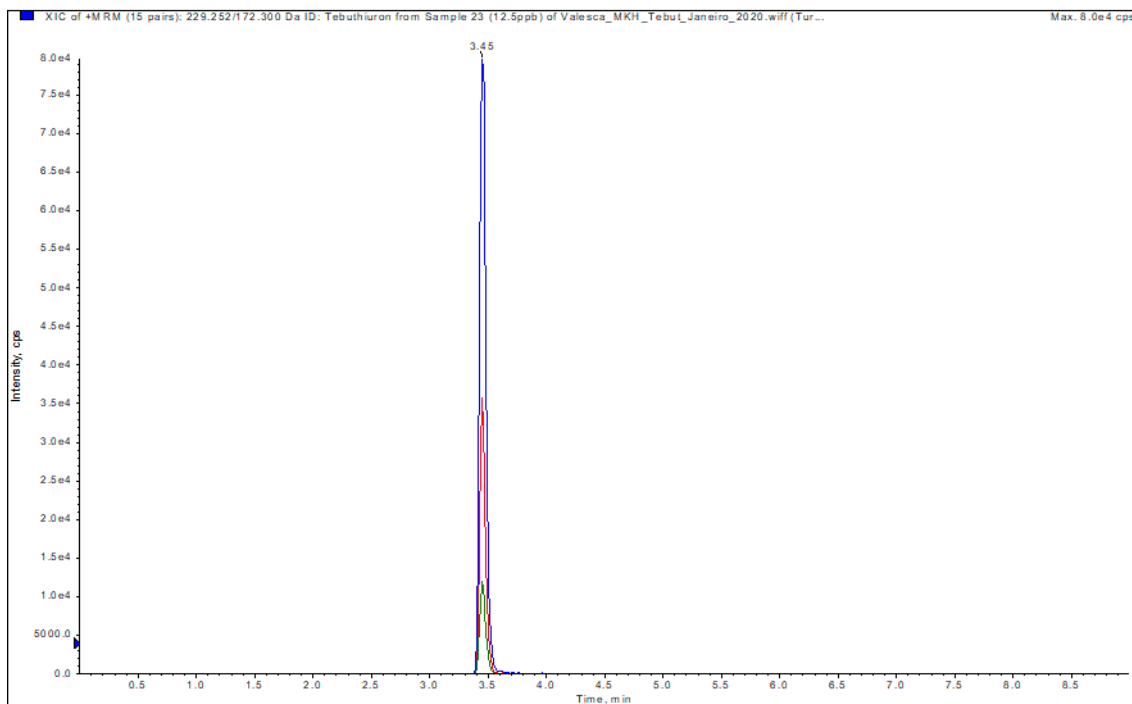


Figura 8 – Cromatograma do herbicida tebuthiuron (12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$)



3.2 Avaliação da taxa de transporte de elétrons e fitointoxicação

Após a aplicação dos tratamentos, a taxa de transporte de elétrons (ETR) foi monitorada 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 216, 264, 312 e 360 horas após a

aplicação (HAA), por fluorescência da clorofila *a*, em duas folhas de cada planta, totalizando oito repetições por tratamento. As leituras foram realizadas nas duas primeiras folhas completamente expandidas abaixo do ápice das plantas, sendo uma leitura por folha, no ponto mediano do limbo foliar, excluindo a nervura central.

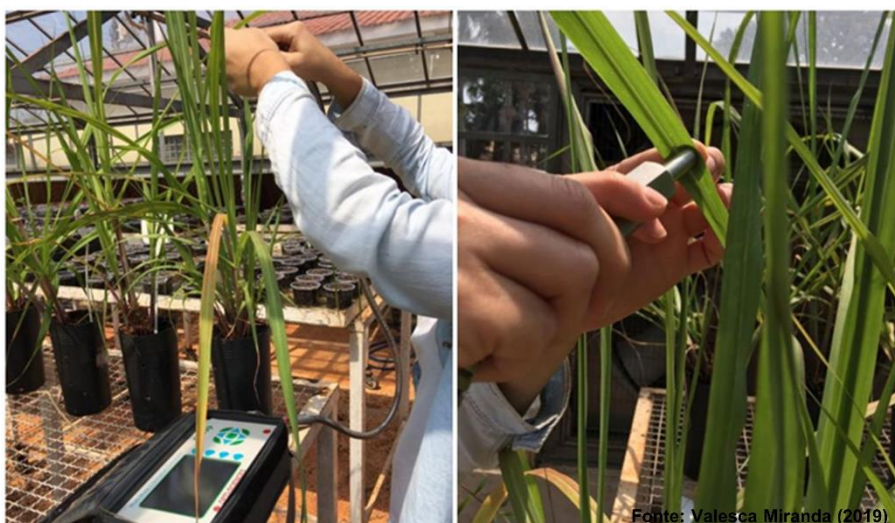
O monitoramento foi realizado com auxílio de um fluorômetro modulado portátil (Multi-Mode Chlorophyll Fluorometer OS5p – Opti Sciences) (Figura 9), seguindo o protocolo Yield para quantificação da fluorescência da clorofila na presença de luz, determinando o rendimento quântico efetivo do FSII (Y), que representa a fase fotoquímica da fotossíntese. Essa medida é usada para calcular a ETR em $\mu\text{Mols de elétrons}$, conforme a equação:

$$ETR (m^{-2} s^{-1}) = (Y) \cdot (PAR) \cdot (0,84) \cdot (0,5)$$

onde Y é produção de quantum do FSII; PAR são as medidas da radiação fotossinteticamente ativa; 0,84 é o coeficiente de absorção médio de folhas de plantas; e 0,5 é a fração de luz absorvida pelo complexo antena do FSII, segundo descrito por Araldi et al. (2011b), Dayan, Trindade e Velini (2009) e Tropaldi et al. (2015).

Em todas as avaliações de ETR, os valores dessa característica foram determinados nas plantas que receberam a aplicação dos herbicidas e naquelas testemunhas, que não receberam aplicação. Para simplificar a análise dos dados e a avaliação dos efeitos dos herbicidas, os resultados foram expressos em porcentagem do valor médio observado nas plantas sem aplicação dos herbicidas.

Figura 9 – Avaliação da ETR das plantas de cana-de-açúcar



Para cálculo da biomassa, após a pesagem do material fresco, as plantas foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C, durante 72 horas para obter massa constante. Seguido a pesagem das amostras secas em balança de precisão (0,0001g), calculou-se a porcentagem de peso seco das plantas de cada cultivar, para posterior correção dos teores de herbicidas e metabólitos em relação a massa inicial e final das plantas nos experimentos. Aos 7 DAA e 14 DAA foram realizadas avaliações de fitointoxicação, através de notas visuais variando de zero (ausência) a 100 (morte das plantas), seguido de registro fotográfico.

3.3 Análise estatística

Os dados referentes às concentrações dos herbicidas e seus metabólitos, externos, internos e o total (obtido pela soma dos teores externos e internos), foram convertidos em $\mu\text{g g}^{-1}$ MS e submetidos à análise de variância, tendo suas médias comparadas pelo teste t, a 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa estatístico SISVAR, versão 5.0, e os gráficos foram elaborados no Sigmaplot (SYSTAT SOFTWARE, versão 12.0, San Jose).

Para determinação da absorção e degradação dos herbicidas, os teores médios das cultivares foram corrigidos em função da massa coletada.

Para a variável ETR, foi calculada o intervalo de confiança (média $\pm$ intervalo de confiança), a partir da fórmula:

$$= \text{média} \pm \frac{(t * \text{desvpad})}{\sqrt{n}}$$

Onde, t é valor de t tabelado com nível de significância de 5%, desvpad é o desvio padrão da amostra, e n é o número de repetições dentro de cada tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amicarbazone

Os resultados obtidos nas análises de variância indicaram haver diferenças significativas para os teores de amicarbazone e seus metabólitos nas plantas entre o primeiro experimento e sua repetição (Tabela 5), sendo então realizadas análises para cada experimento separadamente.

Na tabela 5, o resumo das análises de variância para ambos os experimentos demonstra haver diferenças significativas entre cultivares e os períodos de avaliação para os teores externo e total, além de interação entre os fatores analisados para estes teores de amicarbazone encontrados nas plantas. Para o teor interno, diferenças significativas entre cultivares e períodos foram encontradas apenas no primeiro experimento. Em relação aos teores dos metabólitos também foram observadas diferenças, porém no segundo experimento os teores de *des*-amino amicarbazone diferiram apenas em relação aos períodos.

Tabela 5 – Resumo da análise de variância para os teores de amicarbazone, *des*-amino amicarbazone (DA MKH 3586) e N-methyl *des*-amino amicarbazone (N-Me DA MKH 3586) em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, para os experimentos 1 e 2

Teor	Fonte de Variação	Experimento 1			Experimento 2		
		Amicarbazone	DA MKH 3586	N-Me DA MKH 3586	Amicarbazone	DA MKH 3586	N-Me DA MKH 3586
Externo	F Cultivar	8,614*	3,399*	-	8,090*	1,424 ^{ns}	-
	F Período	20,336*	7,943*	-	37,271*	33,944*	-
	F Cultivar * Período	2,452*	0,837 ^{ns}	-	2,800*	0,832 ^{ns}	-
	CV (%)	31,76	38,32	-	34,32	27,33	-
Interno	F Cultivar	11,329*	9,761*	12,556*	1,527 ^{ns}	6,958*	17,883*
	F Período	6,941*	3,969*	40,800*	2,749 ^{ns}	5,430*	16,660*
	F Cultivar * Período	2,199 ^{ns}	1,361 ^{ns}	0,945 ^{ns}	0,655 ^{ns}	2,958*	1,545 ^{ns}
	CV (%)	27,25	32,78	27,90	31,26	29,12	20,04
Total	F Cultivar	9,616*	4,241*	-	7,995*	1,211 ^{ns}	-
	F Período	20,864*	6,803*	-	37,458*	19,208*	-
	F Cultivar * Período	2,724*	1,312 ^{ns}	-	2,837*	0,651 ^{ns}	-
	CV (%)	28,75	25,91	-	32,55	20,87	-

DMS: Diferença mínima significativa; CV: Coeficiente de variação; NS: não significativo a $\leq 0,05$; *Significativo a $p \leq 0,05$.

Os teores de amicarbazone nas plantas apresentaram uma diminuição significativa entre os períodos de avaliação, com redução de 26% e 39% entre as coletas realizadas aos 2 DAA e 7 DAA, e 50% e 54% entre 2 DAA e 15 DAA, no primeiro e no segundo experimento, respectivamente (Tabelas 6 e 7). Esses decréscimos nas concentrações de amicarbazone demonstram a possibilidade de haver degradação do produto nas plantas. Verificou-se baixa entrada do herbicida nas plantas, sendo a maior parte do teor total de amicarbazone quantificado externamente (aproximadamente 90%).

O teor externo corresponde a fração do herbicida que permanece na superfície foliar e, conseqüentemente, não foi absorvido. Esse diferiu entre as cultivares nas avaliações realizadas aos 2 DAA e 7 DAA no primeiro experimento (Tabela 6), com destaque para as cultivares CTC, principalmente a CTC 9002, que apresentaram os maiores teores comparadas às RB. Convencionou-se como internos os teores presentes nas folhas após a lavagem, correspondentes à fração do produto absorvido e/ou que permanece retido nas estruturas foliares (barreiras do apoplasto da planta). Em geral, a absorção do produto ainda ocorreu aos 7 DAA, visto que nas avaliações realizadas nos demais períodos os teores internos foram inferiores (Tabela 6).

Características anato-morfológicas das folhas, como espessura e hidratação da cutícula, presença de ceras epicuticulares, idade da folha e número de estômatos (HESS; FALK, 1990; MONQUERO; HIRATA, 2014; SILVA et al., 2007a), e o Kow do herbicida (MONQUERO; HIRATA, 2014; OLIVEIRA JR; BACARIN, 2011) são determinantes para absorção de herbicidas pelas plantas, bem como na deposição do produto. Tal como observado para os teores externos, a deposição do amicarbazone (demonstrada pela quantificação do teor total) foi superior nas duas cultivares CTC, principalmente na CTC 9002 (Tabela 6). Além disso, nas cultivares RB os teores totais permaneceram estáveis entre os períodos avaliados, enquanto as CTC apresentaram reduções significativas conforme o aumento do intervalo entre aplicação e coleta.

Tabela 6 – Teores externo, interno e total de amicarbazone em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no primeiro experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	319,53 Aa*	214,33 Bab	137,01 Ba
	CTC 9002	349,31 Aa	265,09 Aa	111,84 Ba
	RB97 5201	161,24 Ab	146,39 Ab	110,18 Aa
	RB98 5476	196,91 Ab	136,26 Ab	125,32 Aa
Interno	CTC 9001	11,89 Bb	19,89 Aa	10,66 Bb
	CTC 9002	27,14 Aa	24,71 ABa	20,11 Ba
	RB97 5201	12,81 Bb	20,65 Aa	19,95 Aa
	RB98 5476	11,04 Bb	19,68 Aa	12,06 Bb
Total	CTC 9001	331,42 Aa	233,92 Bab	147,97 Ca
	CTC 9002	376,45 Aa	289,81 Ba	131,95 Ca
	RB97 5201	174,05 Ab	167,04 Ab	130,13 Aa
	RB98 5476	207,94 Ab	155,94 Ab	137,38 Aa

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

No segundo experimento, os teores de amicarbazone diferiram entre as cultivares estudadas apenas na avaliação realizada aos 2 DAA, sendo a CTC 9001 àquela que apresentou teores externos e totais superiores às cultivares RB (Tabela 7). Apesar da maior deposição do produto nessa cultivar, seus teores internos não diferiram dos quantificados nas demais. Houve redução dos teores externos e totais nas avaliações realizadas após 2 DAA, enquanto os teores internos não variaram entre os períodos (Tabela 7).

Tabela 7 – Teores externo, interno e total de amicarbazone em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no segundo experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	437,02 Aa*	226,89 Ba	137,86 Ba
	CTC 9002	394,47 Aa	147,08 Ba	124,46 Ba
	RB97 5201	294,49 Ab	156,25 Ba	126,88 Ba
	RB98 5476	166,09 Ac	135,26 Aa	90,73 Aa
Interno	CTC 9001	16,25 Aab	12,02 Aa	11,39 Aa
	CTC 9002	17,98 Aa	14,81 Aa	13,86 Aa
	RB97 5201	18,82 Aa	13,56 Aa	13,74 Aa
	RB98 5476	11,58 Ab	14,19 Aa	11,38 Aa
Total	CTC 9001	453,27 Aa	238,92 Ba	149,25 Ba
	CTC 9002	412,45 Aab	161,89 Ba	138,33 Ba
	RB97 5201	313,32 Ab	169,82 Ba	140,62 Ba
	RB98 5476	177,67 Ac	149,45 Aa	102,12 Aa

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

A resposta diferencial encontrada entre cultivares de cana-de-açúcar pode ser parcialmente atribuída às diferenças genéticas e fisiológicas específicas das mesmas, que podem determinar a tolerância diferencial entre os híbridos a herbicidas (SOUZA et al., 2009; TORRES et al., 2012), como observado nas cultivares estudadas após a aplicação do amicarbazone. Ademais, a sensibilidade diferencial de plantas à herbicidas também está diretamente relacionada a resposta das espécies mediante os mecanismos que explicam a seletividade e/ou metabolismo (ZERA et al., 2011). A capacidade das plantas de desintoxicar-se rapidamente, através de mecanismos que inativam a molécula e/ou minimizam o acúmulo do ativo absorvido no seu sítio de ação, estão associadas a formação de metabólitos que, geralmente, possuem menor mobilidade dentro da planta em relação ao herbicida parental (COLE, 1994), a depender da molécula.

Para avaliar a capacidade de degradação do amicarbazone pelas cultivares de cana-de-açúcar foram analisados os teores de *des-amino* amicarbazone (DA MKH 3586) e N-methyl *des-amino* amicarbazone (N-Me DA MKH 3586) nas plantas. Esses metabólitos estão associados à principal via metabólica do herbicida em plantas, que envolve a desaminação do grupo amino triazol da molécula, resultando na formação do DA MKH 3586 que, por sua vez, é degradado em N-Me DA MKH 3586 (produto menos polar e persistente) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005).

