

JÉSSICA ALVES BONAMICHI

**FORMULAÇÕES ENCAPSULADAS DE CLOMAZONE COMO ESTRATÉGIA
PARA MELHORAR A DINÂMICA NA PALHA, A DISPONIBILIDADE NO SOLO E
A SELETIVIDADE NA SOJA EM PÓS-EMERGÊNCIA**

Botucatu

2024

JÉSSICA ALVES BONAMICHI

**FORMULAÇÕES ENCAPSULADAS DE CLOMAZONE COMO ESTRATÉGIA
PARA MELHORAR A DINÂMICA NA PALHA, A DISPONIBILIDADE NO SOLO E
A SELETIVIDADE NA SOJA EM PÓS-EMERGÊNCIA**

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

Orientador: Caio Antonio Carbonari

Coorientador: Roberto Estêvão Bragion de Toledo

Botucatu

2024

B697f	<p>Bonamichi, Jéssica Alves</p> <p>Formulações encapsuladas de clomazone como estratégia para melhorar a dinâmica na palha, a disponibilidade no solo e a seletividade na soja em pós-emergência / Jéssica Alves Bonamichi. -- Botucatu, 2024</p> <p>67 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu</p> <p>Orientador: Caio Antonio Carbonari</p> <p>Coorientador: Roberto Estêvão Bragion de Toledo</p> <p>1. Formulação microencapsulada. 2. Clomazone. 3. Seletividade. 4. Soja. 5. Cromatografia. I. Título.</p>
-------	---

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

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título:


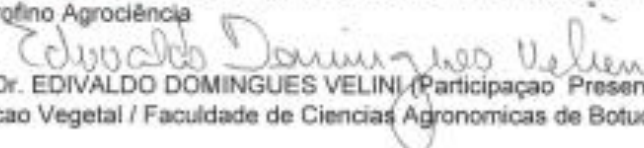
FORMULAÇÕES ENCAPSULADAS DE CLOMAZONE COMO ESTRATÉGIA PARA MELHORAR A DINÂMICA NA PALHA, A DISPONIBILIDADE NO SOLO E A SELETIVIDADE NA SOJA EM PÓS-EMERGÊNCIA

AUTORA: JÉSSICA ALVES BONAMICHI

ORIENTADOR: CAIO ANTONIO CARBONARI

COORIENTADOR: ROBERTO ESTÊVÃO BRAGION DE TOLEDO

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


Prof. Dr. GAÍO ANTONIO CARBONARI (Participação Presencial)
Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrômicas de Botucatu
Pesquisador Dr. DIEGO GONÇALVES ALONSO (Participação Presencial)
/ Ourofino Agrociência
Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI (Participação Presencial)
Proteção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrômicas de Botucatu

Botucatu, 21 de fevereiro de 2024.

*À minha amada mãe Regina,
minha maior referência de amor,
bondade, determinação e coragem,
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida, sabedoria, cuidado e proteção. Foi Ele que me amparou nos momentos mais difíceis, me deu força para superar as dificuldades sem nunca perder a fé, me mostrou o caminho nas horas incertas e me supriu em todas as necessidades.

À personificação do amor, bondade, ternura e coragem em minha vida, que cuida de mim com uma dedicação incondicional desde que vim ao mundo, a quem tudo devo: Regina, minha amada mãe.

Ao meu pai, Valter, aos meus irmãos, Cíntia, Valter Júnior, Gabriela e Humberto, e ao meu sobrinho Thales, por tudo que já vivemos e superamos juntos, e por todo amor e carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Caio Antonio Carbonari, por partilhar com generosidade sua sabedoria, além do seu exemplo, suporte e valiosas contribuições durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, por ter sido fundamental para realização e conclusão deste trabalho, e por todos os conselhos e importantes ensinamentos dispensados ao longo da minha trajetória no NUPAM.

Ao Dr. Roberto Estêvão Bragion de Toledo, pela coorientação, oportunidade e confiança durante a condução deste trabalho.

Ao Dr. Diego Gonçalves Alonso, membro da banca e colega de trabalho, que dispôs do seu tempo para contribuir com o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Dra. Ana Karollyna Alves de Matos, pela imensa colaboração em todas as etapas deste trabalho. Seu vasto conhecimento, disponibilidade, apoio, parceria e amizade foram fundamentais para que eu concluísse mais esse ciclo.

À Dra. Ivana Paula Ferraz Santos de Brito, pelos ensinamentos partilhados, além do tempo e ajuda dispensados durante a condução deste e vários outros trabalhos.

Às minhas amigas Marina Cuchi e Ivana Moisinho, gaúchas do meu coração, pelas preciosas colaborações, por estarem sempre presente em minha vida e, por meio da amizade construída, apoio e companheirismo terem tornado este momento mais fácil, leve e afável de se viver.

Às demais amigadas cultivadas durante a pós-graduação, Aleixa Silva, Diego Munhoz, Izabela Thais, José Carlos Rufato, Leandro Tropaldi, Natália Bevilaqua, Paula Gregorini, Raphael Negrisoli, Renato Costa, Roque Dias, Tais Dadazio,

Tamara Mundt e Valesca Miranda, pela amizade, cooperação e pelos bons e divertidos momentos de convívio, sempre lembrados com muito carinho e afeto.

Ao Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), e aos amigos e técnicos do laboratório, José Roberto Marques Silva, Luis Marcelo Siono e José Guilherme Ferreira Cordeiro por todo suporte e atenção, colaborando diariamente para a realização dos estudos.

À Ourofino Agrociência, empresa na qual tenho orgulho em pertencer e, em especial, ao gerente Edson Donizeti de Mattos, por acreditar no meu trabalho, pela oportunidade oferecida e por todo o apoio e incentivo que foram de grande valia para o encerramento de mais essa etapa da minha vida.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (Agricultura) da Faculdade de Ciências Agrônômicas - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Botucatu-SP, por permitir a obtenção desse título, bem como aos professores do departamento, por todo o conhecimento dividido durante as disciplinas cursadas.

E a todos aqueles que não tenham sido aqui citados, mas que de algum modo contribuíram para essa realização, meus sinceros agradecimentos.

“Eu sou parte de uma equipe. Então, quando venço, não sou eu apenas quem vence. De certa forma, termino o trabalho de um grupo enorme de pessoas”.

(Ayrton Senna)

RESUMO

Para alcançar a máxima eficiência no controle químico de plantas daninhas, é imprescindível investir no desenvolvimento de formulações otimizadas e adequadas para o sistema de cultivo, assim como conhecer as características físico-químicas da molécula e os processos envolvidos na sua dinâmica ambiental. Desse modo, o presente trabalho foi realizado com o intuito de determinar a dinâmica de formulações do herbicida clomazone no solo, em palha de milho e em plantas de soja, com aplicação em pós-emergência da cultura. Em todos os estudos foram realizadas aplicações de quatro formulações de clomazone, sendo elas: Kaivana® CS, Reator® CS, Gamit Star® EC e GrandeBR EC, na dose de 720 g i.a. ha⁻¹. Os experimentos de dinâmica no solo e em palha foram implantados em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições. Para o estudo em solo, foi utilizado um solo com textura média acondicionado em um recipiente plástico e em sua superfície os produtos foram aplicados com o auxílio de uma micropipeta de repetição. Em seguida, as amostras tratadas foram homogeneizadas e transferidas para cápsulas de polipropileno que, posteriormente, foram submetidas à simulação de chuvas aos 1, 3, 7, 14 e 30 dias após a aplicação (DAA). No segundo estudo, os produtos foram aplicados em cápsulas preenchidas com palha de milho, equivalente a 6 t ha⁻¹, submetidas à simulação de diferentes lâminas de chuva (10, 20, 35, 50 e 100 mm), 1 DAA. As soluções lixiviadas do solo e da palha foram coletadas e armazenadas para determinação dos teores de clomazone por cromatografia e espectrometria de massas. O estudo em plantas de soja foi implantado em delineamento inteiramente ao acaso, com oito repetições. Os tratamentos consistiram na aplicação das quatro formulações de clomazone em plantas de soja, submetidas à simulação de 20 mm de chuva aos 1, 3 e 7 DAA, sendo adicionado um tratamento sem chuva simulada. Foram determinados os teores de massa seca das plantas (20 DAA) e realizada a coleta das unidades experimentais (1, 3 e 7 DAA) para a quantificação dos teores de clomazone e seus metabólitos que se apresentaram interna e externamente às folhas de soja, ambos realizados por cromatografia e espectrometria de massas. Os produtos microencapsulados, Kaivana e Reator, apresentaram liberação lenta e prolongada da molécula no solo, o que pode resultar em um aumento do seu efeito residual, devido ao rompimento gradativo das cápsulas ao longo do tempo. O microencapsulamento do clomazone influenciou a dinâmica inicial do herbicida, uma vez que a maior fração da molécula estava preservada na matriz polimérica da formulação, ficando menos sujeita aos processos de perdas e proporcionando maior saída do produto da palha de milho, após uma chuva e/ou irrigação. Quando aplicada em pós-emergência da cultura da soja, a formulação microencapsulada se mostrou mais segura com relação à formulação convencional (concentrado emulsionável), fato este relacionado aos menores teores internos encontrados nas plantas e, conseqüentemente, menores reduções nos teores de massa seca.

Palavras-chave: formulação microencapsulada; lixiviação; absorção; seletividade.

ABSTRACT

To achieve maximum efficiency in the chemical control of weeds, it is essential to invest in the development of optimized formulations suitable for the cultivation system, as well as knowing the physicochemical characteristics of the molecule and the processes involved in its environmental dynamics. Therefore, the present work was carried out with the aim of determining the dynamics of formulations of the herbicide clomazone in the soil, in corn crop residue and in soybean plants, with application in post-emergence of the crop. In all studies, four formulations of clomazone were applied, namely: Kaivana® CS, Reator® CS, Gamit Star® EC and GrandeBR EC, were used at a rate of 720 g a.i. ha⁻¹. Soil and straw dynamics experiments were implemented in a completely randomized design, with four replications. For the soil study, a medium textured soil was used, packed in a plastic container and the products were applied to its surface with the aid of a repeating micropipette. Then, the treated samples were homogenized and transferred to polypropylene capsules, which were subsequently subjected to rainfall simulation at 1, 3, 7, 14 and 30 days after application (DAA). In the second study, the products were applied in capsules filled with corn straw, equivalent to 6 t ha⁻¹, subjected to simulation of different rainfall volumes (10, 20, 35, 50 and 100 mm), 1 DAA. Leached soil and straw solutions were collected and stored to determine clomazone levels by chromatography and mass spectrometry. The study on soybean plants was implemented in a completely randomized design, with eight replications. The treatments consisted of applying the four clomazone formulations to soybean plants, subjected to simulated 20 mm of rainfall at 1, 3 and 7 DAA, with the addition of a treatment without simulated rainfall. Dry mass levels of the plants were determined (20 DAA) and the experimental units were collected (1, 3 and 7 DAA) to quantify the levels of clomazone and its metabolites that were present internally and externally to soybean leaves, both carried out by chromatography and mass spectrometry. The microencapsulated products, Kaivana and Reator, exhibited a slow and prolonged release of the molecule into the soil, which could result in an increase in its residual effect, due to the gradual rupture of the capsules over time. Microencapsulation of clomazone influenced the initial dynamics of the herbicide, since the largest fraction of the molecule was preserved in the polymeric matrix of the formulation, being less subject to loss processes and providing greater output of the product from the corn straw, after rain and/ or irrigation. When applied post-emergence of soybean crops, the microencapsulated formulation proved to be safer compared to the conventional formulation (emulsifiable concentrate), a fact related to the lower internal levels found in the plants and, consequently, smaller reductions in dry mass levels.