Entre os metabólitos do amicarbazone, o N-Me DA MKH 3586 foi encontrado apenas internamente às plantas, enquanto os teores DA MKH 3586 foram quantificados na superfície das folhas e no interior das plantas. A capacidade de conversão de amicarbazone em DA MKH 3586, pelas plantas das cultivares de cana-de-açúcar estudadas, foi semelhante em todos os períodos do primeiro experimento (Tabela 8). Em geral, os teores totais de DA MKH 3586 nas cultivares CTC não diferiram entre as épocas de avaliação, enquanto nas RB verificaram-se aumento dos teores nas coletas realizadas aos 7 DAA e 15 DAA.

No segundo experimento, de maneira geral, não foram observadas diferenças significativas nos teores de DA MKH 3586 entre as cultivares aos 15 DAA, sendo também nesse período quantificados as maiores concentrações do metabólito (Tabela 9). O aumento dos teores totais de DA MKH 3586 nas plantas, conforme o maior intervalo entre aplicação do herbicida e as coletas, foi acompanhado pelo decréscimo nos teores de amicarbazone, como verificado nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 8 – Teores externo, interno e total de DA MKH 3586 em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida amicarbazone, no primeiro experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	1,60 Aa*	1,85 Aa	2,07 Aa
	CTC 9002	0,75 Bb	1,40 ABab	1,61 Aa
	RB97 5201	0,62 Bb	0,97 Bb	1,97 Aa
	RB98 5476	1,22 Aab	1,46 Aab	1,64 Aa
Interno	CTC 9001	1,14 ABb	1,48 Aab	0,86 Bb
	CTC 9002	1,94 Aa	2,04 Aa	1,65 Aa
	RB97 5201	0,78 Ab	1,05 Ab	1,17 Aab
	RB98 5476	0,76 Bb	1,65 Aab	1,19 ABab
Total	CTC 9001	2,75 Aa	3,33 Aa	2,94 Aa
	CTC 9002	2,70 Aa	3,45 Aa	3,27 Aa
	RB97 5201	1,41 Bb	2,03 Bb	3,15 Aa
	RB98 5476	1,98 Bab	3,11 Aa	2,83 ABa

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Tabela 9 – Teores externo, interno e total de DA MKH 3586 em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida amicarbazone, no segundo experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	1,01 Ca*	1,75 Ba	2,47 Aa
	CTC 9002	0,87 Ba	1,03 Bb	2,28 Aa
	RB97 5201	1,19 Ba	1,51 Bab	2,36 Aa
	RB98 5476	1,32 Ba	1,26 Bab	2,16 Aa
Interno	CTC 9001	1,67 Ab*	0,88 Bb	1,30 ABa
	CTC 9002	2,51 Aa	1,54 Ba	1,61 Ba
	RB97 5201	1,34 Abc	1,09 Aab	1,42 Aa
	RB98 5476	0,93 Bc	1,08 ABab	1,63 Aa
Total	CTC 9001	2,68 Bab	2,62 Ba	3,78 Aa
	CTC 9002	3,39 ABa	2,58 Ba	3,89 Aa
	RB97 5201	2,53 Bab	2,60 Ba	3,79 Aa
	RB98 5476	2,26 Bb	2,34 Ba	3,80 Aa

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Para o N-Me DA MKH 3586, os maiores teores do metabólito foram encontrados aos 7 DAA e 15 DAA, indicando que a maior permanência do produto nas plantas favorece a sua metabolização em N-Me DA MKH 3586. Ao comparar as cultivares estudadas, a CTC 9002 destacou-se devido à maior capacidade de conversão de amicarbazone em N-Me DA MKH 3586 em relação às cultivares RB, demonstrando assim uma maior atividade metabólica (Tabela 10).

Tabela 10 – Teor interno de N-Me DA MKH 3586 em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida amicarbazone

Experimento	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
1	CTC 9001	3,07 Bab*	7,07 Aa	3,90 Bb
	CTC 9002	3,84 Ca	8,36 Aa	6,13 Ba
	RB97 5201	1,18 Bc	4,81 Ab	4,06 Ab
	RB98 5476	1,53 Bbc	5,12 Ab	4,01 Ab
2	CTC 9001	4,31 ABa	5,40 Aab	3,95 Bb
	CTC 9002	4,72 Ba	6,54 Aa	6,03 Aa
	RB97 5201	2,91 Bb	5,27 Ab	4,27 Ab
	RB98 5476	1,84 Bb	3,72 Ac	3,89 Ab

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Utilizando-se os resultados obtidos para os teores de amicarbazone e seus metabólitos nas quatro cultivares, foi possível determinar a porcentagem de absorção e degradação em cada período avaliado. Sendo o crescimento um fator de dissipação de herbicidas de igual importância à degradação nas plantas, optou-se por corrigir os teores em função da massa coletada.

Para ambos os experimentos foram observadas porcentagens médias de absorção de amicarbazone de 5,2%; 8,2% e 9,7% aos 2 DAA, 7 DAA e 15 DAA, respectivamente, evidenciando a maior permanência do produto externamente às plantas, entre 93,2% e 85,1% (Figura 10 A e C). O N-Me DA 3586 foi o principal produto de degradação do amicarbazone nas cultivares de cana-de-açúcar, com porcentagens que variaram de 1,0% a 3,0% entre os períodos de 2 DAA e 15 DAA (Figura 10 B e D). Em relação ao DA MKH 3586, os teores externos e internos quantificados nas plantas foram semelhantes, alcançando porcentagens médias de 1,5% e 1,0% aos 15 DAA (Figura 10 B e D).

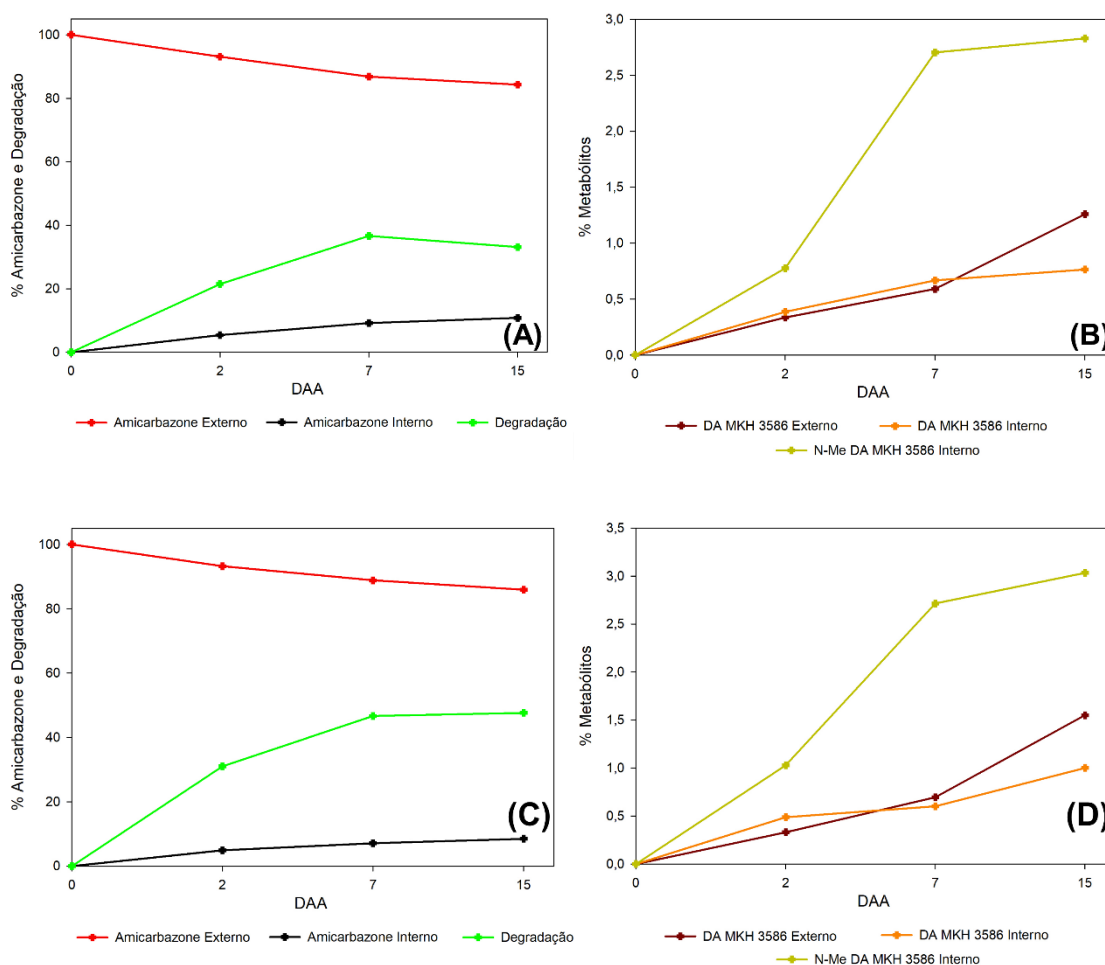
A porcentagem de degradação do amicarbazone, calculada a partir da razão entre a soma dos teores internos dos metabólitos e a concentração interna do herbicida, foi crescente com o aumento dos períodos de coleta (Figura 10 A e C). No primeiro experimento as porcentagens encontradas foram de 21,5%; 36,6% e

33,1% aos 2 DAA, 7 DAA e 15 DAA, respectivamente; já no segundo experimento as porcentagens foram 31,0%; 46,7% e 47,6%.

O metabolismo diferencial de espécies à herbicidas têm sido relatado como o principal mecanismo de seletividade de herbicidas (NANDULA et al., 2019). Assim, a quantificação dos metabólitos formados nas cultivares permite a detecção da resposta intraespecífica das plantas, a qual depende do desenvolvimento da cultura ao longo do tempo e da taxa de degradação da molécula (BECHINI et al., 2006; FANTKE; JURASKE, 2013; THOMAS; MINEAU; JURASKE, 2011), sendo a porcentagem de degradação do amicarbazone uma importante medida na classificação da sensibilidade das cultivares de cana-de-açúcar a esse herbicida.

Figura 10 – Porcentagens de degradação e de teores externo e interno do herbicida amicarbazone e seus metabólitos (DA MKH 3586 e N-Me DA MKH 3586) para as plantas de cana-de-açúcar (média das quatro cultivares).

Experimento 1 (A e B) e Experimento 2 (C e D)



A sensibilidade diferencial de plantas à herbicidas inibidores do FSII pode ser determinada por métodos destrutivos, pela quantificação dos teores da molécula e seus metabólitos. Entretanto, o monitoramento da fluorescência da clorofila *a* também pode ser usado, sendo uma técnica rápida, não destrutiva e altamente sensível (BARBAGALLO et al., 2003). A partir da avaliação desse parâmetro com o uso de um fluorômetro portátil, foi verificada uma redução acentuada na ETR entre 1 a 48 HAA (em relação às respectivas testemunhas), em ambos os experimentos, nas cultivares de cana-de-açúcar avaliadas (Figura 11 A e B). Nesse período, a inibição da taxa de transporte de elétrons foi superior à 70% no primeiro experimento, alcançando no segundo reduções próximas à 90% (Figura 11 A e B).

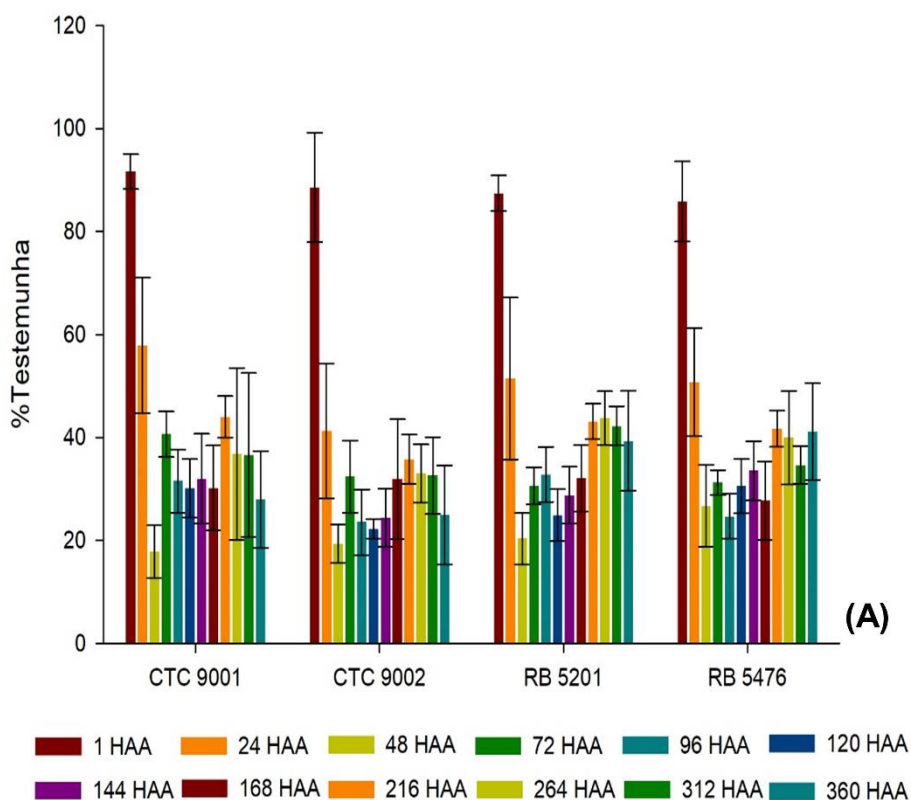
O decréscimo da ETR após a aplicação de amicarbazone também foi verificado por Araldi et al. (2011b) pela fluorescência da clorofila *a*. Para *Ipomoea grandifolia*, a inibição da ETR foi crescente nos primeiros dois dias após a aplicação, sendo reduzido para 87% do valor de ETR inicial da planta sem herbicida, para a folha adulta, às 48 HAA. Simões et al. (2016) também observaram um efeito mais intenso e rápido na redução da ETR após a aplicação do amicarbazone, em comparação com outros herbicidas inibidores do FSII.

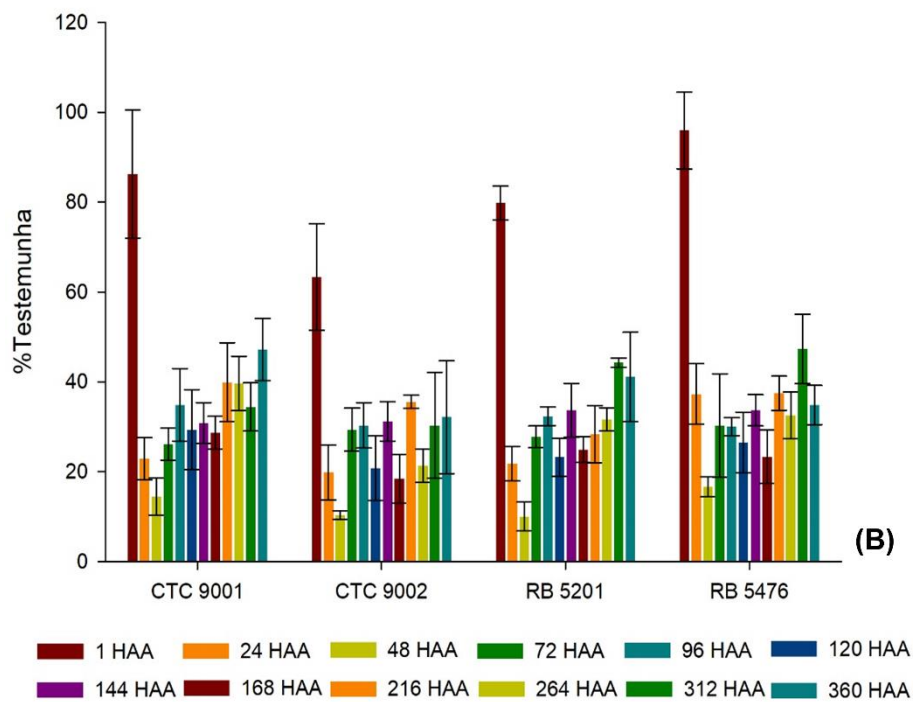
As menores porcentagens encontradas no segundo experimento podem ser justificadas pelo maior período de exposição à luz, uma vez que a aplicação dos herbicidas foi realizada entre 9 e 11 horas da manhã; enquanto no primeiro ensaio os tratamentos foram aplicados entre 14 e 15 horas. Os valores mínimos de ETR sob condições de luz solar intensa também podem estar diretamente relacionados ao desequilíbrio no ciclo de dano e reparo da proteína D1, por acentuar ainda mais sua taxa de foto-dano, excedendo sua capacidade restauração, o que resulta no acúmulo de proteínas D1 inativas e no decréscimo do rendimento fotossintético (ADIR; SHOCHATK; OHAD, 1990; BAILEY et al., 2002). Com efeito, ocorrem reduções no transporte de elétrons entre as quinonas e na cinética da fluorescência da clorofila, o que pode ser verificado pelas menores porcentagens da ETR das plantas após aplicação de herbicidas, em comparação às suas testemunhas.

As avaliações realizadas no período compreendido entre 72 HAA e 360 HAA deixam claro a acentuada inibição da ETR, com porcentagens de 60% e 50% no primeiro e no segundo experimento, respectivamente (Figura 11 A e B), apesar da ausência de sintomas visuais (Figura 12), sendo essa uma das vantagens na

utilização dessa técnica. Araldi et al. (2001b) também observaram que a recuperação da taxa fotossintética das plantas de *I. grandifolia* nos períodos seguintes à 48 HAA até a última avaliação (350 HAA) praticamente não ocorreu. Em média, a ETR foi 70% menor que a testemunha entre 72 e 168 HAA, e 65% inferior as mesmas para as avaliações realizadas entre 216 e 360 HAA (Figura 11 A e B).

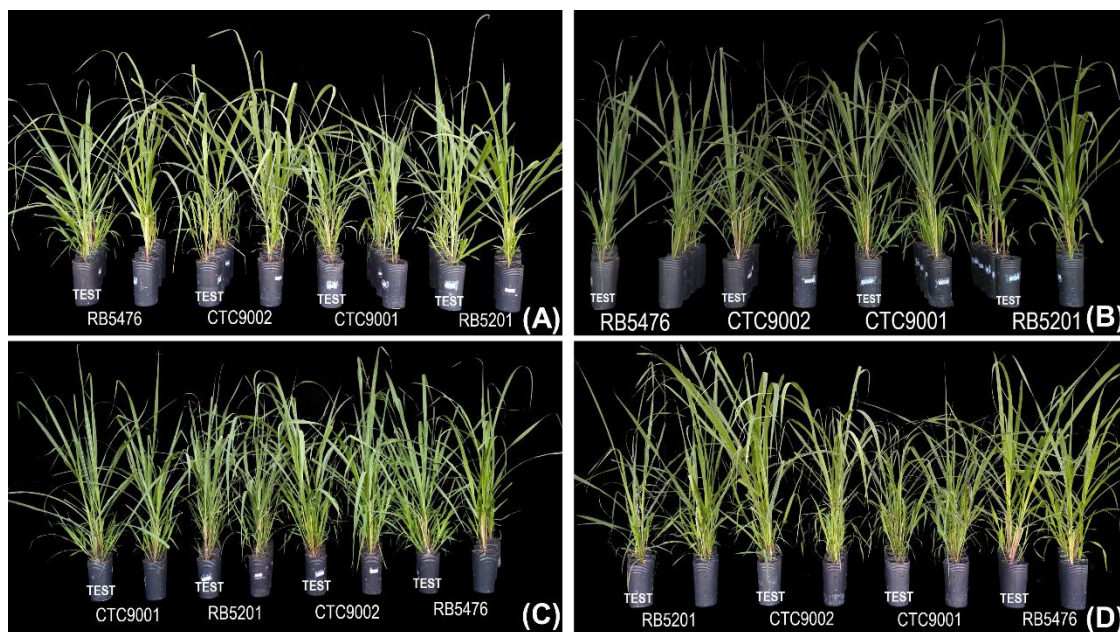
Figura 11 – Porcentagem de ETR (em relação as testemunhas) das cultivares CTC 9001, CTC 9002, RB97 5201 e RB98 5476 horas após a aplicação (HAA) do herbicida amicarbazone. Experimento 1 (A) e experimento 2 (B)





A ausência de danos visuais após a aplicação do amicarbazone, como observados em todas as cultivares estudadas (Figura 12), pode estar associada a velocidade de metabolização do herbicida na cana-de-açúcar, sendo essa diretamente proporcional a tolerância das cultivares (ZERA et al., 2011).

Figura 12 – Cultivares de cana-de-açúcar aos 7 e 14 DAA do herbicida amicarbazone e suas respectivas testemunhas (avaliação visual de fitotoxicidade). Experimento 1 (A e C) e 2 (B e D), nos períodos de 7 DAA (A e B) e 14 DAA (C e D)



A intoxicação das plantas após a aplicação dos inibidores do FSII, sendo essa oculta ou visível, é expressa mediante ao bloqueio do transporte de elétrons. Essa inibição interrompe as conversões fotoquímicas dos componentes oxidantes e redutores (que são usados nas reações catalisadas por enzimas na fase bioquímica da fotossíntese) e a perda de energia excedente por calor, fluorescência e fosforescência (BLACK JR, 1985; HESS, 2000).

Em condição de acentuada luminosidade, a formação de espécies reativas de oxigênio, radicais livres e lipídicos é maior, intensificando a peroxidação das membranas celulares e o extravasamento do conteúdo citoplasmático (SILVA et al., 2007a). Essa sequência de reações interrompe a funcionalidade das células, o que pode inibir a absorção de mais ativo na planta.

Assim, a diferença no tempo de luminosidade entre os experimentos (com maior período de exposição à luz para o experimento 2 em relação ao 1), pode justificar a absorção mais rápida do segundo experimento, saturando os nichos de ligação da proteína D1 com uma menor concentração do herbicida, sendo verificado pelos menores teores de amicarbazone interno e a redução superior da ETR aos 2 DAA (Tabela 7, Figura 11 B). Contudo, independente do tempo de

exposição a luz, a porcentagem de amicarbazone absorvido foi inferior as concentrações do herbicida na superfície da planta para todas cultivares, períodos e experimentos (Tabelas 6 e 7, Figura 10 A e B), e houve uma baixa recuperação do transporte de elétrons (Figura 11 A e B), confirmando a inibição da absorção do ativo mais rapidamente e a maior fitotoxicidade da molécula às plantas.

4.2 Diuron

As diferenças encontradas nos resultados das análises de variância do primeiro e segundo experimento, para os teores de diuron e seu metabólito, justificaram a análise de cada ensaio separadamente. Para esse herbicida, a interação dos fatores foi significativa para todos os teores no primeiro experimento, enquanto no experimento 2, houve significância da interação apenas para o diuron externo (Tabela 11). Diferenças foram encontradas em todos os teores de 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) no experimento 1, com interação significativa para o teor externo do metabólito, enquanto na duplicata, foi verificada diferença apenas para fator período (Tabela 11).

Tabela 11 – Resumo da análise de variância para os teores de diuron e 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, para os experimentos 1 e 2

Teor	Fonte de Variação	Experimento 1		Experimento 2	
		Diuron	3,4-DCA	Diuron	3,4-DCA
Externo	F Cultivar	6,049*	4,752*	2,918*	1,149 ^{ns}
	F Período	69,595*	6,122*	51,024*	3,784*
	F Cultivar * Período	3,847*	2,409*	2,706*	1,166 ^{ns}
	CV (%)	18,93	27,39	29,48	50,67
Interno	F Cultivar	16,956*	4,282*	7,915*	2,740 ^{ns}
	F Período	21,610*	19,827*	7,336*	23,081*
	F Cultivar * Período	2,732*	2,269 ^{ns}	0,701 ^{ns}	0,250 ^{ns}
	CV (%)	16,91	20,94	23,83	18,05
Total	F Cultivar	17,711*	4,545*	3,686*	2,814 ^{ns}
	F Período	63,826*	20,474*	31,639*	22,983*
	F Cultivar * Período	3,702*	2,338 ^{ns}	1,565 ^{ns}	0,274 ^{ns}
	CV (%)	13,89	20,45	22,87	18,15

DMS: Diferença mínima significativa; CV: Coeficiente de variação; NS: não significativo a $p \leq 0,05$;

*Significativo a $p \leq 0,05$.

A maior fração do diuron total foi quantificado internamente às plantas, atingindo porcentagens superiores a 65% aos 15 DAA. Em geral, as cultivares CTC apresentaram maior absorção inicial do herbicida, com teores superiores aos detectados nas cultivares RB. Todavia, em ambos os experimentos, não houve um padrão de comportamento entre as cultivares nos períodos seguintes, o que dificulta apontar qual delas tem maior degradação do herbicida (Tabelas 12 e 13).

No experimento 1, os maiores teores externos de diuron foram encontrados no primeiro período de coleta, com valores superiores na CTC 9001. Aos 7 DAA, apenas a CTC 9002 manteve suas concentrações constantes em relação ao primeiro período, com os maiores teores de diuron na superfície da folha; já na última avaliação (15 DAA), as cultivares não diferiram quanto ao teor externo (Tabela 12). Para o diuron interno, somente a RB97 5201 não apresentou redução dos teores com o aumento do tempo entre aplicação e coleta do material vegetal (Tabela 12).

Os teores de diuron total variaram entre os períodos analisados, com decréscimo entre 49% e 72% em relação ao total quantificado entre 2 DAA e 15 DAA, sendo as maiores concentrações totais do herbicida encontradas nas cultivares CTC na primeira avaliação (2 DAA) (Tabela 12). Tal como observado para o diuron externo aos 2 DAA, a RB97 5201 apresentou a menor deposição total do herbicida em comparação as demais cultivares (Tabela 12).

Liu, Shimabukuro e Nalewaja (1978) e Osgood, Romanowski e Hilton (1972) encontraram teores superiores de diuron na parte aérea de plantas de cultivares de cana-de-açúcar consideradas sensíveis, em comparação àquelas mais tolerantes. As maiores concentrações de diuron nas cultivares mais sensíveis foram atribuídas à menor capacidade de metabolização do herbicida, enquanto naquelas tolerantes os autores detectaram a formação de compostos relacionados a via metabólica do diuron.

Tabela 12 – Teores externo, interno e total de diuron em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no primeiro experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	273,19 Aa*	141,38 Bb	96,87 Ca
	CTC 9002	213,26 Ab	192,34 Aa	98,38 Ba
	RB97 5201	164,73 Ac	117,90 Bb	93,04 Ba
	RB98 5476	219,37 Ab	148,74 Bb	95,08 Ca
Interno	CTC 9001	303,80 Aa	215,39 Bab	211,87 Ba
	CTC 9002	342,84 Aa	268,49 Ba	212,82 Ca
	RB97 5201	180,94 Ab	188,49 Ab	156,74 Ab
	RB98 5476	234,93 Ab	226,62 Aab	130,98 Bb
Total	CTC 9001	577,01 Aa	356,77 Bb	308,75 Ba
	CTC 9002	556,11 Aa	460,84 Ba	311,21 Ca
	RB97 5201	345,68 Ac	306,39 ABb	249,79 Bab
	RB98 5476	454,30 Ab	375,37 Bb	226,07 Cb

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Diferentemente ao encontrado no primeiro experimento aos 2 DAA, na duplicata a concentração de diuron na superfície da folha foi superior na RB97 5201. Essa cultivar apresentou a maior redução do teor externo entre a primeira e segunda avaliação (Tabela 13). Em relação ao teor interno, no primeiro período as maiores concentrações foram encontradas nas cultivares CTC; enquanto aos 7 DAA, apenas a CTC 9001 apresentou valores superiores às RB. Essa cultivar também foi a única que não manteve constante as concentrações internas do herbicida entre o primeiro e o último período de coleta (Tabela 13).

Aos 2 DAA e 7 DAA, houve uma menor absorção de diuron pela RB97 5201 em relação às plantas das cultivares CTC, apesar da maior concentração do herbicida na superfície das folhas da RB97 5201 aos 2 DAA (Tabela 13). O teor total de diuron foi semelhante entre as cultivares no primeiro e no último período de avaliação, diferindo apenas aos 7 DAA, no qual as concentrações foram superiores na CTC 9001, em comparação as demais (Tabela 13).

Tabela 13 – Teores externo, interno e total de diuron em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no segundo experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	291,51 Ab*	250,26 Aa	103,49 Ba
	CTC 9002	261,30 Ab	173,51 Bab	79,44 Ca
	RB 5201	381,37 Aa	138,55 Bb	118,24 Ba
	RB 5476	256,01 Ab	132,93 Bb	96,04 Ba
Interno	CTC 9001	331,30 Aa	323,22 Aa	224,93 Ba
	CTC 9002	313,68 Aa	253,20 Aab	238,55 Aa
	RB 5201	225,41 Ab	161,78 Ac	174,29 Aa
	RB 5476	270,54 Aab	208,84 Abc	192,39 Aa
Total	CTC 9001	622,82 Aa	573,49 Aa	328,43 Ba
	CTC 9002	574,99 Aa	426,72 Bb	317,99 Ba
	RB 5201	606,79 Aa	300,34 Bb	292,54 Ba
	RB 5476	526,56 Aa	341,78 Bb	288,44 Ba

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Para ambos os experimentos, o teor interno de diuron foi superior ao externo, respondendo, em média, por 59% e 58% do total de diuron depositado sobre as folhas, para os experimentos 1 e 2, respectivamente (Tabelas 12 e 13). Em geral, as cultivares apresentaram maior porcentagem de diuron absorvido (razão entre o teor interno e total do herbicida) em comparação as concentrações externas do herbicida, com exceção da RB97 5201 aos 2 DAA da duplicata (Tabela 13). Essa resposta pode estar associada a menor sensibilidade da cultivar ao diuron, sendo inferior seu teor interno (Tabela 13).

O metabolismo do herbicida diuron nas plantas tem sido relatado como o principal mecanismo de tolerância diferencial das espécies. Após a degradação da molécula, formam-se metabólitos menos fitotóxicos e conjugados polares, por reações de N-desmetilação únicas ou sequenciais (LIU; SHIMABUKURO; NALEWAJA, 1978; ONLEY; YIP; ALDRIDGE, 1968; OSGOOD; ROMANOWSKI;

HILTON, 1972; RYAN et al., 1981; SMITH; SHEETS, 1967). Todavia, pode ocorrer diferença no número e na concentração de metabólitos formados, a depender da espécie (LIU; SHIMABUKURO; NALEWAJA, 1978; SMITH; SHEETS, 1967), sendo a resposta diferencial das plantas ao diuron atribuída a essa diferença (LIU; SHIMABUKURO; NALEWAJA, 1978).

A degradação do herbicida diuron em 3,4-DCA na superfície da planta foi mínima, uma vez que os teores externos desse metabólito nas cultivares de cana-de-açúcar foram inferiores a 1,2 µg por g de massa seca (Tabelas 14 e 15). A conversão de diuron em 3,4-DCA foi maior após a absorção do herbicida pelas plantas, em todas as cultivares e períodos avaliados, sendo o teor interno do metabólito entre 94 e 97% do teor total de 3,4-DCA quantificado (Tabelas 14 e 15).

No experimento 1, os teores de 3,4-DCA foram semelhantes entre todas as cultivares na última avaliação, e aos 2 DAA a concentração interna e externa do metabólito foi inferior na RB97 5201 (Tabela 14). No segundo experimento foram verificadas diferenças entre as cultivares somente para os teores externos aos 7 DAA, e interno e total do metabólito aos 2 DAA, sendo os menores teores encontrados na RB98 5476 (Tabela 15). Em geral, para ambos os experimentos houve uma tendência de decréscimo nas concentrações de 3,4-DCA com o aumento do período de coleta (Tabelas 14 e 15), tal como observado para os teores de diuron (Tabelas 12 e 13).