Keywords: microencapsulated formulation; leaching; absorption; selectivity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Manejo de plantas daninhas na cultura da soja	19
2.2	Dinâmica de herbicidas no ambiente.....	21
2.3	Caracterização do herbicida clomazone.....	25
2.4	Formulações	28
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.1	Implantação dos experimentos	31
3.1.1	Dinâmica de formulações de clomazone no solo	31
3.1.2	Dinâmica de formulações de clomazone em palha.....	34
3.1.3	Dinâmica de formulações de clomazone em plantas de soja	36
3.2	Procedimentos laboratoriais	38
3.3	Análise estatística	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Dinâmica de formulações de clomazone no solo	46
4.2	Dinâmica de formulações de clomazone em palha.....	49
4.3	Dinâmica de formulações de clomazone em plantas de soja	53
5	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é líder mundial em produção e exportação de soja. Para a safra 2023/24, já foram semeados no país 45.0309 mil hectares, com uma produtividade média estimada de 3.535 kg ha⁻¹ (CONAB, 2023).

A sojicultura brasileira moderna exige a utilização de tecnologias adequadas para seu crescimento, desenvolvimento e produção, e dentre essas tem-se a adoção do sistema de plantio direto (SPD). Segundo a Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha (FEBRAPDP), em 2018 o sistema já era utilizado em, aproximadamente, 33 milhões de hectares em campos de produção de cereais, sendo o país com a maior área de adoção desse sistema.

O SPD consiste na semeadura sobre os resíduos vegetais da cultura anterior ou de plantas cultivadas para este fim, além de plantas daninhas dessecadas. Esta prática conservacionista é considerada por diversos autores muito vantajosa em relação ao sistema convencional, devido a sua maior sustentabilidade ambiental e econômica (Oliveira *et al.*, 2001).

Entretanto, para o sucesso desse sistema são necessários cuidados específicos de manejo, ressaltando o eficiente controle das plantas daninhas que, por sua vez, é bastante complexo devido à presença de palhada que, por um lado, reduz a comunidade infestante (Azania *et al.*, 2006; Correia; Durigan, 2004), mas por outro modifica o comportamento dos produtos com ação preferencial ou exclusiva no solo.

Neste cenário, os herbicidas são aplicados sobre a palha, que age como uma barreira física que impede a chegada desses produtos ao solo, alterando a sua dinâmica e tornando-os vulneráveis à volatilização, à degradação térmica e à fotólise, até que ocorra a sua transposição para o solo após ocorrência de chuvas ou irrigações (Banks; Robinson, 1982; Locke; Bryson, 1997).

São muitos os herbicidas que podem ser utilizados no manejo químico de plantas daninhas na cultura da soja, entre eles encontra-se o herbicida clomazone, pertencente ao mecanismo de ação dos inibidores da enzima Deoxy-D-Xylulose Phosphate Synthase (DXP).

O clomazone [2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one] integra o grupo químico das isoxazolidinonas, e possui amplo espectro de controle quando

aplicado em pré e pós-emergência inicial de espécies monocotiledôneas e algumas dicotiledôneas.

Em termos de características físico-químicas, o clomazone é solúvel em água (1.100 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e moderadamente volátil (pressão de vapor de $1,92 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), podendo apresentar perdas expressivas durante e após a aplicação (Tropaldi *et al.*, 2019). Quando aplicado na superfície do solo pode lixiviar-se para as camadas mais profundas, chegando às raízes das plantas e causando danos às mais sensíveis (Rodrigues; Almeida, 2005).

Em altas temperaturas, como as encontradas na superfície da palha, as perdas podem ser intensificadas, aumentando o potencial de contaminação ambiental e de lavouras vizinhas, além de reduzir a eficácia do controle de plantas daninhas.

Para reduzir tais perdas, tem-se despendido esforços no desenvolvimento de novas formulações (Parker *et al.*, 2005), sendo a formulação microencapsulada (CS) uma das tecnologias atualmente utilizadas com a finalidade de minimizar problemas inerentes à fitotoxicidade, lixiviação, volatilização, deriva, degradação e transposição dos herbicidas no sistema solo-palha (Sopeña *et al.*, 2009; Wibowo *et al.*, 2014), devido à liberação lenta do ingrediente ativo pela cápsula.

Assim, para alcançar máxima eficiência no controle químico de plantas daninhas, é imprescindível investir no desenvolvimento de formulações otimizadas e adequadas para o sistema de cultivo, assim como conhecer as características físico-químicas da molécula e os processos envolvidos na sua dinâmica ambiental. Entretanto, são poucas as informações disponíveis sobre as diferentes formulações do herbicida clomazone aplicadas na cultura da soja, com relação à esses aspectos.

Neste sentido, o presente trabalho foi realizado com o intuito de determinar a dinâmica de formulações do herbicida clomazone no solo, em palha de milho e em plantas de soja, com aplicação em pós-emergência da cultura.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Manejo de plantas daninhas na cultura da soja

Devido aos fatores climáticos e de cultivo, o Brasil se destaca como o maior produtor mundial da cultura da soja; no entanto, o clima tropicalizado também é bastante favorável à ocorrência de plantas daninhas, as quais interferem no crescimento, no desenvolvimento e na produtividade da cultura (BARROS *et al.*, 2000). Além da competição pelos recursos do meio, a presença de plantas daninhas pode dificultar a colheita e aumentar o grau de impurezas em sementes ou grãos colhidos. As perdas da produção de grãos de soja em uma lavoura, devido à interferência das plantas daninhas, podem ser superiores a 80%, dependendo da densidade e da composição florística (Chemale; Fleck, 1982; Fleck; Candemil, 1995).

As espécies ocorrentes podem variar de acordo com as regiões produtoras, no entanto, pode-se citar plantas da família Amaranthaceae, como *Alternanthera* spp. e *Amaranthus* spp., Asteraceae, como *Conyza* spp. e *Bidens* spp., Brassicaceae, como *Raphanus raphanistrum*, Commelinaceae, como *Commelina* spp., Convolvulaceae, como *Ipomea* spp. e *Merremia* spp., Euphorbiaceae, como *Euphorbia heterophylla* e *Chamaesyce* spp., Fabaceae, como *Senna obtusifolia*, Lamiaceae, como *Leonotis nepetifolia* e *Leonurus sibiricus*, Malvaceae, como a *Sida rhombifolia*, Poaceae, como *Avena fatua*, *Urochloa* spp., *Cenchrus echinatus*, *Chloris* spp., *Digitaria* spp., *Echinochloa colonum*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Panicum maximum*, entre outras (Gazziero *et al.*, 2015).

O manejo adequado das plantas daninhas na cultura da soja é um desafio que varia conforme as peculiaridades ambientais e locais das lavouras e, para que seja efetivo, é primordial o conhecimento acerca dos períodos de interferência, que foram denominados por Pitelli e Durigan (1984) como: período anterior à interferência (PAI), que é definido como o período desde a semeadura até o momento em que a planta cultivada consegue conviver com a planta daninha sem que esta reduza significativamente a produtividade; o período total de prevenção à interferência (PTPI) que é o período total em que a cultura deve crescer sem a interferência de plantas invasoras, para que não ocorram prejuízos; e entre o PAI e o PTPI, ocorre um terceiro período denominado período crítico de prevenção à

interferência (PCPI), que é o período em que, obrigatoriamente, alguma medida de controle deve ser adotada.

Os períodos de interferência podem variar de acordo com a cultivar escolhida, tipo de solo e clima, data de semeadura, cobertura do solo, entre outros (Agostinetto *et al.*, 2015). Spadotto *et al.* (1994) definiu o PCPI da soja entre 21 e 31 dias após a emergência da cultura, enquanto Nepomuceno *et al.* (2007) definiu o PCPI para a cultivar CD 201 dos 33 aos 66 dias após a emergência no sistema de semeadura direta e dos 34 aos 76 dias após a emergência para a cultivar M-SOY-6101 no sistema de semeadura convencional. Desta maneira, evidencia-se os diferentes períodos de interferência variando com diversas características, e que o manejo adequado precisa ser realizado dentro deste espaço de tempo. Para isso, existem vários métodos de controle que podem ser empregados, como, por exemplo, o método preventivo, mecânico, físico, biológico, cultural e químico.

Uma das técnicas utilizadas no cultivo da soja, que se encaixa no método de controle físico de plantas daninhas, é o sistema de plantio direto com formação de cobertura morta, cuja decomposição pode acarretar em alterações a médio e longo prazos na população das principais plantas daninhas presentes na área (Vidal; Theisen, 1999; Erasmo *et al.*, 2004), uma vez que pode promover a liberação de compostos alelopáticos (Nimbal *et al.*, 1996), causar alterações físicas no solo (as quais podem afetar a germinação das sementes de espécies daninhas) (Teasdale; Mohler, 1993) e reduzir a disponibilidade da radiação solar (Facelli; Pickett, 1991), o que reflete diretamente na redução da infestação de plantas daninhas.

Entretanto, se por um lado a cobertura morta reduz a comunidade infestante, por outro, ela modifica o comportamento dos produtos com ação preferencial ou exclusiva no solo, interferindo na eficiência do controle químico.

O controle químico, por sua vez, é o mais utilizado na cultura da soja, pelo fato de haver inúmeros produtos eficientes registrados para essa cultura no Brasil, além de ser um método econômico e de alto rendimento, em comparação com os demais. Ele consiste na aplicação de herbicidas que irão interferir em processos bioquímicos e fisiológicos das plantas daninhas, e que podem ser utilizados em condições de pré-plantio, pré-emergência da cultura e das plantas daninhas e em pós-emergência da cultura e das plantas daninhas (Constantin, 2011).

Os fatores que devem ser considerados na escolha do herbicida são: eficiência sobre a planta daninha alvo, tolerância da cultura (seletividade), residual

do herbicida, tipo de solo, sistema de cultivo, cultura que será usada em sucessão e/ou rotação e culturas adjacentes (Agostinetto *et al.*, 2015).

Com a predominância do sistema de plantio direto na soja, o controle por meio de herbicidas ganhou ainda mais importância em substituição ao controle realizado por meio de arações e gradagens, no cultivo convencional (Gomes Jr; Christoffoleti, 2008). Contudo, devido à palhada atuar como uma barreira física que impede a chegada dos produtos ao solo, mais complexo se tornou o manejo.

Durante o período em que permanecem sobre a palha, os herbicidas tornam-se extremamente vulneráveis e podem ser facilmente volatilizados ou degradados pela ação da luz e altas temperaturas, especialmente os produtos com baixa solubilidade que têm maior dificuldade em transpor a palha, permanecendo assim por um período prolongado sobre ela (Matos, 2018).

Neste sentido, o transporte dos herbicidas da palha para o solo e, conseqüentemente, sua efetividade no manejo, vai depender de diversos fatores, como, por exemplo, a quantidade e origem do resíduo vegetal; o período e o volume da primeira irrigação ou chuvas após a aplicação, bem como as irrigações subsequentes; as condições climáticas durante e após a aplicação; e, sobretudo, a dinâmica e as características físico-químicas dos herbicidas aplicados (Alleto *et al.*, 2010).

2.2 Dinâmica de herbicidas no ambiente

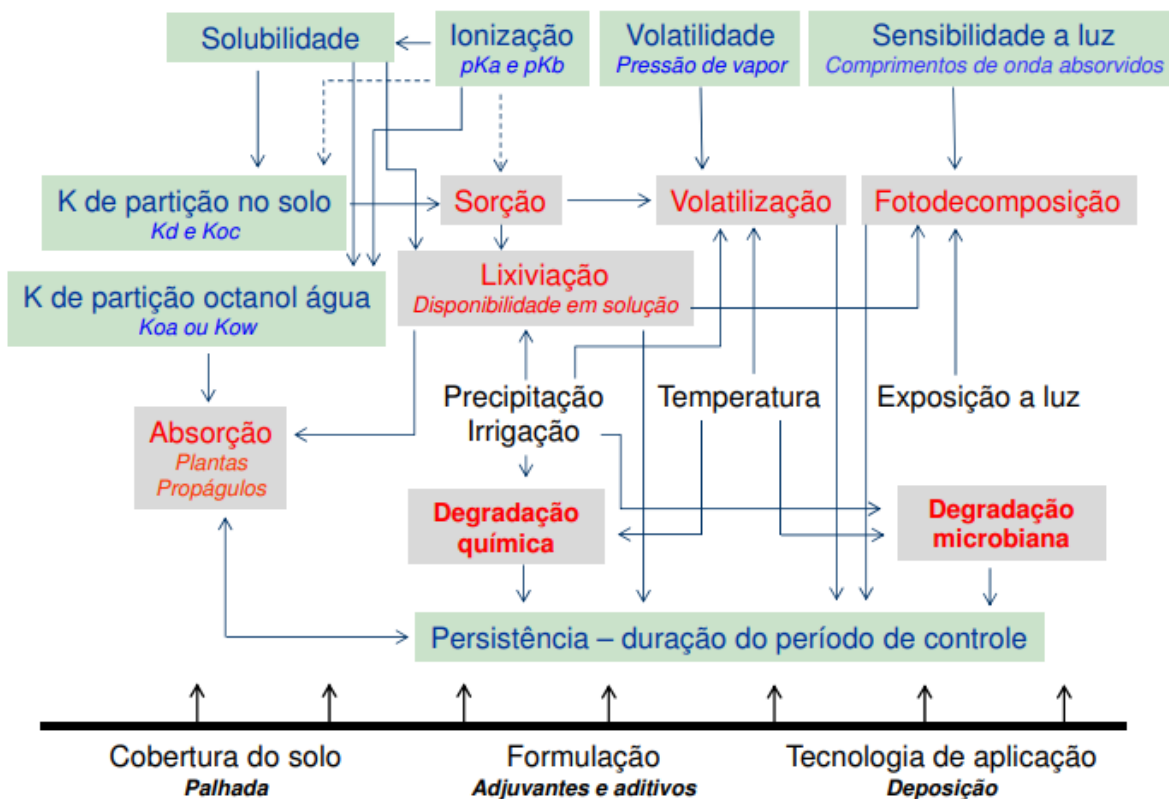
O uso generalizado de herbicidas em grandes áreas produtoras, associado à falta de conhecimento sobre as práticas adequadas de uso, tem gerado preocupações quanto à liberação inadequada desses compostos no ambiente, visto que a maior fração do total dos herbicidas aplicados não atinge a superfície-alvo e acabam sendo lançados direta ou indiretamente sobre o solo, que atua como o principal receptor e acumulador desses compostos (Matos, 2014).

Ao entrar em contato com o solo, os herbicidas podem permanecer na solução ou serem retidos pela sua matriz, sendo regulados por três principais processos: retenção, transporte e transformação. A retenção envolve mecanismos como a absorção pelas plantas, a adsorção aos colóides do solo e a precipitação, e estes influenciam direta ou indiretamente a intensidade do transporte (deriva, escoamento superficial, lixiviação e volatilização) e da transformação (degradação

química, degradação biológica e fotodecomposição) (Correia, 2018). Tais processos se inter-relacionam e são fortemente dependentes das características físico-químicas dos herbicidas; das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo; e das condições ambientais.

Com relação às características físico-químicas dos herbicidas, que determinam o seu comportamento no ambiente, as principais são: coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), constante de dissociação eletrolítica (pK), solubilidade (S), pressão de vapor (PV) e tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) (Oliveira; Brighenti, 2011). A interação destas características e os seus processos estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Esquema da dinâmica de herbicidas no ambiente



Fonte: Velini et al. (2015).

A solubilidade em água de um herbicida se caracteriza pela capacidade que a molécula tem de se dissolver em água pura, a uma determinada temperatura. Esta característica está relacionada com a proporção de herbicida que poderá estar

disponível na solução do solo e, conseqüentemente, ser absorvida pelas raízes e sementes (Carbonari, 2017).

É possível correlacionar o processo de lixiviação com a solubilidade das moléculas. Tal processo é maximizado quando os herbicidas apresentam alta solubilidade e são aplicados em solos com baixo teor de argila e matéria orgânica (Rossi *et al.*, 2005; Inoue *et al.*, 2008). Nessas condições, o herbicida é pouco sorvido e permanece livre na solução do solo, ficando passível à lixiviação (Matos, 2018).

A lixiviação caracteriza-se como a principal forma de transporte e compreende o movimento descendente das moléculas na matriz do solo por fluxo de massa, juntamente com a água (Zapparoli, 2009). É fundamental para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, permitindo que estes possam atingir sementes ou plantas em germinação; entretanto, quando a movimentação é excessiva, o herbicida pode ser carregado para as camadas mais profundas do solo, limitando a sua ação e aumentando as chances de contaminação do lençol freático (Velini, 1992).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) refere-se à proporção entre a quantidade de um determinado herbicida que migra para um composto orgânico apolar (octanol) ou para um composto polar (água), indicando a intensidade da afinidade da molécula pela fase polar, sendo um sinalizador da lipofilicidade do herbicida e de sua bioacumulação (Vassios, 2012), e também da afinidade pela fração orgânica do solo (Regitano; Bonfleur, 2011).

Geralmente, os herbicidas apolares/hidrofóbicos ($K_{ow} > 10.000$) possuem uma maior capacidade de adsorção à fração orgânica dos coloides do solo, enquanto os polares/hidrofílicos ($K_{ow} < 10$) têm uma maior afinidade em relação à fração mineral (Silva *et al.*, 2007). Além disso, tais valores de K_{ow} apresentam, de maneira geral, uma correlação inversa com a solubilidade.

Por possuírem natureza orgânica e afinidade pela matéria orgânica do solo, os herbicidas possuem o coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), que estima a tendência de partição de determinado produto da fase líquida para a matéria orgânica do solo (Schwarzenbach *et al.*, 1993), e tem sido um dos parâmetros mais utilizados para determinar a sorção dos herbicidas à fração orgânica do solo (Oliveira; Brighenti, 2011). Sua definição é bastante semelhante à do K_d , que por sua vez, é um coeficiente que fornece tanto a concentração de uma

molécula herbicida que estará adsorvida pelas partículas do solo, quanto a concentração que estará disponível na solução (Oliveira; Brighenti, 2011). A diferença entre eles é que o Koc está diretamente relacionado com o teor de matéria orgânica no solo.

Herbicidas com altos valores de Koc ficam retidos na matéria orgânica, podendo não estar disponíveis para absorção pelas plantas (Carvalho, 2013). E de acordo com Vidal (2002), Koc e Kow podem apresentar alta correlação, uma vez que, a sorção de compostos lipofílicos é muito relacionada à fração orgânica do solo.

A pressão de vapor corresponde à pressão do estado de vapor de uma determinada molécula em equilíbrio com a fase líquida ou sólida, indicando o grau de volatilização da molécula, ou seja, a sua capacidade de alterar seu estado físico da forma líquida ou sólida para a forma gasosa e se perder para a atmosfera (Silva; Monquero, 2013). Neste mesmo sentido, tem-se a constante da Lei de Henry, que é definida pela partição vapor-líquido (Lavorenti; Prata; Regitano, 2003), sendo também importante para determinar a volatilização de herbicidas quando dissolvidos em água.

A constante que se refere à capacidade de dissociação eletrolítica de ácidos e bases (pKa/pKb) representa o valor de pH em que 50% das moléculas se encontrarão na forma ionizada e 50% na forma molecular. O grau de dissociação, além de influenciar a movimentação do herbicida na planta, bem como sua mobilidade e sorção no solo, também altera a capacidade de retenção dos herbicidas nos coloides orgânicos e minerais do solo, além da degradação e persistência (Carbonari, 2017).

Herbicidas catiônicos (básicos) são capazes de receber prótons e os herbicidas aniônicos (ácidos) de doar prótons, já as formas não-iônicas são moléculas cujas propriedades físico-químicas independem do pH da solução onde o herbicida está atuando (Christoffoleti *et al.*, 2008).

A meia-vida é definida pelo tempo, em dias, necessário para que 50% das moléculas de um determinado composto sejam dissipadas, envolvendo os processos de fotodegradação, degradação química e degradação biológica (Silva *et al.*, 2007). É normalmente utilizado como um indicador da persistência de um herbicida no ambiente e depende de fatores como o solo (textura, pH e teor de material orgânico), população microbiana (atividade e densidade), ambiente

(radiação, temperatura e precipitação) e práticas culturais (sistema de semeadura e manejo) (Matos, 2014).

O aumento da persistência dos herbicidas no solo estende o período de controle das plantas daninhas pelas aplicações em pré-emergência, entretanto também pode aumentar a probabilidade de contaminação ambiental e os efeitos indesejados em culturas subsequentes (Long; Li; Wu, 2014).

Em sistemas de cultivo mínimo, plantio direto e produção de cana crua, a palhada também pode influenciar na dinâmica de herbicidas no solo. Conforme já exposto, a palha intercepta os herbicidas aplicados, retendo-os em sua superfície, até que ocorram chuvas ou irrigações que irão carregá-los ao solo, o que pode acarretar em significativas perdas (Marble, 2015).

A exposição da molécula do herbicida na superfície da palha favorece sua fotodegradação e volatilização, uma vez que, ali se encontram temperaturas mais elevadas e há maior exposição à radiação solar (Carbonari, 2017; Locke; Bryson, 1997). Além disso, a rugosidade da superfície do solo é diferente da superfície da palha, assim como a penetração de luz, o que pode justificar uma possível fotodegradação diferenciada para um herbicida aplicado diretamente no solo ou na palha (Carbonari *et al.*, 2016).

A presença da palha, ainda, pode aumentar a capacidade de sorção e reduzir a lixiviação dos herbicidas para o solo, afetando a atividade e a persistência desses compostos (Reddy; Locke; Gaston, 1997). Nestas circunstâncias, o comportamento dos herbicidas em solos com palha e a sua eficácia no controle de plantas daninhas, vai depender das características da molécula e da formulação, das propriedades do solo e das condições climáticas da região de cultivo (Carbonari, 2017).

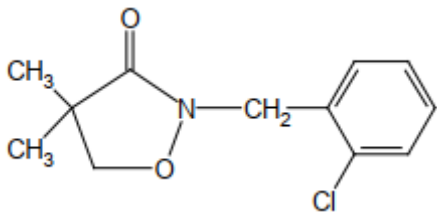
Pelo exposto, verifica-se a importância do conhecimento das características físico-químicas dos produtos e do solo para que se possa estimar o comportamento do herbicida no ambiente, com redução dos impactos ambientais e maior eficácia no controle das plantas daninhas (Firmino *et al.*, 2008).