Tabela 14 – Teores externo, interno e total de 3,4-DCA em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida diuron, no primeiro experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	0,67 Ab*	0,51 ABab	0,45 Ba
	CTC 9002	0,90 Aa	0,66 Ba	0,40 Ca
	RB 5201	0,43 Ac	0,41 Ab	0,43 Aa
	RB 5476	0,56 Abc	0,56 Aab	0,53 Aa
Interno	CTC 9001	28,11 Aa	16,55 Bb	13,43 Ba
	CTC 9002	26,91 Aab	23,50 Aa	16,78 Ba
	RB 5201	17,73 Ac	18,45 Aab	15,05 Aa
	RB 5476	21,31 Abc	18,45 ABab	13,14 Ba
Total	CTC 9001	28,78 Aa	17,07 Bb	13,88 Ba
	CTC 9002	27,81 Aa	24,17 Aa	17,18 Ba
	RB 5201	18,16 Ab	18,87 Aab	15,49 Aa
	RB 5476	21,87 Ab	19,02 ABab	13,68 Ba

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Tabela 15 – Teores externo, interno e total de 3,4-DCA em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida diuron, no segundo experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	0,91 ABa*	1,12 Aa	0,56 Ba
	CTC 9002	1,04 Aa	0,75 ABab	0,37 Ba
	RB 5201	1,00 Aa	0,56 Ab	0,67 Aa
	RB 5476	0,66 Aa	0,51 Ab	0,57 Aa
Interno	CTC 9001	27,51 Aab	21,02 Ba	18,63 Ba
	CTC 9002	28,49 Aa	21,43 Ba	16,93 Ba
	RB 5201	25,05 Aab	20,11 ABa	17,35 Ba
	RB 5476	22,81 Ab	17,54 ABa	15,15 Ba
Total	CTC 9001	28,42 Aab	22,14 Ba	19,19 Ba
	CTC 9002	29,54 Aa	22,18 Ba	17,31 Ba
	RB 5201	26,05 Aab	20,68 ABa	18,02 Ba
	RB 5476	23,47 Ab	18,05 ABa	15,73 Ba

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Na planta, a 3,4-DCA pode formar resíduos ligados a parede celular (em plantas mais tolerantes), ou ser metabolizada por diferentes mecanismos enzimáticos, a depender da espécie (HARVEY et al., 2002; LAO et al., 2003). A concentração desse metabólito nas plantas também é variável, a depender da taxa de degradação do diuron e da resposta diferencial das espécies ao herbicida (RYAN et al., 1981). Desse modo, foi calculado a porcentagem de degradação de diuron para as plantas de cana-de-açúcar estudadas, a partir da média dos teores externos e internos do herbicida, e seu metabólito, de todas as cultivares.

Para determinar a porcentagem de degradação de diuron nas plantas de cana-de-açúcar nos diferentes períodos, os teores quantificados do herbicida foram corrigidos pelo acúmulo médio de matéria seca das cultivares (razão entre teor e matéria seca da planta para o período e cultivar avaliados). Essa correção é necessária, pois o crescimento da planta condiciona a dissipação de herbicidas por

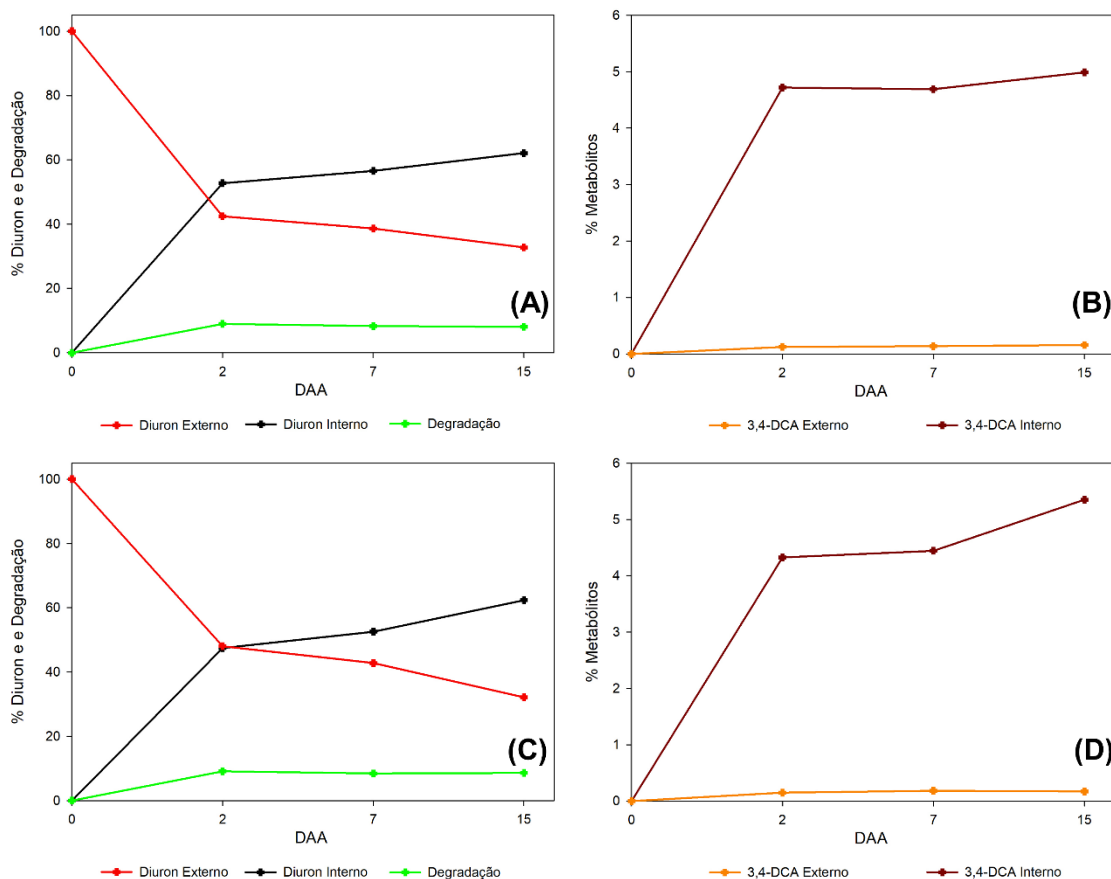
diluição, reduzindo sua concentração por unidade de massa (JACOBSEN; FANTKE; TRAPP, 2015; MILES et al., 1964).

Em ambos os experimentos, a degradação média de diuron nas plantas de cana-de-açúcar manteve-se constante com o aumento do período entre aplicação e coleta do material vegetal, e foi observada uma relação inversa entre o teor externo e interno do herbicida nas plantas (Figura 13 A e C). Também foi verificado um acréscimo na porcentagem de diuron absorvido, resultado esse oposto ao observado por Musumeci et al. (1995), que encontraram uma redução na absorção do diuron com o aumento dos períodos de avaliação.

Para a porcentagem de 3,4-DCA, a capacidade de absorção de diuron pelas plantas foi determinante (Figura 13), sendo crescente quanto maior a porcentagem de herbicida interno à planta, principalmente no segundo experimento (Figura 13 D). Contudo, a porcentagem de degradação do diuron à 3,4-DCA pelas cultivares foi baixa (inferior a 10% em ambos os experimentos) (Figura 13 A e C), o que pode estar relacionado a resposta dos híbridos de cana-de-açúcar pelo predomínio na formação de outros intermediários da via metabólica do diuron, como relatado em alguns estudos (LIU; SHIMABUKURO; NALEWAJA, 1978; MUSUMECI et al., 1995).

Segundo Osgood, Romanowski e Hilton (1972), a formação de diferentes metabólitos resultantes da completa degradação do diuron em plantas de cana-de-açúcar também pode explicar a diferença na sensibilidade entre cultivares, uma vez que o metabolismo é mais completo nas plantas mais tolerantes. Com efeito, a quantificação dos principais intermediários formados no metabolismo do diuron nas plantas e a porcentagem de degradação do herbicida são determinantes na resposta intraespecífica das plantas de cana-de-açúcar quanto a sensibilidade ao diuron.

Figura 13 – Porcentagens de degradação e teores externo e interno do herbicida diuron e seu metabólito (3,4-DCA) para as plantas de cana-de-açúcar (média das quatro cultivares). Experimento 1 (A e B) e Experimento 2 (C e D)



Um método complementar à cromatografia na determinação da sensibilidade de plantas ao diuron, é o monitoramento da ETR por meio da medição da fluorescência da clorofila *a*, permitindo a detecção antecipada de fitointoxicação das plantas (TROPALDI et al., 2015). A análise desse parâmetro fisiológico é altamente sensível, sendo realizada de forma rápida e não destrutiva, indicando a intoxicação das plantas (ARALDI et al., 2011a, b; TROPALDI et al., 2015) mesmo com a ausência de sintomas visuais.

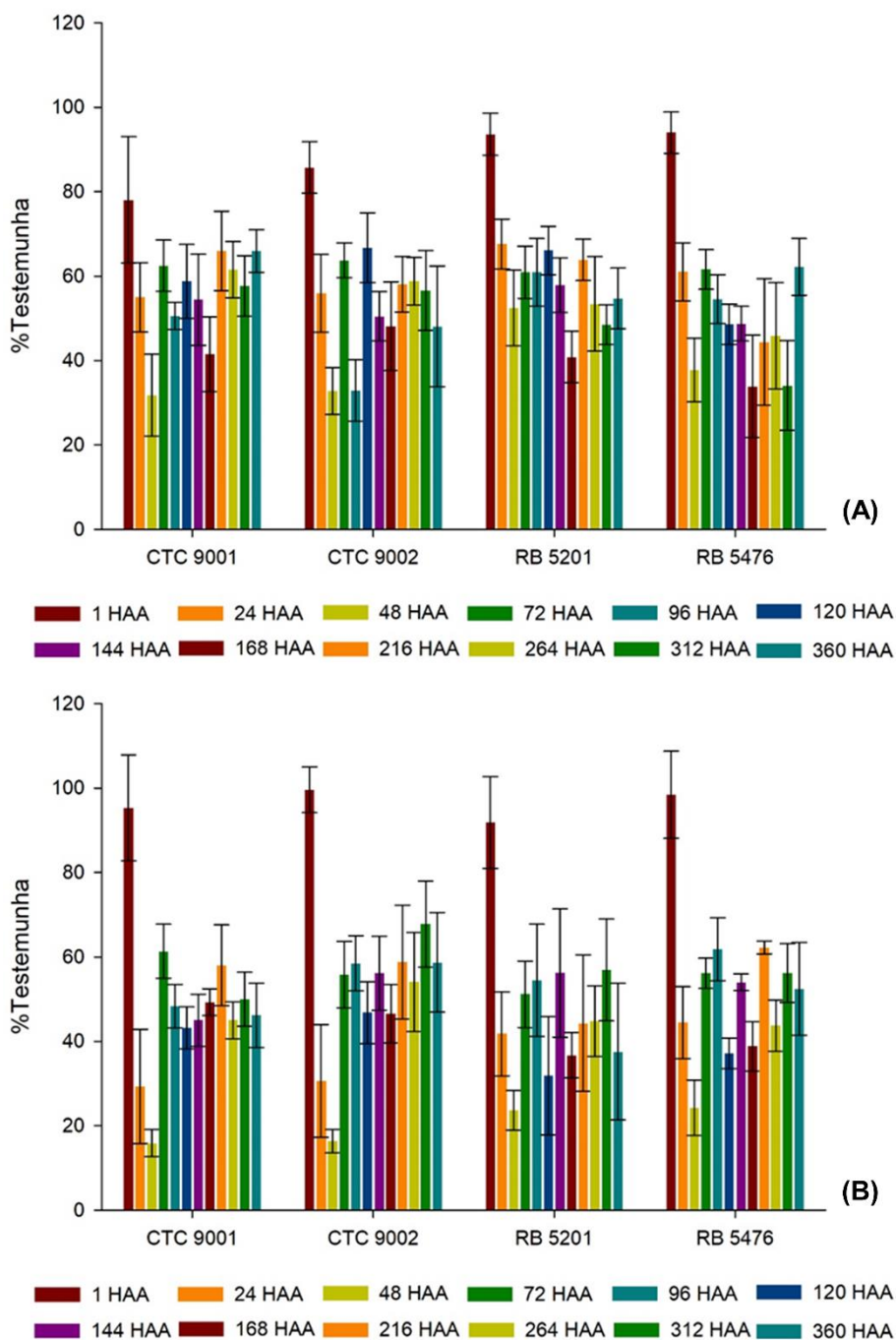
A partir da medição da fluorescência da clorofila *a*, foi observado que a CTC 9001 e CTC 9002 apresentaram maior decréscimo da ETR às 48 HAA, sendo reduzidas para 31,80 e 32,79% no primeiro experimento (Figura 14 A), e 15,87 e 16,36% no experimento 2 (Figura 14 B), respectivamente. Tal comportamento pode ser atribuído aos maiores teores internos de diuron encontrados nas plantas das

cultivares CTC nesse mesmo período (Tabelas 12 e 13), e, portanto, maior absorção do herbicida em comparação às cultivares RB, principalmente à RB97 5201, para a qual foram observadas as menores reduções da ETR e do teor interno (Figura 14, Tabelas 12 e 13).

O comportamento da ETR para cultivares de cana-de-açúcar submetidas à aplicação do herbicida diuron também foi avaliada por Girotto et al. (2012). Esses autores verificaram um decréscimo semelhante da ETR nos períodos iniciais (2, 4, 24 e 48 HAA) em todas as cultivares (RB83 5486, PO8862 e SP803280), sendo menor que 40% às 48 HAA. Entretanto, nos períodos seguintes à 72 HAA, a RB83 5486 apresentou uma maior recuperação do transporte de elétrons em comparação as outras cultivares. Esse resultado corrobora com os encontrados no presente estudo para a redução acentuada da ETR nos três períodos iniciais de monitoramento (1, 24 e 48 HAA) após a aplicação do diuron, e quanto a recuperação diferencial do transporte de elétrons entre as cultivares após os valores mínimos da ETR às 48 HAA (Figura 14 A e B), além da sensibilidade diferencial das plantas de cana-de-açúcar ao diuron.

Nas avaliações realizadas entre 72 e 360 HAA, houve uma lenta recuperação do transporte de elétrons em todas as cultivares, sendo verificada a inibição da ETR entre 30% e 50% em relação às testemunhas, no primeiro e segundo experimento, respectivamente, mesmo após 360 HAA (Figura 14 A e B). Os maiores valores encontradas no primeiro experimento estão relacionadas à menor redução inicial da ETR (no período entre 1 a 48 HAA) e, portanto, uma recuperação mais rápida do transporte de elétrons.

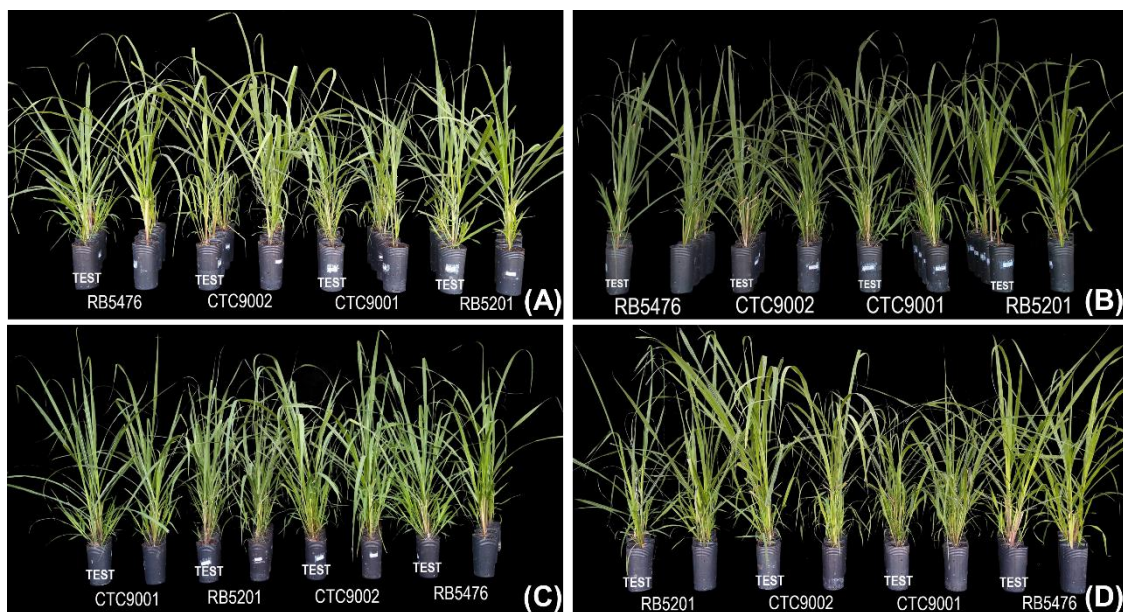
Figura 14 – Porcentagem de ETR (em relação as testemunhas) das cultivares CTC 9001, CTC 9002, RB 5201 e RB 5476 horas após a aplicação (HAA) do herbicida diuron. Experimento 1 (A) e experimento 2 (B)



Apesar do decréscimo da ETR superior a 70% às 48 HAA (exceto para a RB97 5201), a absorção do diuron não foi inibida, sendo verificado um acréscimo na porcentagem do herbicida absorvido quanto maior o período após o tratamento das plantas (Figura 13 A e B). Entretanto, os valores superiores de diuron absorvido

não resultaram na fitointoxicação das cultivares de cana-de-açúcar, sendo ausentes sintomas visuais de intoxicação ao herbicida (Figura 15).