2.3 Caracterização do herbicida clomazone

Entre os herbicidas registrados no Brasil, o clomazone é uma das moléculas utilizadas com segurança e alta performance no controle, em pré e pós emergência condicional, das principais gramíneas e algumas folhas largas, principalmente nas

culturas da soja, feijão, arroz, algodão, milho, tabaco, arroz, cana-de-açúcar e mandioca (Zanella *et al.*, 2008). Um resumo das características físico-químicas do clomazone, que interferem na sua dinâmica no ambiente, é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas do herbicida clomazone

Características	Clomazone
Estrutura química	
Fórmula molecular	$C_{12}H_{14}ClNO_2$
Nomenclatura (IUPAC)	2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one
Grupo químico	Isoxazolidinone
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	239,7
Densidade ($g\ mL^{-1}$ a 20 °C)	1,19
Solubilidade em água a 25°C ($mg\ L^{-1}$)	1.100 (alta)
Kow	350
pKa	Não ionizável
Pressão de vapor a 25°C (Pa)	$1,92 \times 10^{-2}$ (Moderadamente volátil)
Meia-vida (dias)	24 (Não persistente)
Koc ($mL\ g^{-1}$)	300 (Moderadamente móvel)
GUS	2,72
Índice de potencial de lixiviação	(Transição)

Fonte: Adaptado de Shaner (2014); PPDB (2023).

Este ingrediente ativo pertence ao mecanismo de ação dos Inibidores da Deoxy-D-Xylulose Phosphate Synthase (DXP) (HRAC, grupo 13 [F4]), e é considerado como um pró-herbicida, uma vez que precisa ser metabolizado para forma 5-keto-clomazone, por meio das hemoproteínas do sistema citocromo P-450 monoxigenase, para então tornar-se ativo como herbicida (Yun *et al.*, 2005).

A via metabólica do herbicida clomazone foi demonstrada por EINaggar *et al.* (1992), onde evidenciou o processo de hidroxilação da molécula levando à formação de 5-OH-clomazone, que após mais uma etapa de oxidação deu origem ao metabólito 5-keto-clomazone. Estudos realizados por Mueller *et al.* (2000) demonstraram que o clomazone não tem efeito na inibição de carotenoides, enquanto o metabólito 5-keto-clomazone foi responsável por inibir a 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate synthase (DXS), enzima chave na via fosfato metil-eritrol (MEP), que sintetiza plastídeos isoprenóides, precursores do pigmento fotossintético, acarretando em redução do nível de caroteno e fitol e, conseqüentemente, de clorofila (Ferhatoglu; Barrett, 2006; Dayan; Watson, 2011; Dayan; Zaccaro, 2012).

A perda de clorofila e, conseqüentemente, o aparecimento do sintoma característico de albinismo nas plantas sensíveis, é resultado da fotooxidação da clorofila, que ocorre após ela ser transformada da forma singlet para a forma triplet (mais reativa). Nesse estado, a energia é, normalmente, dissipada por meio dos carotenoides; entretanto, na ausência destes pigmentos, tal dissipação não ocorre e se iniciam reações de degradação, entre as quais está a destruição da clorofila. Portanto, sem a presença dos carotenoides, as clorofilas não são capazes de se manterem funcionais e estáveis (Oliveira Júnior, 2011).

Com relação à seletividade, as culturas do algodão e arroz possuem tolerância ao herbicida clomazone devido à inibição da enzima citocromo P-450 monoxigenase presente nas células do mesófilo, por meio do uso de protetores (safeners), como o dietholate. Esses compostos, que possuem o fosforoditioato em sua estrutura, são responsáveis pela diminuição da atividade do citocromo, evitando que o clomazone seja convertido na sua forma ativa (5-keto-clomazone) (Ferhatoglu; Barrett, 2006). No caso da soja, a seletividade do clomazone pode estar relacionada a um somatório de outros fatores secundários, como hidroxilação, rompimento da cadeia no radical N-CH₂, conjugação com metabólitos, metabolismo mais intenso e menor translocação para locais de atuação (Oliveira Júnior, 2011).

Atualmente, no Brasil, os principais produtos à base de clomazone são comercializados pelos nomes comerciais de Gamit, Gamit Star e GrandeBR, cujas formulações são do tipo Concentrado Emulsionável (EC); e Reator e Kaivana, com formulações do tipo Suspensão de Cápsulas (CS) (Agrofit, 2023).

2.4 Formulações

Normalmente, as moléculas herbicidas em sua forma pura não podem ser aplicadas nesta condição, por não formar soluções químicas estáveis. Para que permaneçam estáveis nas embalagens e, depois, formem caldas que possam ser aplicadas pelos pulverizadores, elas devem ser formuladas (Vidal; Merotto, 2001).

Os herbicidas podem apresentar diferentes formulações para o mesmo princípio ativo, de acordo com as características físico-químicas da molécula. Estas formulações, em sua maioria, são a mistura do princípio ativo e outras substâncias químicas com diversos fins, como solventes, surfactantes e ingredientes inertes que irão viabilizar o armazenamento, transporte e aplicação do produto, sem a perda de suas propriedades herbicidas (Vidal; Merotto, 2001).

As principais formulações de herbicidas utilizadas são soluções (S), suspensões líquidas (SC), concentrados emulsionáveis (EC), pós molháveis (WP) e/ou fluídos. O ingrediente ativo nesses tipos de formulações está prontamente disponível para processos como degradação química e/ou biológica, fotodegradação, adsorção, escoamento superficial, lixiviação ou perdas por volatilização (Schreiber, 2012). Wauchope *et al.* (1990) relataram perdas de 9 a 12% do ingrediente ativo em formulações com grânulos dispersíveis (WG) e pó molhável (WP), e de 4 a 8% tanto em formulações de concentrados emulsionáveis (EC), quanto em formulações líquidas (SC).

Para mitigar tais perdas, novas formulações foram desenvolvidas e, hoje em dia, além das formulações convencionais, está disponível a formulação microencapsulada (suspensão de cápsulas - CS).

O microencapsulamento consiste em um processo de revestimento de uma substância ativa com um agente encapsulante, geralmente um material polimérico, que atua como um filme protetor, isolando a substância (gotículas líquidas, partículas sólidas ou material gasoso) e evitando o efeito de sua exposição inadequada (Schreiber, 2012). É uma tecnologia que vem sendo bastante difundida,

pois torna a ação do produto mais eficaz, diminuindo as perdas deste por degradação, deriva, volatilização e lixiviação, prevenindo a contaminação ambiental (Kumbar; Aminabhavi, 2002; Bajpai; Giri, 2002). Além disso, formulações microencapsuladas reduzem a fitotoxicidade nas culturas de interesse; aumentam a duração da atividade e a eficácia do princípio ativo, tanto no solo como nas folhas; melhoram a transposição do herbicida de resíduos vegetais para o solo; conferem boa tolerância em épocas secas; possuem maior compatibilidade nas associações com outros herbicidas; e facilitam o manejo, trazendo consistência nos resultados e segurança nas lavouras (Sopeña *et al.*, 2009).

No caso do clomazone, formulações com o ingrediente ativo microencapsulado podem fornecer uma alternativa otimizada, eficaz, segura e mais favorável ao meio ambiente do que as formulações convencionais. A diferença entre elas, é que nas microencapsuladas apenas uma parte do ingrediente ativo está disponível no solo, em determinado momento. A maior parte do herbicida está presa na formulação de forma inerte na matriz ou perto da superfície do solo, ficando menos sujeita aos processos de perdas supramencionados (Vasilakoglou; Eleftherohorinos, 1997).

Tropaldi e colaboradores (2019), avaliando o efeito de formulações EC e CS de clomazone, sob diferentes condições de aplicação (solo úmido/ solo seco; com palha de cana-de-açúcar/ sem palha; com simulação de chuva 1 dia após a aplicação/ sem simulação de chuva), observaram que a formulação microencapsulada (CS) apresentou melhor desempenho nas condições menos adequadas de aplicação, quando comparada com a convencional (EC), indicando a influência do tipo de formulação na dinâmica e efetividade do produto.

No mesmo sentido, diferenças na seletividade de formulações de clomazone foram relatadas em várias culturas, como milho, sorgo e arroz (Schreiber *et al.*, 2015), pinhão manso (Berté *et al.*, 2015) e mandioca (Scariot *et al.*, 2013). Nestes estudos, a maior seletividade encontrada para a formulação microencapsulada foi atribuída à liberação lenta (*“slow release”*) da molécula, que minimizou os efeitos indesejáveis para as culturas, à medida que se manteve eficaz para o controle das plantas daninhas.

Fleming *et al.* (1992), observaram que a formulação microencapsulada resulta em maior concentração dos herbicidas na superfície do solo. Conforme já exposto, isso se deve ao fato de que estes estão menos suscetíveis à perdas no ambiente,

como também verificado por Schreiber (2012), o qual afirma que o clomazone microencapsulado tem seu potencial de volatilização reduzido. Com a perda reduzida, o produto permanece disponível em maior quantidade e por mais tempo e, portanto, a sua atuação sobre o metabolismo da planta é maior, refletindo em menor produção de matéria seca das plantas daninhas.

Visto a relevância de se minimizar as perdas do herbicida para o ambiente, que tem como consequência o aumento da contaminação ambiental e de lavouras vizinhas, bem como a redução da eficácia do controle de plantas daninhas, investimentos em formulações otimizadas e estudos que avaliem o efeito destas, acerca da sua dinâmica em solo, palha e planta, são de grande importância para o sucesso dos sistemas de produção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos estudos com diferentes formulações de clomazone foram implantados e conduzidos três experimentos no laboratório do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), pertencente a Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, SP (22°84’S; 48°42’W Gr.).

O primeiro avaliou a dinâmica do clomazone no solo com textura média, submetido à simulação de chuva em diferentes períodos após a aplicação dos produtos, enquanto no segundo foi avaliada a dinâmica de passagem pela palha de milho das formulações de clomazone, após a simulação de diferentes lâminas de chuva. Um terceiro experimento foi conduzido para determinar o efeito de formulações de clomazone e intervalos sem chuva na absorção de plantas de soja.

3.1 Implantação dos experimentos

3.1.1 Dinâmica de formulações de clomazone no solo

Os tratamentos consistiram na aplicação de quatro formulações de clomazone, na dose de 720 g i.a. ha⁻¹, sendo duas microencapsuladas (CS): Kaivana® (Ourofino Química S.A.) e Reator® (FMC Química do Brasil Ltda.); e duas concentrado emulsionável (EC): Gamit Star® (FMC Química do Brasil Ltda.) e GrandeBR (Ourofino Química S.A.). O experimento foi implantado em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições.

Uma alíquota de 32 g de solo foi acondicionada em recipientes plásticos de 80 mL e em sua superfície os produtos foram aplicados com o auxílio de uma micropipeta de repetição. Cada unidade experimental recebeu 32 uL da solução herbicida, equivalente ao volume de aplicação de 200 L ha⁻¹ (Figura 2). Os resultados das análises físico-químicas do solo utilizado encontram-se na Tabela 2.

Figura 2 – Aplicação dos tratamentos com micropipeta de repetição

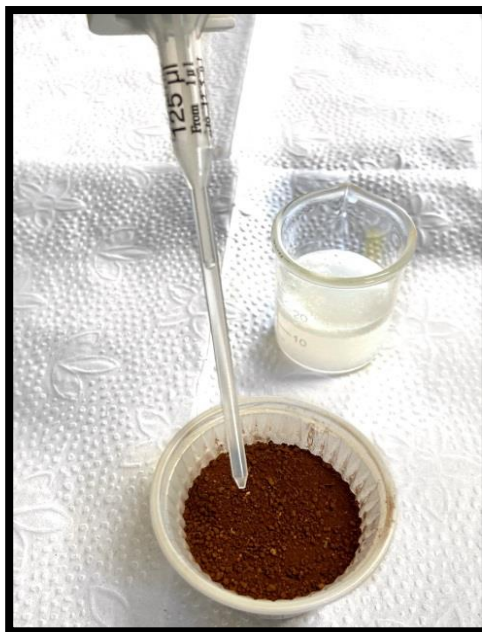


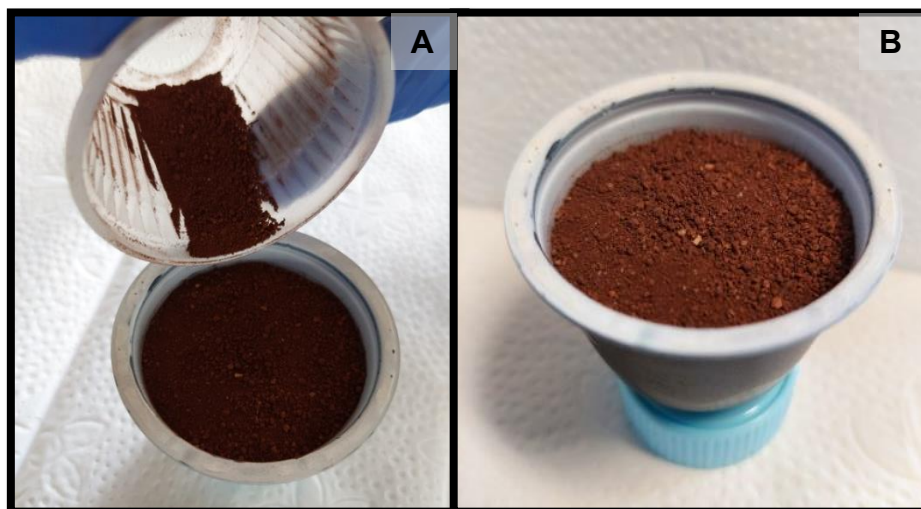
Tabela 2 – Análise físico-química do solo utilizado no experimento

Ph	M.O.	P _{resina}	H+Al ³⁺	K	Ca	Mg	SB	CTC	V
CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	-----mmol _c dm ⁻³ -----			-----			%
4,1	19	9	52	1,2	6	6	13	65	20
Areia		Argila		Silte		Textura do solo			
-----g kg ⁻¹ -----									
587		317		96		Média			

M.O. = matéria orgânica; SB = soma de bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = saturação de bases (%).

Após a aplicação dos tratamentos, o solo foi homogeneizado e transferido para recipientes de 4,5 cm de diâmetro (cápsulas de laminado de polipropileno), contendo um filtro e 5 g de areia lavada para evitar perdas de solo (Figura 3).

Figura 3 – Reconstituição do solo tratado e homogeneizado nas unidades experimentais (A); Unidade experimental preenchida com solo de textura média (B)



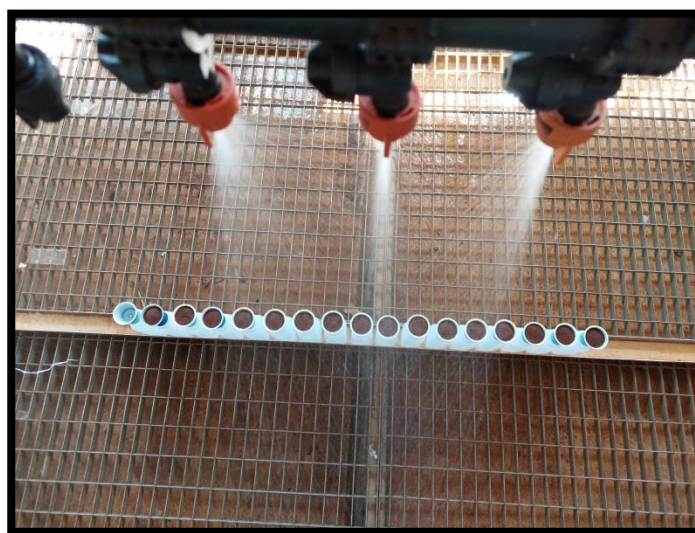
As unidades experimentais foram mantidas em ambiente externo, sob radiação solar, protegidas por uma estrutura fechada com circulação forçada de ar e com uma cobertura de 0,5 cm de quartzo (transmissão da radiação solar sem interferências), por até 30 dias após a aplicação (DAA), representada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura de quartzo onde as unidades experimentais foram mantidas



As unidades experimentais foram submetidas à simulação de chuva aos 1, 3, 7, 14 e 30 dias após a aplicação (DAA), com 2 lâminas de água (Figura 5). A primeira, de 11,33 mm, realizada para saturação do solo (volume estimado em testes prévios, de acordo com a capacidade de campo) e uma segunda lâmina, de 33,99 mm, foi simulada para permitir a movimentação do herbicida presente no solo tratado.

Figura 5 – Chuva simulada sobre as unidades experimentais preenchidas com solo



A simulação das lâminas de chuva foi em um equipamento de pulverização em sala fechada, constituído de uma estrutura metálica, com dimensões de 3 m de altura e 2 m de largura, permitindo o acoplamento de uma estrutura móvel por uma área total de 12 m². À estrutura foi acoplada uma barra constituída por oito pontas de pulverização de jato plano uniforme DG95.05EVS (Teejet®, Wheaton, IL, USA), espaçadas em 10 cm, mantida a 1,4 m de altura das unidades experimentais e operada para produção das lâminas determinadas.

As soluções lixiviadas em cada período foram coletadas, medidas e armazenadas para posterior determinação dos teores de clomazone.

3.1.2 Dinâmica de formulações de clomazone em palha

Para este estudo, foram utilizados os mesmos tratamentos do item 3.1.1, com as formulações do herbicida clomazone. O experimento foi implantado em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições.

As unidades experimentais corresponderam a recipientes de 4,5 cm de diâmetro (cápsulas de laminado de polipropileno), preenchidas com palha de milho, equivalente a 6 toneladas ha^{-1} , cortadas em pedaços de, aproximadamente, 0,5 x 0,5 cm. A palha utilizada foi coletada à campo, diretamente das plantas para evitar a contaminação com possíveis herbicidas presentes no solo (Figura 6).

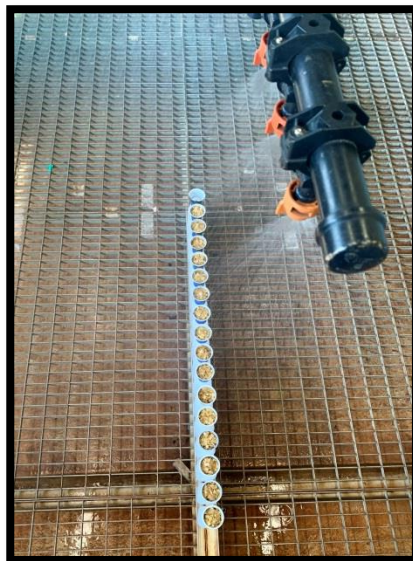
Figura 6 – Unidade experimental preenchida com palha de milho



A aplicação das formulações do herbicida na superfície da palha foi realizada utilizando-se um pulverizador estacionário instalado em ambiente fechado, provido com quatro pontas de pulverização de jato plano XR110.02VS (Teejet®, Wheaton, IL, USA), espaçadas 0,5 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação à superfície dos alvos. O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h^{-1} , com volume de calda de 200 L ha^{-1} e pressão constante de 150 kPa pressurizado por ar comprimido. As condições no momento da aplicação foram monitoradas, e a temperatura encontrava-se em 27°C, com umidade relativa do ar de 58%.

As unidades experimentais foram submetidas à simulação de chuva, 24 horas após a aplicação, com lâminas acumuladas de 10, 20, 35, 50 e 100 mm. Para tal, também se utilizou uma segunda barra acoplada ao equipamento de pulverização, conforme supramencionado no item 3.1.1 (Figura 7).

Figura 7 - Chuva simulada sobre as unidades experimentais preenchidas com palha de milho



As soluções resultantes da transposição dos cinco volumes de chuva na palha foram coletadas para posteriores análises laboratoriais.

3.1.3 Dinâmica de formulações de clomazone em plantas de soja

Para este estudo, também foram utilizados os mesmos tratamentos do item 3.1.1, com as formulações do herbicida clomazone. O experimento foi implantado em delineamento inteiramente ao acaso, com oito repetições.

As unidades experimentais corresponderam a vasos plásticos com capacidade de 1,7 L de volume, preenchidos com 0,5 kg de substrato comercial (Carolina Soil®), composto por superfosfato simples, nitrato de potássio, turfa, vermiculita expandida e casca de pinus, enriquecido com macro e micronutrientes, com pH 5,8 ($\pm 0,5$). Foram semeadas seis sementes de soja em cada unidade experimental, cultivar NA 5909 RG. Após a emergência das plantas foi realizado desbaste, mantendo-se apenas uma planta por vaso.

Assim que as plantas atingiram o estágio fenológico V4, quando o quarto nó estava visível e a terceira folha trifoliada completamente desenvolvida e aberta (Fehr; Caviness, 1977), os tratamentos foram aplicados, utilizando um pulverizador estacionário instalado em ambiente fechado, sob as mesmas condições descritas no item 3.1.2 (Figura 8).

Figura 8 – Aplicação de formulações do herbicida clomazone em plantas de soja



Logo após a aplicação dos tratamentos, as unidades experimentais foram mantidas em casa de vegetação, sendo que aos 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA) foram submetidas à simulação de chuva, onde se utilizou uma segunda barra acoplada ao equipamento de pulverização, conforme citado no item 3.1.1, operada para produção de uma lâmina de 20 mm de água. As unidades experimentais foram acondicionadas em bacias plásticas, para que as amostras do teor do herbicida presente na água da chuva simulada fossem coletadas (Figura 9).

Figura 9 – Chuva simulada sobre plantas de soja



Após a simulação de chuva em cada período, um conjunto de unidades experimentais retornou para a casa de vegetação, juntamente com plantas aplicadas que não foram expostas à chuva simulada, para determinação da massa seca. As folhas da planta das demais unidades experimentais tratadas foram coletadas e submetidas à lavagem, a fim de remover o produto que permaneceu após a simulação de chuva (quantificação de teores externos), e também para quantificar as concentrações internas do herbicida clomazone e seus metabólitos (hydroxyclozomazone e ketoclozomazone).

A massa seca das folhas da planta de cada unidade experimental foi determinada aos 20 dias após a aplicação (DAA), cortando-se as folhas, secando-as até peso constante em estufa de circulação de ar forçada, à temperatura de 55°C, e aferindo-se em balança de precisão (0,001 g). Para o cálculo de porcentagem dessa variável considerou-se os valores de massa seca obtidos nas plantas tratadas em função dos valores das plantas sem tratamento (testemunha).

3.2 Procedimentos laboratoriais

Para a determinação da concentração do herbicida presente na água lixiviada das unidades experimentais com solo e com palha, e do teor do herbicida na água de chuva simulada sobre as plantas, as amostras foram processadas conforme procedimentos descritos a seguir:

a) Para os tratamentos com as formulações convencionais (EC), 2 mL de cada amostra foram filtrados em membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro), transferindo 0,6 mL da amostra filtrada para vials, contendo o mesmo volume de metanol para constituir fase cromatográfica [metanol:água (50:50 v v⁻¹)].

b) Para os tratamentos com formulações microencapsuladas (CS), uma alíquota de 2 mL da solução foi filtrada em membrana porosa de 0,45 µm, permitindo a passagem do ingrediente ativo livre na solução e retenção das cápsulas do herbicida. Essa solução filtrada foi utilizada para quantificar o herbicida livre da amostra.