Figura 15 – Cultivares de cana-de-açúcar aos 7 e 14 DAA do herbicida diuron e suas respectivas testemunhas (avaliação visual de fitotoxicidade). Experimento 1 (A e C) e 2 (B e D), nos períodos de 7 DAA (A e B) e 14 DAA (C e D)



4.3 Tebuthiuron

Para o herbicida tebuthiuron foram observadas diferenças entre o experimento e a sua repetição, sendo assim, realizadas análises de variância separadamente. Os teores externos, internos e totais diferiram entre as cultivares e períodos analisados, havendo interação significativa em ambos os experimentos, exceto para o teor interno das cultivares no primeiro experimento (Tabela 16).

Tabela 16 – Resumo das análises de variância para os teores de tebuthiuron em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, para os experimentos 1 e 2

Teor	F	Experimento 1	Experimento 2
Externo	F Cultivar	5,136*	24,117*
	F Período	46,096*	277,407*
	F Cultivar * Período	2,656*	4,695*
	CV (%)	32,86	16,47
Interno	F Cultivar	2,520 ^{ns}	43,247*
	F Período	52,043*	54,541*
	F Cultivar * Período	7,702*	5,102*
	CV (%)	24,40	26,05
Total	F Cultivar	5,179*	24,749*
	F Período	53,546*	252,187*
	F Cultivar * Período	2,851*	4,581*
	CV (%)	29,77	15,27

DMS: Diferença mínima significativa; CV: Coeficiente de variação; NS: não significativo a $p \leq 0,05$;

*Significativo a $p \leq 0,05$.

Foi observada um decréscimo nos teores de tebuthiuron conforme o aumento do intervalo entre aplicação e coleta, indicando uma possível degradação do produto nas plantas, sendo essa redução de 23% a 47% entre 2 DAA e 7 DAA, e cerca de 70% e 71% entre 2 DAA e 15 DAA, no primeiro e no segundo experimento, respectivamente (Tabelas 17 e 18). Em ambos os experimentos os teores externos e totais de tebuthiuron diferiram entre as cultivares estudadas aos 2 DAA e 7 DAA (Tabelas 17 e 18). Além disso, grande parte do teor total do herbicida quantificado corresponde às concentrações que permaneceram externamente às plantas.

No primeiro experimento não foi possível estabelecer um padrão de deposição e absorção do tebuthiuron entre as cultivares nos períodos avaliados, mas pode-se destacar a RB98 5476, que apresentou maior teor interno aos 2 DAA, e externo e total aos 7 DAA (Tabela 17). Além disso, dentre as cultivares estudadas, a CTC 9001 e a RB98 5476 apresentaram reduções mais acentuadas nos teores internos aos 7 DAA e 15 DAA em relação às demais.

Tabela 17 – Teores externo, interno e total de tebuthiuron em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no primeiro experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	323,12 Aab*	188,64 Bb	87,74 Ca
	CTC 9002	227,11 Ac	169,37 ABb	82,79 Ba
	RB 5201	245,59 Abc	171,07 Ab	78,11 Ba
	RB 5476	357,98 Aa	336,61 Aa	55,70 Ba
Interno	CTC 9001	35,38 Ab	25,79 Ba	9,49 Cb
	CTC 9002	31,66 Ab	29,71 Aa	18,42 Ba
	RB 5201	19,65 Bc	28,47 Aa	13,68 Bab
	RB 5476	46,73 Aa	22,38 Ba	8,49 Cb
Total	CTC 9001	358,50 Aa	214,44 Bb	97,24 Ca
	CTC 9002	258,78 Ab	199,09 Ab	101,21 Ba
	RB 5201	265,24 Ab	199,55 Ab	91,80 Ba
	RB 5476	404,72 Aa	358,99 Aa	64,19 Ba

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

No segundo experimento, destaca-se a cultivar CTC 9001 que apresentou o maior teor total de tebuthiuron aos 2 DAA, demonstrando a melhor deposição do herbicida comparada às demais. Apesar disso, não houve maior entrada da molécula na planta, sendo essa superior na cultivar CTC 9002, que apresentou os maiores teores internos em todos os períodos avaliados (Tabela 18). Diferentemente do primeiro experimento, nas cultivares CTC 9002 e RB97 5201 os teores internos de tebuthiuron se mantiveram estáveis até os 7 DAA, havendo redução significativa apenas na última coleta (15 DAA) (Tabela 18).

A quantidade de tebuthiuron interna às plantas está diretamente relacionada a absorção do herbicida pela cana-de-açúcar. Utilizando um modelo matemático para estimar a absorção e o fator de bioconcentração de dez herbicidas pela cana-de-açúcar, Cerdeira et al. (2015) verificaram que o tebuthiuron foi o terceiro herbicida mais absorvido pela cultivar IAC 2480, atrás somente do sulfentrazone e

picloram. No entanto, a estimativa foi baseada na resposta de uma única cultivar, desconsiderando as diferenças genéticas e fisiológicas entre híbridos de cana-de-açúcar, que também podem explicar o efeito diferencial de herbicidas (FERREIRA et al., 2010b; TORRES et al., 2012).

Tabela 18 – Teores externo, interno e total de tebuthiuron em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar, aos 2, 7 e 15 dias após a aplicação em pós-emergência do herbicida, no segundo experimento

Teor ¹	Cultivares	Período (DAA)		
		2	7	15
Externo	CTC 9001	531,98 Aa*	276,34 Ba	130,03 Ca
	CTC 9002	407,16 Ab	228,67 Ba	122,98 Ca
	RB 5201	447,73 Ab	269,93 Ba	108,77 Ca
	RB 5476	311,45 Ac	109,30 Bb	97,72 Ba
Interno	CTC 9001	37,61 Ab	17,80 Bb	15,74 Bab
	CTC 9002	66,21 Aa	56,35 Aa	22,10 Ba
	RB 5201	27,01 Ac	20,91 Ab	9,49 Bb
	RB 5476	34,31 Abc	15,30 Bb	10,81 Bb
Total	CTC 9001	569,60 Aa	294,15 Ba	145,78 Ca
	CTC 9002	473,38 Ab	285,02 Ba	145,09 Ca
	RB 5201	474,73 Ab	290,84 Ba	118,27 Ca
	RB 5476	345,76 Ac	124,60 Bb	108,53 Ba

¹Os teores externo, interno e total foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

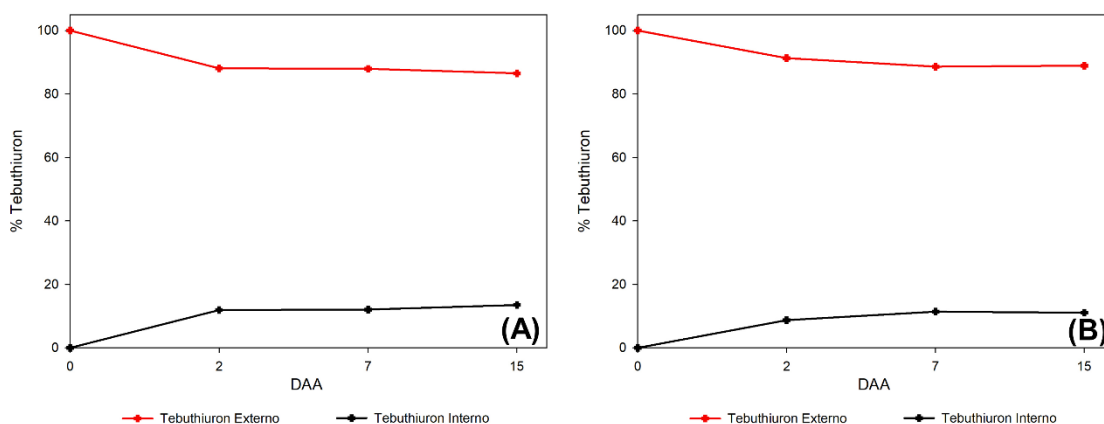
*As médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste t ($p \leq 0,05$).

A entrada do tebuthiuron nas plantas ocorre, principalmente, pelo sistema radicular, com translocação para a parte aérea via xilema, sendo observada baixa absorção foliar dessa molécula. Segundo estudo realizado por Steinert e Stritzke (1977), quando o tebuthiuron foi aplicado na superfície foliar sua absorção e translocação foi limitada em relação à aplicação em pré-emergência, pois, mesmo 24 horas após a aplicação, 91% do total aplicado permaneceu na superfície foliar. Esse herbicida apresenta baixo coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} =$

1,79), característica essa que limita sua capacidade de atravessar a bicamada lipídica das membranas (PPDB, 2020; TRAPP, 2015).

Baur e Bovey (1975) evidenciaram uma maior remoção do tebuthiuron nas folhas de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L.) após lavagem das plantas, sendo insignificante a absorção adicional do herbicida 6 horas após o tratamento. Os autores também observaram que a absorção de tebuthiuron necessária para ocasionar a fitotoxicidade máxima nas plantas ocorreu em 5 minutos. Esses resultados são concordantes aos encontrados para as cultivares de cana-de-açúcar avaliadas em ambos os experimentos, com maior quantificação de tebuthiuron na superfície das folhas (teor externo médio superior a 80%, em todas as épocas), e porcentagem média de absorção inferior a 14% (Figura 16 A e B).

Figura 16 – Porcentagem de teor externo e interno do herbicida tebuthiuron para as plantas de cana-de-açúcar (média das quatro cultivares). Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B)

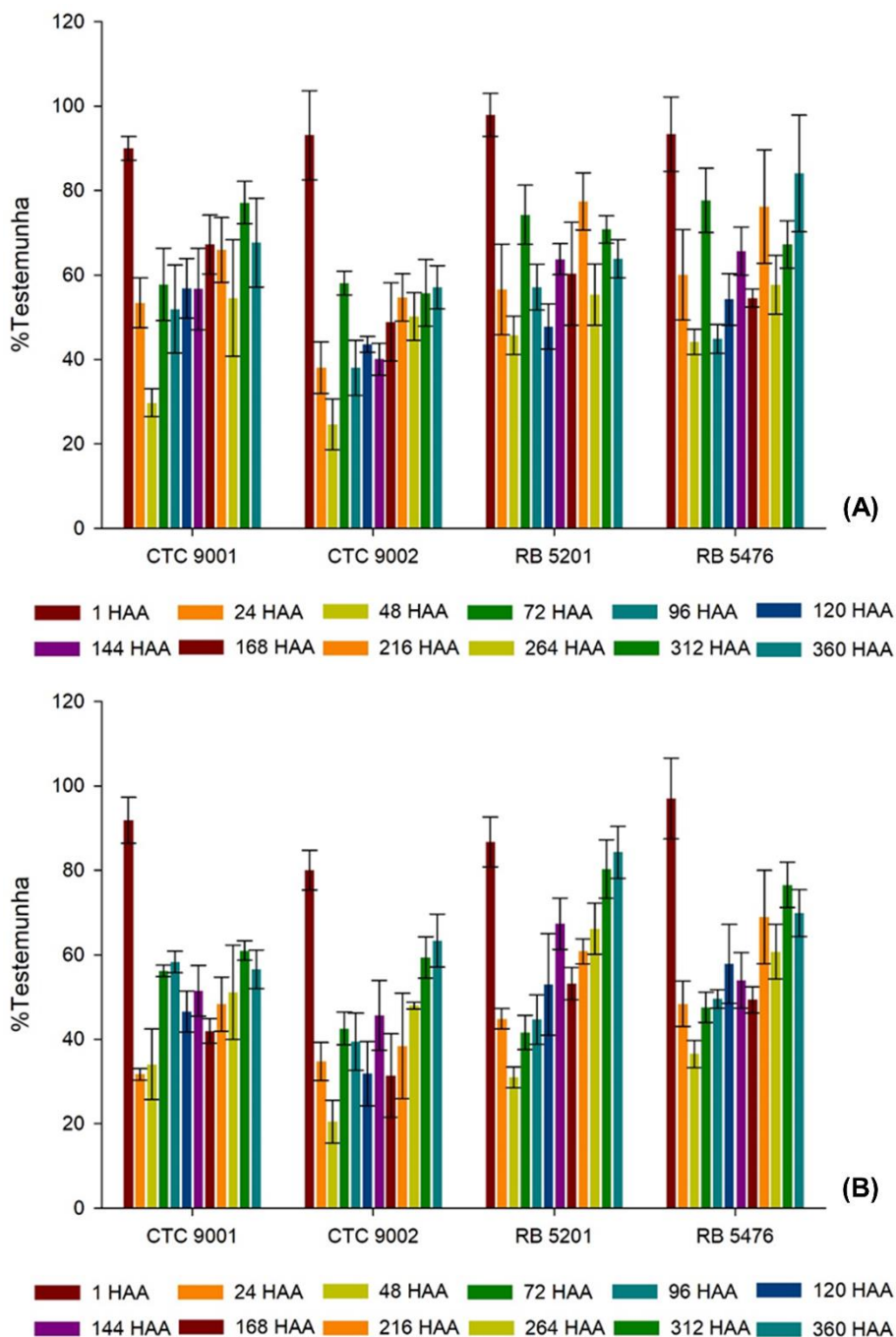


Em adição a avaliação dos teores do herbicida nas plantas, foi realizada a avaliação da eficiência fotossintética das cultivares de cana-de-açúcar. Essa indicou haver um decréscimo significativo da ETR nas quatro cultivares estudadas nas primeiras 48HAA, sendo a CTC 9002 aquela que apresentou, em ambos os experimentos, a maior redução, sendo superior a 80% em relação à testemunha (Figura 17 A e B). Após esse período foi verificada a retomada da atividade fotossintética nas cultivares, sendo observado o aumento gradativo do transporte de elétrons.

O monitoramento da fluorescência da cana-de-açúcar pela detecção da ETR após aplicação do tebuthiuron também foi avaliada por Girotto et al. (2011), sendo verificado uma redução menor que 27% (em relação a testemunha) da eficiência fotossintética da cultivar SP80 3280, após aplicação pré-emergente do herbicida em todos os períodos avaliados (16, 17, 19, 25, e 30 DAA). Simões et al. (2016) também observaram um efeito inibitório não significativo da ETR em plantas de quatro cultivares de cana-de-açúcar submetidas à aplicação do tebuthiuron em pós-emergência, sendo inferior a 60% (em relação as testemunhas) em condição de campo e casa de vegetação. Esses autores não verificaram alterações no comportamento do transporte de elétrons após 5 DAA nas plantas de CTC 4, CTC 9 e CTC 17.

Entre os períodos de 72 a 168 HAA houve um acréscimo médio de 20% da ETR, em relação as porcentagens médias observadas às 48 HAA. A CTC 9002 foi a cultivar com os menores valores de ETR entre 96 e 312 HAA, em ambos os experimentos (Figura 17 A e B). No último período de monitoramento da ETR (360 HAA), as cultivares RB apresentaram maior recuperação do transporte de elétrons. Essa resposta pode ser atribuída a menor inibição do transporte de elétrons nos períodos iniciais após a aplicação do tebuthiuron (Figura 17 A e B).