Em seguida, os filtros utilizados foram submetidos à retrolavagem com 2 mL de metanol e sonicação por 30 minutos, processo necessário para o rompimento das cápsulas e liberação do ativo. Após esse procedimento, foi transferido 0,6 mL da solução resultante da retrolavagem metanólica para vials de cromatografia, e

acrescido 0,6 mL de água ultrapura para constituir fase cromatográfica [metanol:água (50:50 v v⁻¹)].

Os teores de clomazone externo (além daquele presente na água de chuva simulada sobre as plantas) e interno às plantas de soja foram determinados após a coleta das folhas de cada unidade experimental aos 1, 3 e 7 dias após a aplicação dos tratamentos. Posterior à coleta, o material vegetal foi pesado e submetido a duas lavagens com 150 mL de água deionizada. A solução resultante dessas lavagens foi homogeneizada e uma alíquota de 10 mL armazenada, para posterior quantificação do teor do herbicida que se apresentou externamente aos tecidos vegetais (Figura 10). O material vegetal lavado foi armazenado em ultrafreezer à temperatura de -80 °C. Para a determinação dos teores do herbicida na solução de lavagem seguiu-se o mesmo procedimento descrito nos itens a) e b).

Convencionou-se como externo (não absorvido), a somatória dos teores de clomazone encontrados nas amostras de água de chuva e lavagem.

Figura 10 – Lavagem do material vegetal, para posterior quantificação do teor externo do herbicida clomazone

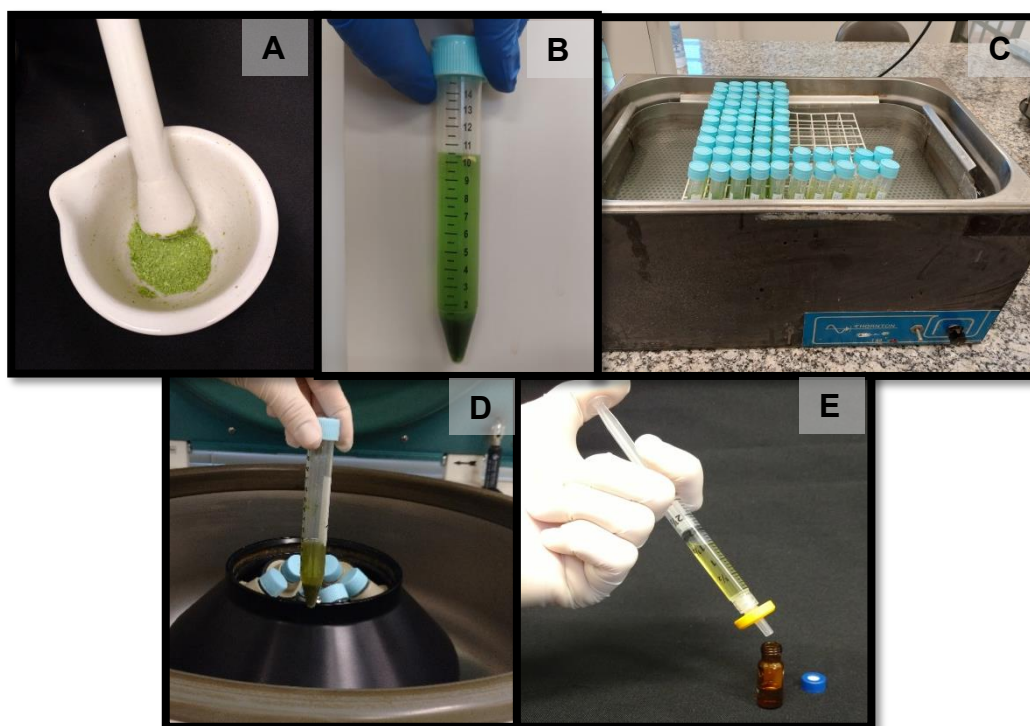


Os teores internos do clomazone e seus metabólitos foram determinados após maceração manual do material vegetal armazenado com nitrogênio líquido e pesagem de 0,2 g do macerado em tubos falcon de 15 mL, aos quais foram adicionados 10 mL da solução extratora [metanol:água (80:20 v v⁻¹)]. Na sequência, as amostras foram submetidas à sonicação por 30 minutos e centrifugação a 5.000 rpm durante 5 minutos (centrífuga Hettich Zentrifugen), para decantação dos fragmentos vegetais. O sobrenadante foi filtrado em membrana porosa (PVDF de

0,45 μm e 13,0 mm de diâmetro) e armazenado em vials, para posterior análise cromatográfica (Figura 11).

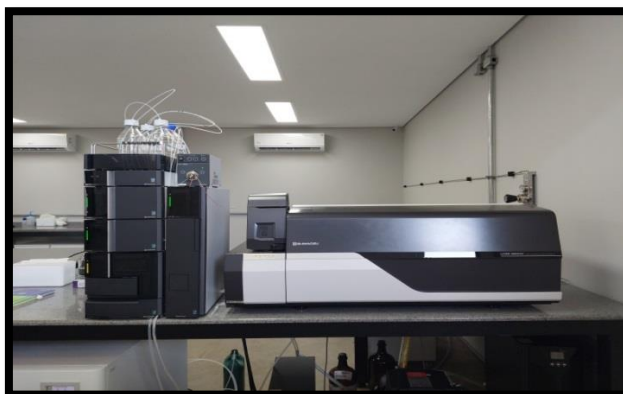
Foi considerado como interno, o teor presente nas folhas após a simulação de chuva e a lavagem, correspondente à fração do produto absorvido e/ou que permaneceu retido nas estruturas foliares (barreiras do apoplasto da planta).

Figura 11 – Procedimentos laboratoriais para quantificação do teor interno de clomazone e seus metabólitos. Maceração (A); Adição da solução extratora (B); Sonicação (C); Centrifugação (D); Filtragem em membrana porosa (E)



A identificação e quantificação do herbicida em todas as amostras ocorreu por meio de cromatografia e espectrometria de massas, por um sistema LC-MS/MS, composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (LCMS-8060NX, Shimadzu Corporation), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (LC-40D XR, Shimadzu Corporation) (Figura 12).

Figura 12 - Cromatógrafo líquido (LCMS-8060NX) acoplado ao espectrômetro de massas (LC-40D XR)



O tempo total da corrida cromatográfica para o clomazone e seus metabólitos foi de 11 minutos, com retenção na coluna cromatográfica de 3,80; 3,41 e 3,50 minutos para clomazone, hydroxyclozomazone e ketoclozomazone, respectivamente, sendo as condições cromatográficas apresentadas na Tabela 3. A curva analítica e o coeficiente de determinação do clomazone e seus metabólitos são representados na Tabela 4. A massa molecular e os fragmentos do herbicida e seus metabólitos está relacionada na Tabela 5, e a Figura 13 mostra os cromatogramas dos compostos analisados.

Tabela 3 – Condições cromatográficas utilizadas para quantificação dos compostos

Coluna analítica	Synergi 2.5 μ Hydro-RP 100Å (50 x 4,6 mm)
Volume de injeção	20 μ l
Fase móvel (pH 7,0)	Fase A (FA) = Água com 0,1% ácido acético Fase B (FB) = Metanol com 0,1% ácido acético
Gradiente	0-1 minuto = 40% FB e 60% FA 1-3 minutos = 95% FB e 5% FA 3-6 minutos = 95% FB e 5% FA 6-8 minutos = 40% FB e 60% FA 11 minutos Stop
Fluxo	0,6 mL min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C

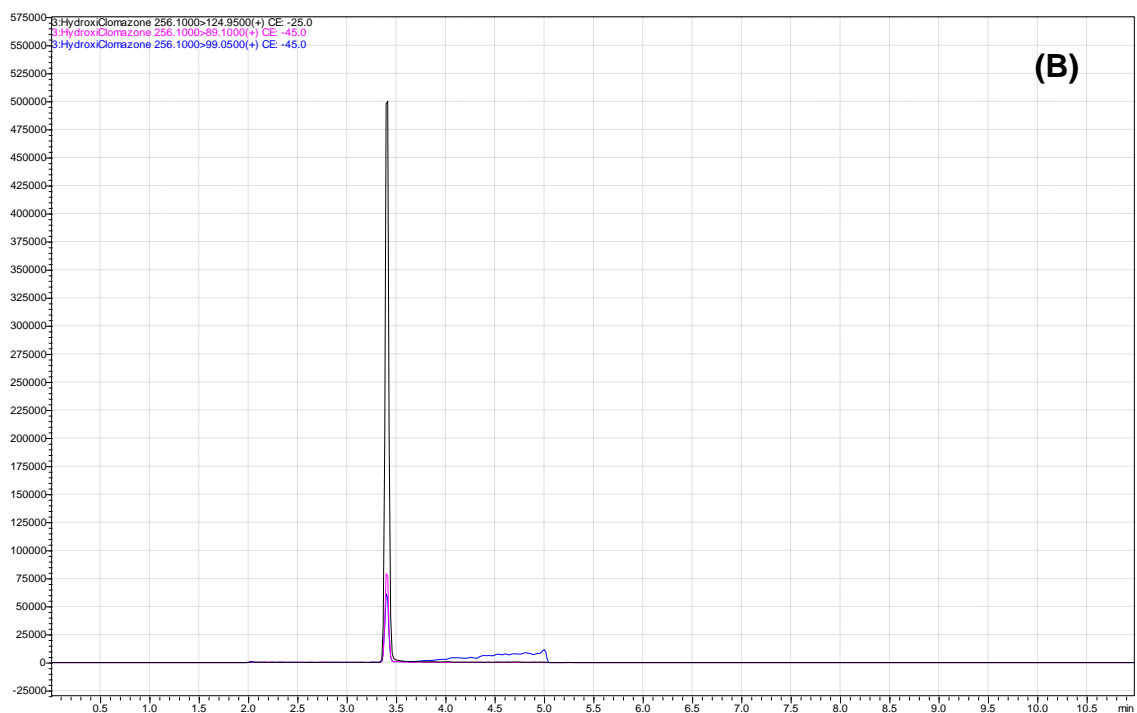
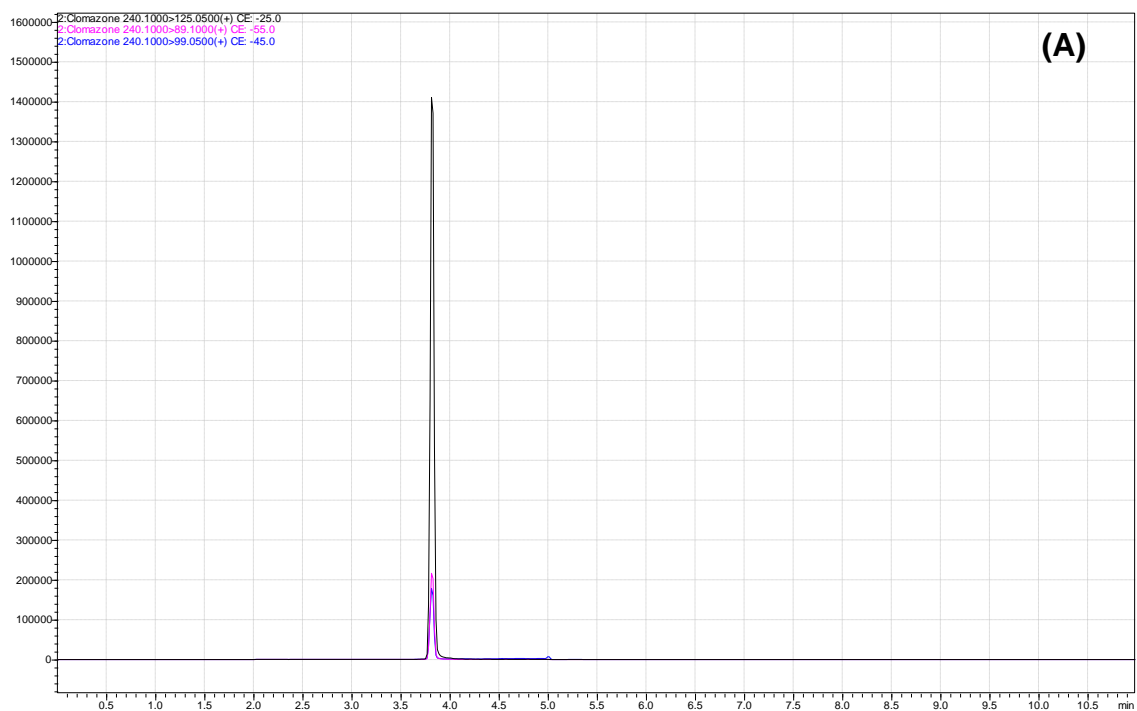
Tabela 4 - Curva analítica dos compostos e seus respectivos coeficientes de determinação