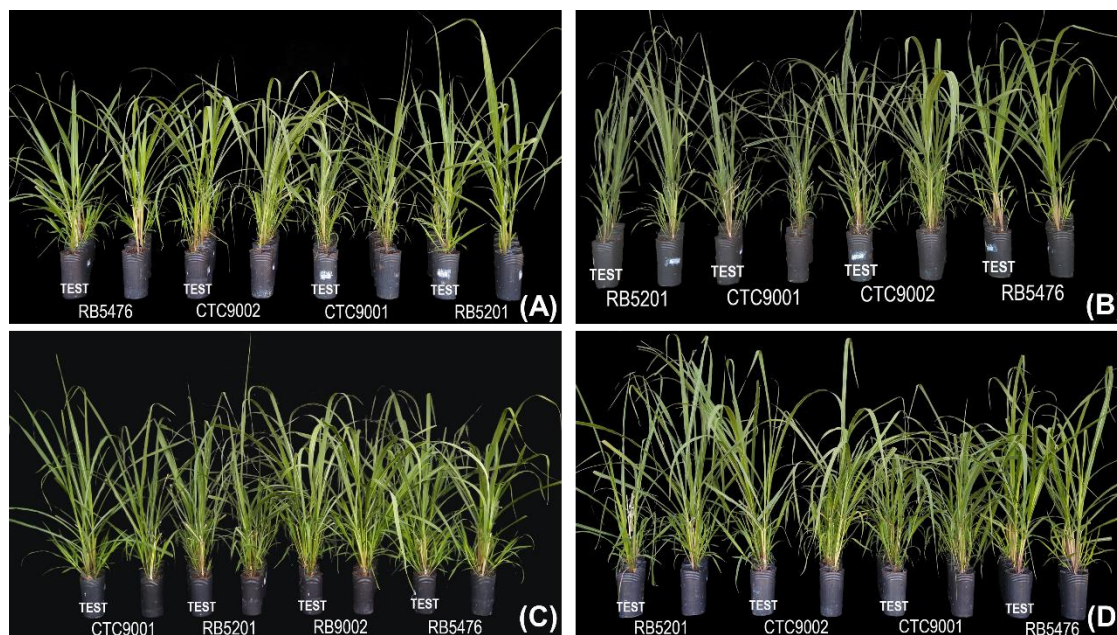
Figura 17 - Porcentagem de ETR (em relação as testemunhas) das cultivares CTC 9001, CTC 9002, RB 5201 e RB 5476 horas após a aplicação (HAA) do herbicida tebuthiuron. Experimento 1 (A) e experimento 2 (B)



Apesar da redução significativa da ETR em todas as cultivares nos períodos iniciais, não foram identificados sintomas de fitointoxicação (Figura 18), o que evidencia o potencial da análise dos parâmetros de fluorescência na detecção dos efeitos dos herbicidas que afetam a fotossíntese, como os inibidores do FSII, e as

diferentes respostas entre espécies (ABBASPOOR; STREIBIG, 2007; GIROTTO et al., 2012).

Figura 18 – Cultivares de cana-de-açúcar aos 7 e 14 DAA do herbicida tebuthiuron e suas respectivas testemunhas (avaliação visual de fitotoxicidade). Experimento 1 (A e C) e 2 (B e D), nos períodos de 7 DAA (A e B) e 14 DAA (C e D)



4.4 Teor de herbicida absorvido em relação a ETR

A análise da Figura 10 indica que o amicarbazone apresentou porcentagens médias de absorção muito baixas nas cultivares estudadas, principalmente em relação ao diuron. Por outro lado, mesmo as pequenas quantidades absorvidas foram suficientes para reduzir rápida e intensamente a ETR. Os dados sugerem que a própria absorção do herbicida foi dificultada ou descontinuada como consequência da redução da atividade fotossintética.

A análise conjunta das Figuras 11 e 13 indica que o diuron reduziu a fotossíntese de modo menos intenso do que o amicarbazone. De modo coerente, analisando as Figuras 12 e 14, verifica-se que os efeitos do diuron sobre a atividade fotossintética foram menos intensos. Os resultados sugerem que o menor efeito do diuron sobre a atividade fotossintética pode ter sido fundamental para as maiores

porcentagens de absorção desse herbicida pelas cultivares de cana-de-açúcar estudadas.

Para o tebuthiuron não foi possível determinar a porcentagem de metabolização pela indisponibilidade de padrões analíticos dos principais metabólitos conhecidos do herbicida. Contudo, também para este herbicida, ficaram evidentes as baixas porcentagens de absorção e as reduções intensas e persistentes da ETR. Possivelmente o comprometimento do processo fotossintético foi determinante da baixa eficiência de absorção desse herbicida, de modo similar ao que foi observado para o amicarbazone.

Sendo a ação dos inibidores do FSII diretamente associada a elevada afinidade entre herbicida e as reações envolvidas no transporte de elétrons (BLACK JR., 1985), a quantidade de ativo absorvido pode limitar que o produto atinja seu sítio de ação apropriado (ZIMBAHL, 2018), principalmente para moléculas que dependem da maior absorção para um bloqueio significativo das conversões fotoquímicas, como o diuron. Esse herbicida foi o único para o qual as plantas apresentaram os maiores decréscimos da ETR com teor absorvido superior a 50% do total depositado aos 2 DAA (Figura 14 A e B; Figura 13 A e B).

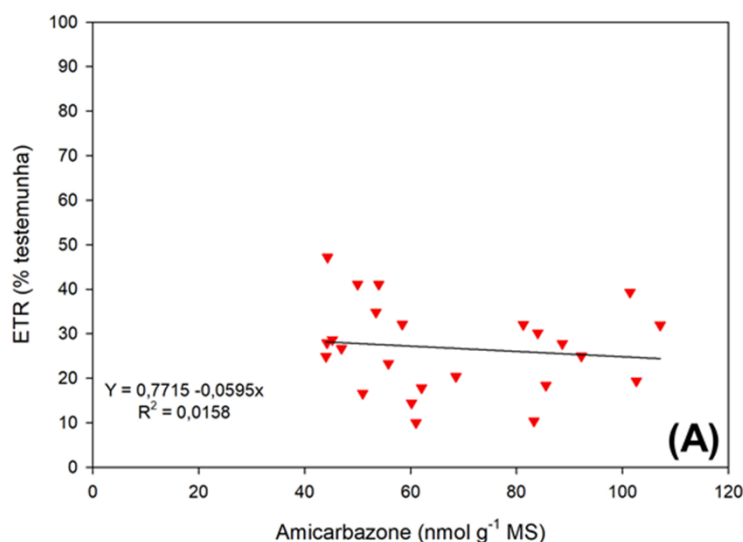
Essa resposta pode ser confirmada a partir do comportamento da ETR em relação as concentrações moleculares médias de herbicida absorvido (razão entre teor interno em $\mu\text{g g}^{-1}$ MS e peso molecular do herbicida), sendo observados valores de ETR inferiores a 50% somente com teores de diuron superiores a 650 nmol g^{-1} MS (Figura 19 B). Contudo, se a molécula apresentar um efeito fitotóxico mais acentuado em menores concentrações, sua absorção pode ser rapidamente interrompida, como verificado após a aplicação do amicarbazone. Para esse herbicida os teores encontrados variaram entre 44 e 107 nmol g^{-1} MS e, independente da concentração, foi verificada uma redução na ETR superior à 50% (Figura 19 A).

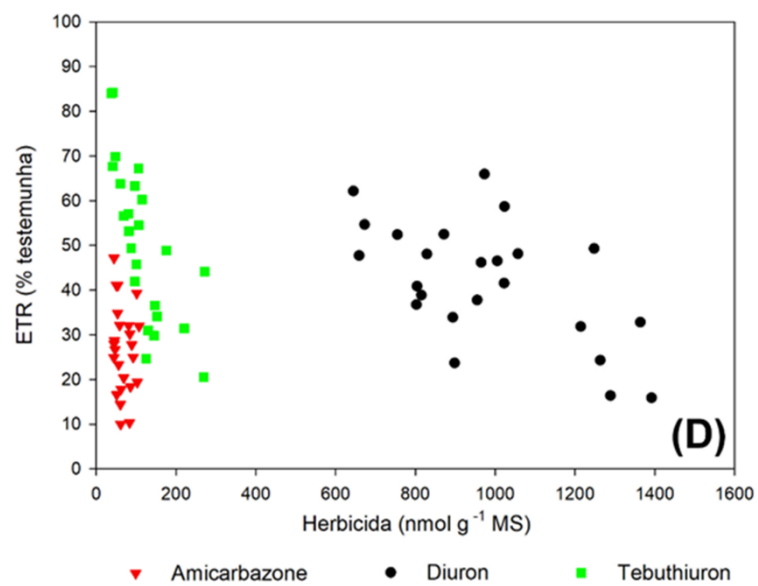
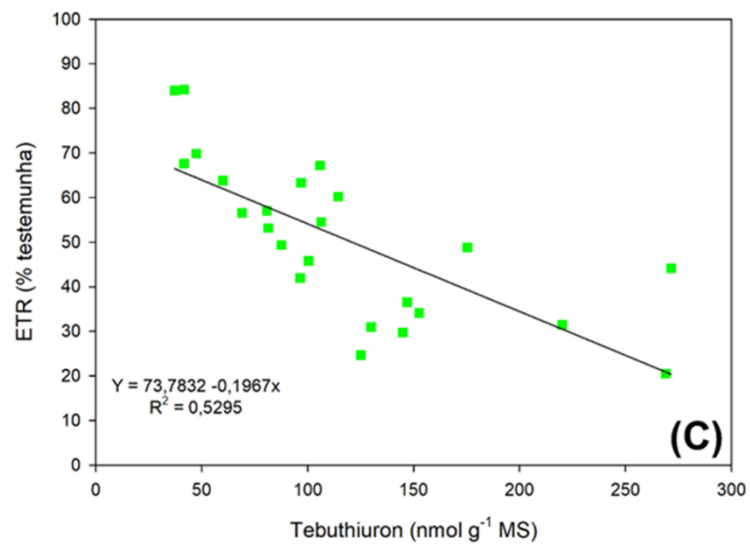
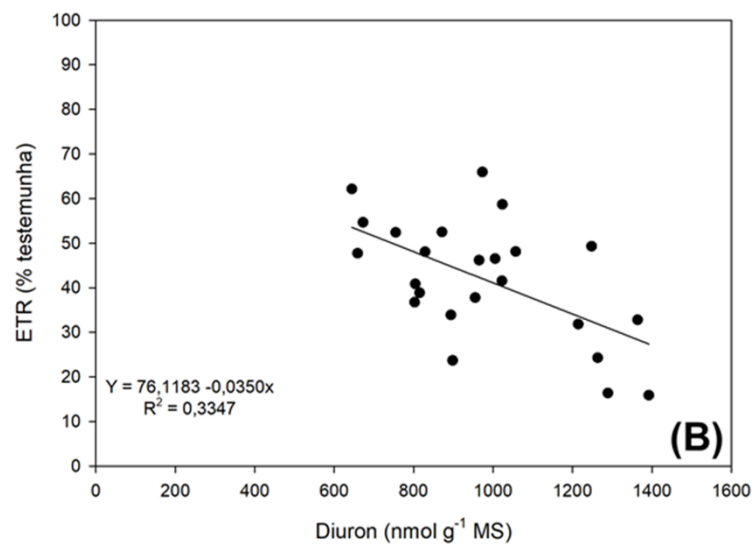
Tal como observado para o amicarbazone, os teores de tebuthiuron absorvido também foram baixos em comparação diuron, sendo encontradas concentrações inferiores a 280 nmol g^{-1} MS. Ademais, houve um decréscimo acentuado da ETR ($\geq 50\%$) nas plantas com teores internos superiores à 125 nmol g^{-1} MS (Figura 19 C). Assim, a absorção do tebuthiuron foi intermediária e o bloqueio do transporte de elétrons nas cultivares de cana-de-açúcar após sua aplicação foi, em geral, inferior as demais moléculas. O diuron não foi inibitório ao

processo de absorção, sendo necessário concentrações superiores do herbicida para maiores reduções da ETR. Para o amicarbazone, um acentuado decréscimo do transporte de elétrons foi verificado com os menores teores de herbicida absorvido (Figura 19 D).

Esses resultados podem estar associados ao fato de que concentrações inferiores de amicarbazone e tebuthiuron ocasionaram uma forte inibição da ETR, e essa menor absorção dos produtos pode ter ocorrido pela intoxicação das plantas que, por sua vez reduziram a absorção dos herbicidas. Dessa maneira, os teores internos de amicarbazone e tebuthiuron se mantiveram baixos, mesmo com ou sem a saturação dos nichos de ligação da proteína D1. Em comparação, para o diuron foi necessário mais do que o dobro das concentrações de amicarbazone e tebuthiuron para que houvesse um decréscimo de 50% da ETR, sendo, portanto, as plantas mais tolerantes a maiores concentrações desse herbicida.

Figura 19 – Relação entre teor de herbicida absorvido e ETR (média das cultivares para cada época) após a aplicação de amicarbazone (A), diuron (B), tebuthiuron (C) e todos os herbicidas (D) em ambos os experimentos





5 CONCLUSÕES

A absorção de amicarbazone, diuron e tebuthiuron foi inibida à medida que ocorreu intoxicação da planta, pois houve interrupção da fotossíntese, sendo evidenciada pelo decréscimo inicial da ETR, às 48 HAA de todos os herbicidas, principalmente para o amicarbazone.

Entre as cultivares estudadas, em geral, as CTC foram aquelas que apresentaram superior absorção dos herbicidas, com destaque para a CTC 9002. Comparando os herbicidas, o diuron foi a molécula mais absorvida pelas plantas.

O comportamento da ETR em relação as concentrações moleculares médias de herbicida absorvido indicou que teores inferiores de amicarbazone e tebuthiuron ocasionaram uma forte inibição da ETR, enquanto o diuron depende da maior absorção pelas plantas para um bloqueio significativo das conversões fotoquímicas.

REFERÊNCIAS

- 45 anos de cultivares RB de cana-de-açúcar: **25 anos de Ridesa**. In: DAROS, E.; OLIVEIRA, R. A.; BARBOSA, G. V. S. (ORG.). 1. ed. Curitiba: Graciosa, 2015. 156 p. Disponível em: <http://socicana.com.br/2.0/wp-content/uploads/45-anos-cultivars.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2020.
- ABBASPOOR, M.; STREIBIG, J. C. Monitoring the efficacy and metabolism of phenylcarbamates in sugar beet and black nightshade by chlorophyll fluorescence parameters. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, West Sussex, v. 63, n. 6, p. 576-585, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ps.1382>. Acesso em: 10 July. 2020.
- ADIR, N.; SHOCHAT, S.; OHAD, I. Light-dependent D1 protein synthesis and translocation is regulated by reaction center II. Reaction center II serves as an acceptor for the D1 precursor. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 265, n. 21, p. 12563-12568, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021925819383814>. Acesso em: 30 June 2020.
- AGROFIT – **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitário**, 2020. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em: 30 abr. 2020.
- ARALDI, R. et al. Avaliação da intoxicação de cultivares de cana-de-açúcar e *I. grandifolia* ao amicarbazone. **Planta daninha**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 869-875, 2011a. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582011000400017&script=sci_arttext. Acesso em: 15 jun. 2020.
- ARALDI, R. et al. Efeitos na taxa de transporte de elétrons de plantas daninhas após aplicação de amicarbazone. **Planta daninha**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 647-653, 2011b. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582011000300019&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 29 maio 2020.
- ARALDI, R. et al. Performance of herbicides in sugarcane straw. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 12, p. 2106-2112, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782015001202106&script=sci_arttext. Acesso em: 28 June 2020.
- ARALDI, R. et al. Relação entre o consumo de água e a absorção de herbicidas em plantas daninhas e cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 29, n. SPE, p. 1045-1051, 2011c. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582011000500011&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 06 maio 2020.
- ASSIS, J. S. J. et al. Absorption and translocation of sulfometuron-methyl in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) at different growth stages. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Philadelphia, v. 53, n. 11, p. 746-750, 2018. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1080/03601234.2018.1480162>. Acesso em: 29 May 2020.