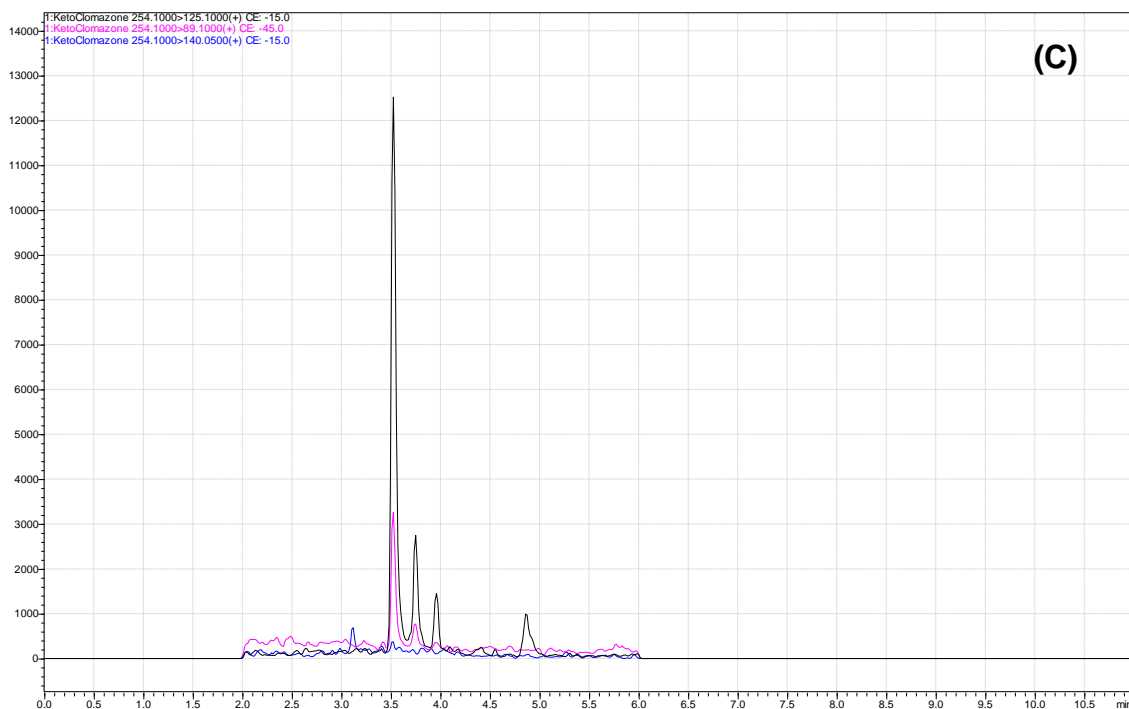
Herbicida	Curva analítica	Coefficiente de determinação (r²)
Clomazone	$y = 460.581,1x + 1.289,94$	0,9993
Hydroxyclozomazone	$y = 173.498,9x - 3.927,553$	0,9999
Ketoclozomazone	$y = 5.996,122x + 3.382,507$	0,9974

Tabela 5 - Massa molecular e fragmentos do herbicida e metabólitos analisados

Composto	Massa molecular	Fragmento
Clomazone	240,200	125,100
		89,100
		99,100
Hydroxyclozomazone	256,062	125,000
		89,200
		63,200
Ketoclozomazone	254,062	125,000
		89,200
		63,200

Figura 13 - Cromatograma do herbicida clomazone (A) e seus metabólitos hydroxyclozomazone (B) e ketoclozomazone (C)





3.3 Análise estatística

Para os dados das concentrações do herbicida presente nas soluções resultantes da lixiviação dos volumes de chuva no solo e na palha foram ajustados modelos de regressão não-linear, desenvolvido por Mitscherlich (1909):

$$Y = a[1 - 10^{(-c(X+b))}]$$

O a , b e c correspondem aos parâmetros da equação, sendo o parâmetro a a assíntota do modelo e representa as quantidades máximas do herbicida lixiviado. O deslocamento lateral do modelo é correspondente ao parâmetro b , e a concavidade ao parâmetro c . O valor de Y indica o total do herbicida lixiviado e X , para o estudo de solo, corresponde à ocorrência de chuva em diferentes períodos, responsável pela movimentação do herbicida, já para o estudo de palha, o X sugere a quantidade de chuva necessária para a lixiviação do herbicida (mm).

Os dados referentes à lixiviação do herbicida clomazone em solo foram submetidos à análise de variância com teste F , tendo suas médias comparadas pelo teste t , a 5% de probabilidade, com o auxílio do programa estatístico SISVAR, versão 5.0.

Tanto para os teores externos, internos e total (obtido pela soma dos teores externos e internos) do herbicida clomazone e seus metabólitos, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca, quanto para os dados de massa seca das plantas de soja, foram calculados os intervalos de confiança (média \pm intervalo de confiança), a partir da fórmula:

$$IC = \frac{t * desvpad}{\sqrt{n}}$$

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 Dinâmica de formulações de clomazone no solo

Os estudos de dinâmica em solo indicaram que para os produtos de formulação concentrado emulsionável (EC), o efeito da lixiviação foi mais pronunciado no primeiro período de ocorrência de chuva após a aplicação (1 dia). Em média 21,78 e 19,73% do total aplicado dos produtos Gamit Star e GrandeBR, respectivamente, estavam presentes na solução lixiviada do solo, diferindo significativamente das formulações microencapsuladas (Kaivana e Reator). Nos períodos seguintes de avaliação houve uma menor movimentação da molécula, uma vez que o clomazone na formulação convencional quando se encontra biodisponível na solução, fica sujeito aos processos de degradação, levando a uma menor percolação do ativo no solo (Tabela 6).

Para os produtos microencapsulados (Kaivana e Reator) é possível inferir que, ao longo do tempo, houve uma liberação lenta da molécula e, à medida que isso ocorre, o herbicida passa a se movimentar. Os maiores percentuais do ativo livre na solução lixiviada, tanto do Kaivana quanto do Reator, foram encontrados quando ocorreu a chuva aos 7 dias após a aplicação (15,16 e 14,04%, respectivamente). Esses resultados apontam que o clomazone microencapsulado necessita de mais chuva para que ocorra movimentação descendente no solo, e demonstra que, de fato, o ativo ficou preservado nas cápsulas, menos passível aos processos de perdas, o que é relevante em termos de residual (Tabela 6).

A lixiviação nos primeiros centímetros do solo é importante para a incorporação superficial da maioria dos herbicidas, permitindo que estes possam atingir sementes ou plantas daninhas em germinação, promovendo o efetivo controle (Velini, 1992).

Não houve diferença entre os produtos Kaivana e Reator no que diz respeito à lixiviação da molécula na forma microencapsulada. As porcentagens lixiviadas do herbicida microencapsulado com relação ao total lixiviado foram extremamente baixas (Tabela 6).

Tabela 6 – Resumo da análise de variância e teste de média para a lixiviação de diferentes formulações do herbicida clomazone aplicadas em solo de textura média, em função do período de ocorrência de chuva após a aplicação

Produto	Período de ocorrência de chuva após a aplicação (dias)				
	1	3	7	14	30
Clomazone lixiviado – livre (% da dose)					
Kaivana	5,34 Ce*	3,86 Cd	15,16 Aa	10,78 Ab	7,22 Ac
Reator	4,53 Cc	4,16 Abc	14,04 Aa	8,79 Bb	5,39 Bc
Gamit Star	21,78 Aa	5,26 Ab	3,45 Bc	2,08 Cd	1,50 Cd
GrandeBR	19,73 Aa	4,02 ABb	2,98 Bbc	1,86 Ccd	1,26 Cd
F Produto	24,659**				
F Período	250,681**				
F Produto * Período	170,37**				
CV (%)	13,2				
Clomazone lixiviado – encapsulado (% da dose)					
Kaivana	0,0708 Aa	0,1145 Aa	0,1129 Aa	0,0663 Aa	0,0846 Aa
Reator	0,0518 Ac	0,1226 Aa	0,1106 Aab	0,0578 Abc	0,1041 Aabc
F Produto	0,002 ^{ns}				
F Período	3,675**				
F Produto * Período	0,278 ^{ns}				
CV (%)	44,39				
Clomazone encapsulado (% do total lixiviado)					
Kaivana	1,3052 Ab	2,9342 Aa	0,7320 Ab	0,6138 Ab	1,2092 Ab
Reator	1,1517 Abc	2,9156 Aa	0,7794 Abc	0,6687 Ac	2,0231 Aab
F Produto	0,269 ^{ns}				
F Período	8,229**				
F Produto * Período	0,353 ^{ns}				
CV (%)	63,29				

*As médias seguidas de uma mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de t, a 5% de probabilidade. **Significativo pelo teste de F a $p \leq 0,05$. ^{ns} Não significativo.

Os parâmetros apresentados na Tabela 7 demonstram que o modelo de Mitscherlich, utilizado para ajuste dos dados do teor total acumulado do herbicida clomazone lixiviado do solo, em função dos períodos de ocorrência de chuva após a aplicação das formulações, mostrou-se adequado aos resultados obtidos.