AZANIA, C. A. M. Manejo de Plantas Daninhas em Cana-de-Açúcar. **O Agrônomo**: Boletim Técnico-Informativo do Instituto Agrônomo, Campinas, v. 70, p. 20-25, 2018. Disponível em: http://ciagro.iac.sp.gov.br/publicacoes/arquivos/oagronomico_volume_70.pdf. Acesso em: 23 jan. 2021.

AZANIA, C. A. M. et al. Seletividade de herbicidas: I - utilização do método de testemunhas pareadas em experimento com cana-de-açúcar. **Planta daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 661-667, 2005a. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582005000400014&script=sci_arttext&lng=pt. Acesso em: 20 maio 2020.

AZANIA, C. A. M. et al. Seletividade de herbicidas: II - aplicação de herbicidas em pós-emergência inicial e tardia da cana-de-açúcar na época das chuvas. **Planta daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 669-675, 2005b. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582005000400015&script=sci_arttext. Acesso em: 20 maio 2020.

AZANIA, C. A. M. et al. Seletividade de herbicidas: III - aplicação de herbicidas em pós emergência inicial e tardia da cana-de-açúcar na época da estiagem. **Planta daninha**, Viçosa, v. 24, n. 3, p. 489-495, 2006. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582006000300010&script=sci_arttext. Acesso em: 22 jun. 2020.

BAILEY, S. et al. A critical role for the Var2 FtsH homologue of Arabidopsis thaliana in the photosystem II repair cycle in vivo. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 277, n. 3, p. 2006-2011, 2002. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0021925820878235?token=CC05AFD9C7C901A2E237CE741A1EF0EDD3321CF3A388D8036FA8832661A8E234B16E459F1D7FD3D1AB601929762D003B>. Acesso em: 10 July 2020.

BANERJEE, H. et al. Herbicide ready-mixes effects on weed control efficacy, non-target and residual toxicities, productivity and profitability in sugarcane-green gram cropping system. **International Journal of Pest Management**, London, v. 64, n. 3, p. 221-229, 2017. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1080/09670874.2017.1384594>. Acesso em: 15 May 2020.

BARBAGALLO, R. P. et al. Rapid, noninvasive screening for perturbations of metabolism and plant growth using chlorophyll fluorescence imaging. **Plant Physiology**, Chicago, v. 132, n. 2, p. 485-493, 2003. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1104/pp.102.018093>. Acesso em: 18 June 2020.

BARBER, J.; ANDERSSON, B. Too much of a good thing: light can be bad for photosynthesis. **Trends in biochemical sciences**, London, v. 17, n. 2, p. 61-66, 1992. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0968-0004\(92\)90503-2](https://sci-hub.se/10.1016/0968-0004(92)90503-2). Acesso em: 02 June 2020.

BAUR, J. R.; BOVEY, R. W. Herbicidal Effects of Tebuthiuron and Glyphosate. **Agronomy Journal**, Madison, v. 67, n. 4, p. 547-553, 1975. Disponível em:

<https://sci-hub.se/10.2134/agronj1975.00021962006700040024x>. Acesso em: 29 June 2020.

BECHINI, L. et al. Parameterization of a crop growth and development simulation model at sub-model components level. An example for winter wheat (*Triticum aestivum* L.). **Environmental Modelling & Software**, Oxford, v. 21, n. 7, p. 1042-1054, 2006. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1016/j.envsoft.2005.05.006>. Acesso em: 23 May 2020.

BLACK Jr., C. C. Effects of Herbicides on Photosynthesis. In: Duke, S. O (ed.). **Weed Physiology Volume 2: Herbicide Physiology**, Boca Raton: CRC Press, p. 1-36, 1985. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=KAOaDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT12&dq=BLACK+Jr.,+C.+C.+Effects+of+Herbicides+on+Photosynthesis.+In:+Duke,+S.+O+\(ed.\).+Weed+Physiology+Volume+2:+Herbicide+Physiology&ots=hFPK2S0gPU&sig=DTNYeTNY8zM66gFpLPauGKNqoDE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=KAOaDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT12&dq=BLACK+Jr.,+C.+C.+Effects+of+Herbicides+on+Photosynthesis.+In:+Duke,+S.+O+(ed.).+Weed+Physiology+Volume+2:+Herbicide+Physiology&ots=hFPK2S0gPU&sig=DTNYeTNY8zM66gFpLPauGKNqoDE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). Acesso em: 05 May 2020.

BRAGA JUNIOR et al. Censo Varietal - Safra 2017/18. **Boletim técnico IAC**, Campinas, n. 221, p. 7-24, 2019. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/arquivos/iacbt221.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2021.

BREITENBACH, J.; ZHU, C.; SANDMAN, G. Bleaching herbicide norflurazon inhibits phytoene desaturase by competition with the cofactors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.49, n.11, p.5270-5272, 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf0106751>. Acesso em: 29 Apr. 2020.

BRESSANIN, F. N. et al. Interference periods of velvet bean in sugarcane. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 46, n. 8, p. 1329-1337, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782016005010102&script=sci_arttext. Acesso em: 16 June 2020.

BRIGGS, G. G.; BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. **Pesticide science**, New York, v. 13, n. 5, p. 495-504, 1982. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1002/ps.2780130506>. Acesso em: 31 Apr. 2020.

CAMPOS, L. H. F. et al. Suscetibilidade de *Ipomoea quamoclit*, *I. triloba* e *Merremia cissoides* aos herbicidas sulfentrazone e amicarbazone. **Planta daninha**, Viçosa, v. 27, n. 4, p. 831-840, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582009000400022&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 06 jun. 2020.

CARBONARI, C. A. et al. Impact of Green Cane Harvesting on Pest Management in Sugarcane. **Outlooks on Pest Management**, Cambridge, v. 31, n. 2, p. 64-73, 2020. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/resinf/opm/2020/00000031/00000002/art00004>. Acesso em: 06 Oct. 2020.

CARVALHO, S. J. P. et al. Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de fluxos de emergência de plantas daninhas pelo herbicida imazapic. **Planta Daninha**, Viçosa, v.23, p.535- 542, 2005. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Plantas_daninhas_fluxo_de_emergenciaID-pgpYkLVlyU.pdf. Acesso em: 07 maio 2020.

CAVENAGHI, A. L. et al. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 831-837, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582007000400020&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 27 jun. 2020.

CERDEIRA, A. L. et al. Estimation of herbicide bioconcentration in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 4, p. 591-597, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782015000400591&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 22 May 2020.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. Carfentrazone-ethyl aplicado em pós-emergência para o controle de *Ipomoea* spp. e *Commelina benghalensis* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 24, n. 1, p. 83-90, 2006. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582006000100011&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 09 jun. 2020.

COLE, D. J. Detoxification and activation of agrochemicals in plants. **Pesticide Science**, New York, v.42, p.209-222, 1994. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ps.2780420309>. Acesso em: 15 May 202.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira: cana-de-açúcar**, Brasília, DF, v. 6, n. 4, p. 11-16, abr. 2020. Safra 2019/20, Quarto levantamento. Disponível em: [file:///C:/Users/vales/Downloads/CanaZ4oZlevantamento-5%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/vales/Downloads/CanaZ4oZlevantamento-5%20(1).pdf). Acesso em: 30 abr. 2020.

CORREIA, N. M. Chemical Control of Morning Glory Species in Sugarcane Harvested in the Dry and Semi-Wet Seasons. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 333-343, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582016000200333&script=sci_arttext. Acesso em: 03 June 2020.

CORREIA, N. M.; BRAZ, B. A.; FUZITA, W. E. Eficácia de herbicidas aplicados nas épocas seca e úmida para o controle de *Merremia aegyptia* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 631-642, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582010000300021&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 29 abr. 2020.

CORREIA, N. M.; KRONKA JR, B. Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. SPE, p. 1143-1152, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582010000500022&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 10 jun. 2020.

DALLEY, C. D.; RICHARD, E. P. Herbicides as ripeners for sugarcane. **Weed science**, Cambridge, v. 58, n. 3, p. 329-333, 2010. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1614/WS-D-09-00001.1>. Acesso em: 08 Apr. 2020.

DAYAN, F. E.; TRINDADE, M. L. B; VELINI, E. D. Amicarbazone, a new photosystem II inhibitor. **Weed Science**, Cambridge, v. 57, n. 6, p. 579-583, 2009. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1614/WS-09-099.1>. Acesso em: 05 May. 2020.

DEVINE, M.; DUKE, S.O.; FEDTKE, C. **Physiology of herbicide action**. 1 ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993. 441p. Disponível em: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19932326666>. Acesso em: 09 June 2020.

DEWEZ, D. et al. Mechanism of REP27 protein action in the D1 protein turnover and photosystem II repair from photodamage. **Plant physiology**, Chicago, v. 151, n. 1, p. 88-99, 2009. Disponível em: <http://www.plantphysiol.org/content/plantphysiol/151/1/88.full.pdf>. Acesso em: 25 June 2020.

DIAS, N. M. P. et al. Absorção e translocação do herbicida diuron por espécies suscetível e tolerante de capim-colchão (*Digitaria* spp.). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 293-300, 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582003000200015&script=sci_arttext. Acesso em: 08 maio 2020.

FERREIRA, E. A. et al. Manejo de plantas daninhas em cana-crua. **Planta daninha**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 915-925, 2010a. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582010000400025&script=sci_arttext&lng=pt. Acesso em: 10 jul. 2020.

FERREIRA, R. R. et al. Tolerância diferencial de cultivares de cana-de-açúcar a estresse por herbicidas. **Bragantia**, Campinas, v. 69, n. 2, p. 395-404, 2010b. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0006-87052010000200019&script=sci_arttext&lng=pt. Acesso em: 15 jul. 2020.

FIELD, J. A. et al. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, n. 1, p. 171-179, 2003. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2134/jeq2003.171>. Acesso em: 31 May 2020.

FANTKE, P.; JURASKE, R. Variability of pesticide dissipation half-lives in plants. **Environmental science & technology**, Washington, v. 47, n. 8, p. 3548-3562, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es303525x>. Acesso em: 13 July 2020.

FREAR, D. S.; SWANSON, H. R. New metabolites of monuron in excised cotton leaves. **Phytochemistry**, Oxford, v. 11, n. 6, p. 1919-1929, 1972. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/S0031-9422\(00\)90153-5](https://sci-hub.se/10.1016/S0031-9422(00)90153-5). Acesso em: 15 May 2020.

GALON, L. et al. Tolerância de novos genótipos de cana-de-açúcar a herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 329-338, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582010000200012&script=sci_arttext. Acesso em: 29 maio 2020.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504004047?casa_token=tJYPHMTbvbgAAAAA:SnhHk3NMrFyll4ah49O2GQ1zs4mgtl4GfNSd99lr-lrD-UGz0q_ofs4XYkW2MYpHhg1vVUQbtg. Acesso em: 02 June 2020.

GIROTTTO, M. et al. Eficiência fotossintética da cana-de-açúcar submetida à aplicação de atrazine e tebuthiuron em pré-emergência. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 10, n. 2, p. 134-142, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/141170>. Acesso em: 04 jul. 2020.

GIROTTTO, M. et al. Eficiência fotossintética de cultivares de cana-de-açúcar e de diferentes espécies de plantas daninhas após a aplicação do diuron. **Planta daninha**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 599-606, 2012. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582012000300016&script=sci_arttext. Acesso em: 23 jun. 2020.

GUENTHER, J. E.; MELIS, A. The physiological significance of photosystem II heterogeneity in chloroplasts. **Photosynthesis research**, Dordrecht, v. 23, n. 1, p. 105-109, 1990. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1007/bf00030070>. Acesso em: 23 June 2020.

HANSON, N. S. Weed control practices and research for sugar cane in Hawaii. **Weeds**, Ithaca, v. 10, n. 3, p. 192-200, 1962. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/weeds/article/weed-control-practices-and-research-for-sugar-cane-in-hawaii/7042F17E18B30A92E0B1C1685A4753F8>. Acesso em: 17 May 2020.

HARVEY, P. J. et al. Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 9, n. 1, p. 29-47, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02987315>. Acesso em: 11 July 2020.

HATZIOS, K. K. Biotransformations of herbicides in higher plants. In: GROVER, R.; CESSNA, A. J. (ed.). **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p.141-185.

HESS, F. D. Light-dependent herbicides: an overview. **Weed Science**, Cambridge, v. 48, n. 2, p. 160-170, 2000. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4046249?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 16 Apr. 2020.

HESS, F. D.; FALK, R. H. Herbicide deposition on leaf surfaces. **Weed Science**, Cambridge, v. 38, n. 3, p. 280-288, 1990. Disponível em:

https://www.jstor.org/stable/4045026?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 18 Apr. 2020.

HRAC-BR. **Rótulo de mais informações**: mecanismo de ação de herbicidas. Paulínia: HRAC-BR, 2020. Disponível em: https://b73f4c7b-d632-4353-826f-b62eca2c370a.filesusr.com/ugd/48f515_8744edf6396c4173a8db79e878b43061.pdf. Acesso em: 20 abr. 2020.

JACOBSEN, R. E.; FANTKE, P.; TRAPP, S. Analysing half-lives for pesticide dissipation in plants. **SAR and QSAR in Environmental Research**, London, v. 26, n. 4, p. 325-342, 2015. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1080/1062936X.2015.1034772>. Acesso em: 30 June 2020.

JONES, C. A.; GRIFFIN, J. L. Residual red morningglory (*Ipomoea coccinea*) control with foliar-and soil-applied herbicides. **Weed Technology**, Champaign, v. 22, n. 3, p. 402-407, 2008. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1614/WT-07-099.1>. Acesso em: 09 July.

KAUR, N.; BHULLAR, M. S.; GILL, G. Weed management options for sugarcane-vegetable intercropping systems in north-western India. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 74, p. 18-23, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219415300016?casa_token=UQfQUeWGAUYAAAAA:E8VWD17GR9amOHmZKXce3V_tiXXimEPRrlf4usElPOBnrHHi92rllReC46ySi8XQNnbdwPFSA. Acesso em: 21 May 2020.

KHAN, F.; KHAN, M. Z. Weeds and weed control methods in sugarcane: a case study of Khyber Pakhtunkhwa Pakistan. **Pakistan Journal of Weed Science Research**, Lahore, v. 21, n. 2, 2015. Disponível em: researchgate.net/publication/307475353_WEEDS_AND_WEED_CONTROL_METHODS_IN_SUGARCANE_A_CASE_STUDY_OF_KHYBER_PAKHTUNKHWA_PAKISTAN. Acesso em: 20 May 2020.

KHANNA, R. et al. Evidence for a close spatial location of the binding sites for CO₂ and for photosystem II inhibitors. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, Amsterdam, v. 634, p. 105-116, 1981. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0005-2728\(81\)90131-6](https://sci-hub.se/10.1016/0005-2728(81)90131-6). Acesso em: 01 July 2020.

KUVA, M. A. et al. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. III – Capim-brachiaria (*Brachiaria decumbens*) e capim-colonião (*Panicum maximum*). **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 37-44, 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582003000100005&script=sci_arttext. Acesso em: 13 jul. 2020.

LANGEBARTELS, C.; HARMS, H. Analysis for nonextractable (bound) residues of pentachlorophenol in plant cells using a cell wall fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Orlando, v.10, p.268-279, 1985. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0147-6513\(85\)90073-9](https://sci-hub.se/10.1016/0147-6513(85)90073-9). Acesso em: 08 July 2020.

LAO, S. et al. 3, 4-Dichloroaniline is detoxified and exported via different pathways in Arabidopsis and soybean. **Phytochemistry**, New York, v. 63, n. 6, p. 653-661, 2003. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031942203002899?casa_token=_o49De9kWJcAAAAA:WbT23cFg2GVHeAM0jPoPeTdxmntP_Gmdq89ZLYETA SS9ZYS65VaAhLOO12r0II2PeBxLQLGISg. Acesso em: 29 June 2020.

LEON, R. G.; AGÜERO, R.; CALDERÓN, D. Diversity and spatial heterogeneity of weed communities in a sugarcane cropping system in the dry tropics of Costa Rica. **Weed Science**, Cambridge, v. 65, n. 1, p. 128-140, 2017. Disponível em:

<https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/diversity-and-spatial-heterogeneity-of-weed-communities-in-a-sugarcane-cropping-system-in-the-dry-tropics-of-costa-rica/95B3BBAB91C0BCE1BBAB6C1D937E50EB>. Acesso em: 25 May 2020.

LIU, L.; SHIMABUKURO, R. H.; NALEWAJA, J. D. Diuron metabolism in two sugarcane (*Saccharum officinarum*) cultivars. **Weed Science**, Cambridge, v. 26, n. 6, p. 642-646, 1978. Disponível em:

https://www.jstor.org/stable/4042947?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 29 Apr. 2020.

LOH, A.; WEST, S. D.; MACY, T. D. Gas chromatographic analysis of tebuthiuron and its metabolites in grass, sugarcane, and sugarcane by-products. **Journal of agricultural and food chemistry**, Washington, v. 26, n. 2, p. 410-413, 1978. Disponível em:

https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60216a034?casa_token=8vTI5jue4KYAAAAA:3xJQmif4WHqCiqbw5inbYYEpgT54v7H1n27gy2rQQUgXbgNUFcb8amBX5g05dLzLeYZOY3p8uWdkAag. Acesso em: 14 May 2020.

LORENZI, H. Plantas daninhas e seu controle na cultura da cana-de-açúcar. In: Plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: plantas daninhas na lavoura do nordeste brasileiro. In: **ENCONTRO TÉCNICO GOAL, CANA-DE-AÇÚCAR**, 4., 1995, Recife. Anais...

MARTINS, D. et al. Seletividade de herbicidas em cultivares de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. SPE, p. 1125-1134, 2010. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582010000500020&script=sci_arttext. Acesso em: 17 jun. 2020.

MCNEIL, W. K.; STRITZKE, J. F.; BASLER, E. Absorption, translocation, and degradation of tebuthiuron and hexazinone in woody species. **Weed science**, Cambridge, v. 32, n. 6, p. 739-743, 1984. Disponível em:

https://www.jstor.org/stable/4044033?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 06 July 2020.

MILES, J. R. W. et al. Growth-dilution as a factor in the decline of pesticide residues on alfalfa-grass forage. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, v. 44, n. 1 p. 37-41, 1964. Disponível em:

<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.4141/cjps64-007>. Acesso em: 04 Aug. 2020.

MILLHOLLON, R. W.; MATHERNE, R. J. Tolerance of sugarcane varieties to herbicides. **Weed Science**, Cambridge, v. 16, n. 3, p. 300-303, 1968. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4041322?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 30 July 2020.

MONQUERO, P. A. et al. Eficácia de herbicidas aplicados em diferentes épocas sobre *B. pilosa* e *I. quamoclit* em área de cana-de-açúcar colhida mecanicamente. **Planta daninha**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 563-570, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582009000300018&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 19 jun. 2020.

MONQUERO, P. A.; HIRATA, A. C. S. Comportamento de herbicidas nas plantas. In: MARTINS, D. R.; MARTINS, P. T.; BICUDO, C. E. M.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; MARTINS, J. B.; SANTOS, J. E.; SATO, M. (ed.). **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: RiMa, 2014. p. 145-165.

MUSUMECI, M. R. et al. Degradação do diuron-¹⁴C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, n. 6, p. 775-778, 1995. Disponível em: <https://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/4361>. Acesso em: 05 jun. 2020.

NANDULA, V. K. et al. Herbicide metabolism: Crop selectivity, bioactivation, weed resistance, and regulation. **Weed Science**, Cambridge, v. 67, n. 2, p. 149-175, 2019. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1017/wsc.2018.88>. Acesso em: 08 May 2020.

NEGRISOLI, E. et al. Associação do herbicida tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 621-628, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582007000300023&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 21 jun. 2020.

NEGRISOLI, E. et al. Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura de cana-de-açúcar tratada com nematicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, p. 567-575, 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582004000400011&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 16 jul. 2020.

NYE, P.H., TINKER, P.B. **Solute movement in the soil-root system**. 1 ed. Berkeley: University California Press, 1977, 342 p. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/272564b0>. Acesso em: 10 June 2020.

ODERO, D. C. et al. Response of energycane to preemergence and postemergence herbicides. **Weed Technology**, Champaign, v. 29, n. 4, p. 810-820, 2015. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1614/WT-D-12-00133.1>. Acesso em: 01 Aug. 2020.

OLIVEIRA JR, R. S. Mecanismo de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. F. (ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 141-192. Disponível em:

<http://omnipax.com.br/livros/2011/BMPD/BMPD-livro.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2020.

OLIVEIRA JR, R. S.; BACARIN, M. A. Absorção e translocação de herbicidas. In: OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. F. (ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 215-242. Disponível em: <http://omnipax.com.br/livros/2011/BMPD/BMPD-livro.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2020.

OLIVEIRA, A. R.; FREITAS, S. P. Levantamento fitossociológico de plantas daninhas em áreas de produção de cana-de-açúcar. **Planta daninha**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 33-46, 2008. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582008000100004&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 01 jul. 2020.

ONLEY, J. H.; YIP, G.; ALDRIDGE, M. H. A metabolic study of 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (diuron) applied to corn seedlings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 16, n. 3, p. 426-433, 1968. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60157a019?casa_token=hmAS3-1fu0QAAAAA:R8EuEj3vwnHTxnxkDSfRnjTygp8VDvay2R9g9uB0wZmNu6xno_axkxksbu4-RaQ1KNbslle_9U-GZzw. Acesso em: 07 July 2020.

OSGOOD, R. V.; ROMANOWSKI, R. R.; HILTON, H. W. Differential tolerance of Hawaiian sugarcane cultivars to diuron. **Weed Science**, Cambridge, v. 20, n. 6, p. 537-539, 1972. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4042220?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 03 June 2020.

PARRIS, G. E. Environmental and metabolic transformations of primary aromatic amines and related compounds. In: GUNTHER, F. A.; GUNTHER, J. D. (ed.). **Residue reviews**. New York: Springer, 1980. p. 1-30. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/7006021/>. Acesso em: 20 July 2020.

PATERSON, S. et al. Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. **Chemosphere**, Oxford, v. 21, n. 3, p. 297-331, 1990. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0045-6535\(90\)90002-b](https://sci-hub.se/10.1016/0045-6535(90)90002-b). Acesso em: 03 Aug. 2020.

PENG, S. Y.; YEH, H. J. Determination of the varietal tolerance of sugarcane to pre-emergence diuron and atrazine. **Weed research**, Oxford, v. 10, n. 3, p. 218-229, 1970. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-3180.1970.tb00946.x>. Acesso em: 09 jun. 2020.

PPDB - Pesticide Properties Database. **List of Pesticide Active Ingredients**. University of Hertfordshire. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz_herb.htm>. Acesso em: 30 abr. 2020.

PROCÓPIO, S. O. et al. Plantas daninhas. In: SANTOS, F.; BORÉM, A. (ed.). **Cana-de-açúcar: do plantio a colheita**. Viçosa: Editora UFV, p. 139-176, 2016.

PRODUTOS CTC – **Produtos Centro de Tecnologia Canavieira**, 2020.

Disponível em: < <https://ctc.com.br/produtos/produtos/> Acesso em: 01 mai. 2020.

RUTHERFORD, A. W.; KRIEGER-LISZKAY, A. Herbicide-induced oxidative stress in photosystem II. **Trends in biochemical sciences**, London, v. 26, n. 11, p. 648-653, 2001. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968000401019533?casa_token=fz2OZLuPuXgAAAAA:o8sluK7zGsKLHIZ3WWYRuPNYRaHZIP_4AoEq4qii02pZ6yooXRdo46vI3yDDs2_vydoU9kL80Zg. Acesso em: 02 July 2020.

RYAN, P. J. et al. The metabolism of chlortoluron, diuron, and CGA 43 057 in tolerant and susceptible plants. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, New York, v. 16, n. 3, p. 213-221, 1981. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0048-3575\(81\)90055-9](https://sci-hub.se/10.1016/0048-3575(81)90055-9). Acesso em: 10 June 2020.

SALVESTRINI, S.; DI CERBO, P.; CAPASSO, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.

Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502000437?casa_token=20gn0WRMfG4AAAAA:hK2gSR5s8-B4ppgHtUwk5wsiCPX4hfcPNDTX-KBoUsoyWdlsh5vFNhGS5Of0ySEHPkqPkWH95g. Acesso em: 06 July 2020.

SCHIAVETTO, A. R. et al. Tolerância de cana-de-açúcar a herbicidas avaliada pela diferença dos tratamentos. **Planta daninha**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 173-184, 2012. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582012000100020&script=sci_arttext. Acesso em: 13 maio 2020.

SHANER, D. L. **Herbicide Handbook**. 10. ed. Weed Science Society of America: Lawrence, 2014. 513p.

SHIMABUKURO, R.H. Detoxification of herbicides. *In*: DUKE, S.O. (de.) **Weed physiology**, v.2. Boca Raton: CRC Press, 1985. p.215-240.

SHOCHAT, S. et al. The dichlorophenyl dimethylurea-binding site in thylakoids of *Chlamydomonas reinhardtii*. Role of Photosystem II reaction center and phosphorylation of the 32–35 kilodalton polypeptide in the formation of the high-affinity binding site. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, Amsterdam, v. 681, n. 1, p. 21-31, 1982. Disponível em: [https://sci-hub.se/10.1016/0005-2728\(82\)90274-2](https://sci-hub.se/10.1016/0005-2728(82)90274-2). Acesso em: 22 June 2020.

SILVA, J. F. et al. Herbicidas: Absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. *In*: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Editora UFV, 2007a. p. 279-325.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Herbicidas: Classificação e mecanismo de ação. *In*: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, Ed. UFV, 2007b, p. 63-81.

SIMÕES, P. S. et al. Selectivity of herbicides inhibitors of photosystem II for sugarcane cultivars. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 803-814, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582016000400803&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 14 jun. 2020.

SMITH, D. T; RICHARD JR, E. P; SANTO, L. T. Weed Control in Sugarcane and the Role of Triazine Herbicides. In: LEBARON, H. M; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (ed.). **The Triazine Herbicides: 50 Years Revolutionizing Agriculture**. Amsterdam: Elsevier Science, p. 202-214, 2008. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/the-triazine-herbicides/mc-farland-ph-d/978-0-444-51167-6>. Acesso em: 16 May 2020.

SMITH, J. W.; SHEETS, T. J. Uptake, distribution, and metabolism of monuron and diuron by several plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 15, n. 4, p. 577-581, 1967. Disponível em: . Acesso em:

SOUZA, J. R. et al. Tolerância de cultivares de cana-de-açúcar a herbicidas aplicados em pós-emergência. **Bragantia**, Campinas, v. 68, n. 4, p. 941-951, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0006-87052009000400014&script=sci_arttext. Acesso em: 03 jul. 2020.

STEINERT, W.G.; STRITZKE, W.G. Uptake and phytotoxicity of tebuthiuron. **Weed Science**, Cambridge, v.25, n.5, p.390-470, 1977. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4042797?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 20 May 2020.

SUND, K. A. An evaluation of atrazine, simazine, monuron and diuron on ten Hawaiian sugar cane plantations. **Weeds**, Ithaca, v. 12, n. 3, p. 215-219, 1964. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4040733?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 03 July 2020.

THOMAS, P. J.; MINEAU, P; JURASKE, R. Determining pesticide foliar half-lives from soil half-life value: not so “cut-and-dry”. **Chemosphere**, Oxford, v. 84, n. 10, p. 1531-1533, 2011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21664644/>. Acesso em: 18 June 2020.

TOFOLI, G. R. et al. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta daninha**, Viçosa, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582009000200015&script=sci_arttext. Acesso em: 05 maio 2020.

TOLEDO, R. E. B. et al. Eficácia do herbicida amicarbazone aplicado sobre a palha ou no solo no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. **Planta daninha**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 319-326, 2009. Disponível em: . Acesso em:

TOPPA, E. V. B. et al. Physiology development in the vegetative stage of sugarcane. **Applied Research & Agrotechnology**, v. 3, n. 2, p. 169-186, 2010.

Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/repaa/article/view/1064>. Acesso em: 23 Jan. 2021

TORRES, L. G. et al. Alterações nas características fisiológicas de cultivares de cana-de-açúcar submetida à aplicação de herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 581-587, 2012. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-83582012000300014&script=sci_arttext. Acesso em: 20 July 2020.

TRAPP, S. Calibration of a plant uptake model with plant-and site-specific data for uptake of chlorinated organic compounds into radish. **Environmental science & technology**, Easton, v. 49, n. 1, p. 395-402, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es503437p>. Acesso em: 23 May 2020.

TROPALDI, L. et al. Detecção da tolerância de diferentes espécies de capim-colchão a herbicidas inibidores do fotossistema II utilizando a técnica da fluorescência. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 5, p. 767-773, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782015000500767&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 15 maio 2020.

USDA, United States Department of Agriculture. **Sugar: World Markets and Trade. Foreign Agricultural Service/USDA Office of Global Analysis**, Nov. 2019. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/sugar.pdf>>. Acessado em: 20 abr. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Amicarbazone**: HED Human Health Risk Assessment for new food use herbicide on field corn. Washington, DC: US EPA, 2005. (HED Records Center Series, 361). Disponível em: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-114004%20Amicarbazone_10-Aug-05_a.pdf. Acesso em: 30 maio 2020..

VAN DER TRENCK, K. T.; HUNKIER, D.; SANDERMANN, H. Incorporation of chlorinated anilines into lignin. **Zeitschrift für Naturforschung C**, Berlin, v. 36, n. 9-10, p. 714-720, 1981. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znc-1981-9-1003/html>. Acesso em: 15 June 2020.

VAN EERD, L. L. et al. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. **Weed science**, Cambridge, v. 51, n. 4, p. 472-495, 2003. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/4046593?seq=1#metadata_info_tab_contents. Acesso em: 10 May 2020.

VERMAAS, W. F. J; RENGIER, G.; ARNTZEN, C. J. Herbicide/quinone binding interactions in photosystem II. **Zeitschrift für Naturforschung C**, Berlin, v. 39, n. 5, p. 368-373, 1984. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znc-1984-0511/html>. Acesso em: 02 July 2020.

YU, J.; MCCULLOUGH, P. E.; GREY, T. Physiological effects of temperature on turfgrass tolerance to amicarbazone. **Pest management science**, West Sussex,

v. 71, n. 4, p. 571-578, 2014. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ps.3853>. Acesso em: 13 July 2020.

YU, J.; MCCULLOUGH, P. E.; VENCILL, W. K. Absorption, translocation, and metabolism of amicarbazone in annual bluegrass (*Poa annua*), creeping bentgrass (*Agrostis stolonifera*), and tall fescue (*Festuca arundinacea*). **Weed science**, Cambridge, v. 61, n. 2, p. 217-221, 2013. Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1614/WS-D-12-00136.1>. Acesso em: 18 June 2020.

YUAN, J. S.; TRANEL, P. J.; STEWART JR., C. N. Non-target-site herbicide resistance: a family business. **Trends in Plant Science**, Kidlington, v.12, p.6-13, 2007. Disponível em:
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1360138506003098?casa_token=hKv_asNR58EAAAAA:KvxP_pwKTKyLPFnzjwt1UMzbXO6cT4_S_e-C4XPu_ak79S_rfUmsa6XyjrTrlMyw3o3_Wx8Tgw. Acesso em: 01 Aug. 2020.

ZERA, F. S. et al. Tolerância de diferentes cultivares de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) a herbicidas. **Planta daninha**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 591-599, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/40481>. Acesso em: 17 jun. 2020.

ZIMDAHL, R. et al. Herbicides and Plants. In: ZIMDAHL, R. (ed.). **Fundamentals of Weed Science 5th**. Oxford: Academic Press, 2018. p. 417-443. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/fundamentals-of-weed-science/zimdahl/978-0-12-811143-7>. Acesso em: 26 May 2020.