Tabela 7 - Estimativas dos parâmetros dos modelos de Mitscherlich ajustados para a correlação entre o teor total acumulado do herbicida clomazone lixiviado do solo de textura média (% da dose), em função dos períodos de ocorrência de chuva após a aplicação das formulações

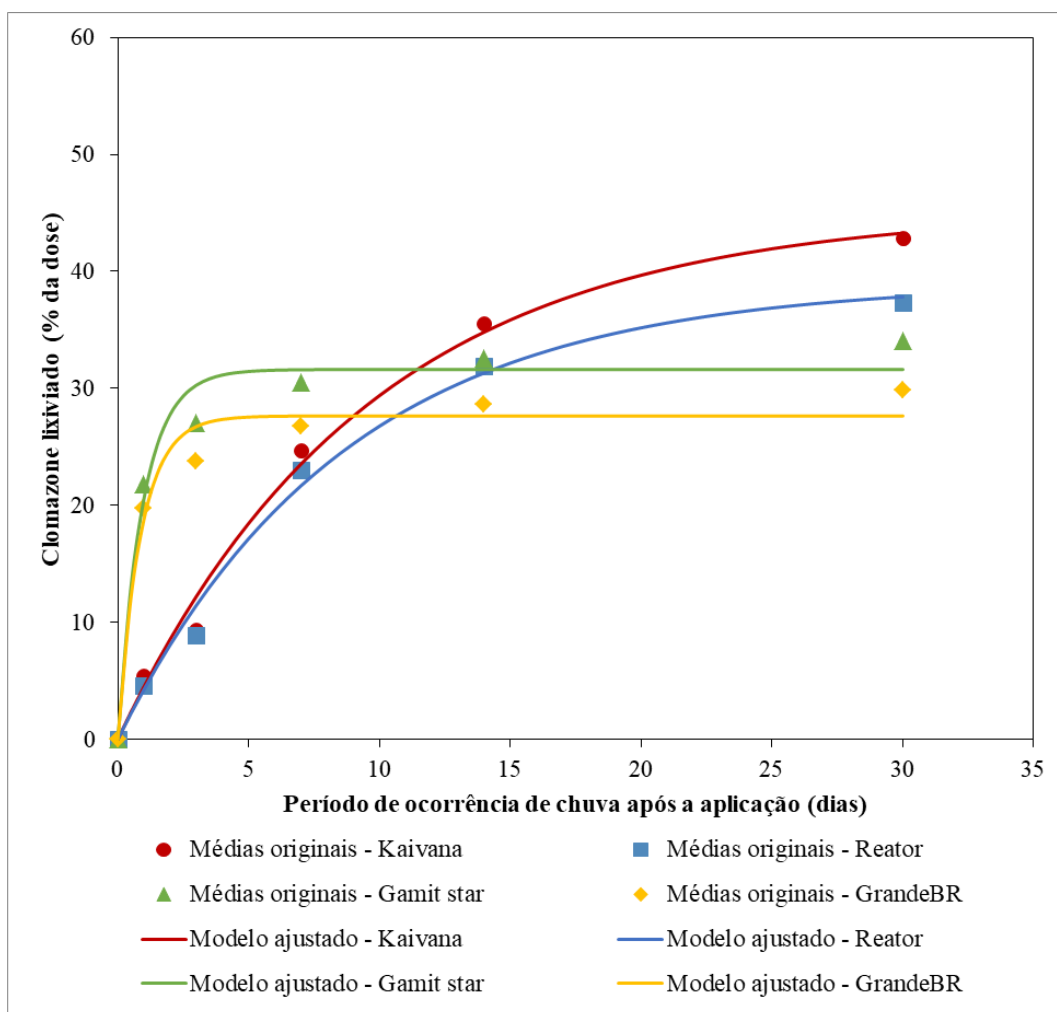
Produto	Estimativas dos parâmetros				Valor de F
	A	b	c	r ²	
Kaivana	45,2118	0	0,00456	0,9972	706,41**
Reator	39,0327	0	0,00503	0,9970	664,85**
Gamit Star	31,6169	0	0,4572	0,9954	431,81**
GrandeBR	27,6462	0	0,4953	0,9951	409,31**

** Significativo pelo teste de F a $p \leq 0,01$.

Na Figura 14 fica evidente a liberação lenta e gradual das formulações microencapsuladas do clomazone. No último período de ocorrência de chuva (30 dias), foi constatado que cerca de 43 e 38% do total do herbicida aplicado na formulação CS (Kaivana e Reator) estava na solução lixiviada do solo.

A liberação do conteúdo da microcápsula para o meio ocorre, geralmente, por distúrbios mecânicos, decorrentes de temperatura, pH, solubilidade, biodegradação e difusão (Whorton, 1995), minimizando os efeitos não desejáveis às culturas agrícolas, ao passo que permanecem eficazes no controle das espécies daninhas.

Figura 14 – Teores totais acumulados do herbicida clomazone lixiviado do solo de textura média (% da dose aplicada), em função dos períodos de ocorrência de chuva após a aplicação das formulações



Estes resultados demonstram que o rompimento gradativo das cápsulas torna a formulação mais vantajosa em comparação com formulação convencional, pois o produto permanece preservado na matriz polimérica, que permite uma liberação uniforme e gradual do herbicida, que pode resultar em um aumento do efeito residual e eficiência da molécula, mesmo em períodos de seca, além de promover maior segurança da aplicação (Seaman, 1990).

4.2 Dinâmica de formulações de clomazone em palha

Os resultados obtidos nas análises de quantificação do herbicida clomazone das soluções lixiviadas da palha de milho, 24 horas após a aplicação de formulações

microencapsuladas e convencionais, permitiram o ajuste de modelos de Mitscherlich, com alto coeficiente de correlação (r^2), sendo as estimativas dos parâmetros apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Estimativas dos parâmetros dos modelos de Mitscherlich ajustados para a correlação entre o teor de clomazone lixiviado da palha, em função da simulação de diferentes lâminas de chuva (mm), após 24 horas da aplicação de diferentes formulações

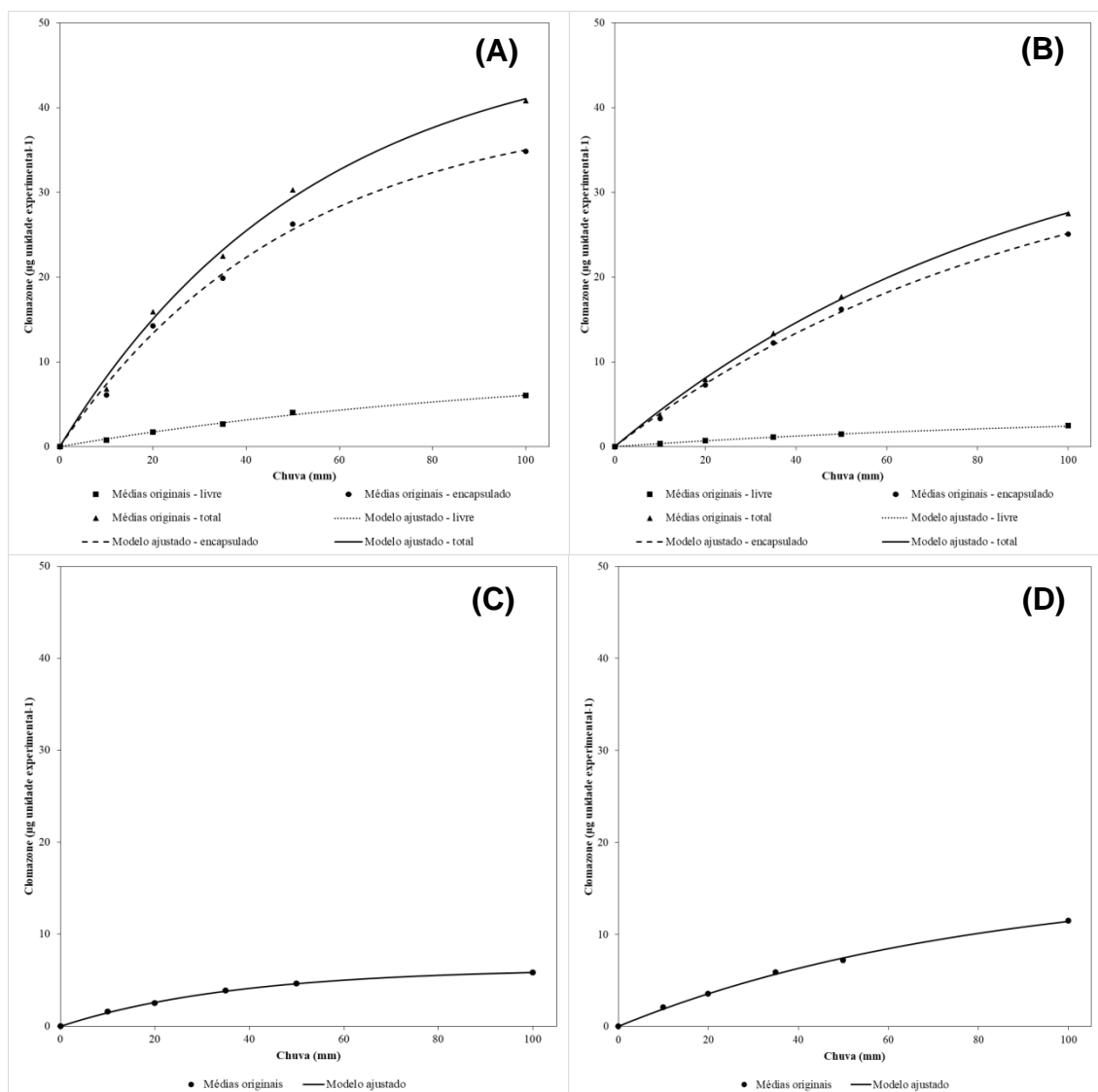
Produto	Forma	Estimativas dos parâmetros				Valor de F
		a	b	c	r^2	
Kaivana (CS)	Livre ¹	9,7546	0	0,00421	0,9979	938,97**
	Encapsulado ²	40,4215	0	0,00873	0,9987	1616,02**
	Total	48,6974	0	0,00804	0,9988	1655,64**
Reator (CS)	Livre	3,9249	0	0,00412	0,9996	4980,91**
	Encapsulado	37,9511	0	0,00472	0,9995	4051,1**
	Total	41,9977	0	0,00465	0,9996	4830,47**
Gamit Star (EC)	Total	6,2777	0	0,0116	0,9998	9182,66**
GrandeBR (EC)	Total	15,9273	0	0,00547	0,9996	3781,97**

¹ Fora das cápsulas e livre na solução; ² Ainda encapsulado; ** Significativo pelo teste de F a $p \leq 0,01$.

A quantidade de clomazone encontrada nas unidades experimentais foi considerada a quantidade de herbicida que efetivamente atingiu a palha. Portanto, as concentrações de clomazone lixiviado pela palha de milho foram apresentadas em μg unidade experimental⁻¹.

A quantidade máxima de clomazone recuperada da aplicação das formulações convencionais (EC) foi de 5,8 e 11,5 μg unidade experimental⁻¹ para o Gamit Star e GrandeBR, respectivamente, após a chuva simulada de 100 mm (Figura 15 C, D). Por outro lado, a recuperação da molécula foi maior para as formulações microencapsuladas (CS), chegando a valores totais de 27,6 e 40,8 μg unidade experimental⁻¹ para o Reator e Kaivana, de forma respectiva (Figura 15 A, B).

Figura 15 – Teores do herbicida clomazone lixiviado da palha de milho, 24 horas após a aplicação, sob simulação de diferentes lâminas de chuva (mm). Teor livre, encapsulado e total do produto Kaivana (A); Teor livre, encapsulado e total do produto Reator (B); Teor total do produto Gamit Star (C); Teor total do produto GrandeBR (D)



A formulação microencapsulada possibilitou a recuperação de maior quantidade de clomazone em todas as lâminas de chuva testadas, com a vantagem de que grande percentual de ambos os produtos permaneceu encapsulado, mitigando possíveis perdas (Figura 15 A, B).

No produto comercial Kaivana, 24 horas após a aplicação, aproximadamente 15% do clomazone se encontrava livre na solução, e a maior parte (85%) permaneceu microencapsulada, mesmo após 100 mm de chuva simulada sobre a

palha (Figura 15 A). Tais circunstâncias são positivas em termos de manejo de plantas daninhas, uma vez que as microcápsulas estendem a vida útil do herbicida e, conseqüentemente, sua efetividade; proporcionam a liberação prolongada do princípio ativo e reduzem seus efeitos nocivos sobre os organismos não-alvos e meio ambiente (Pereira *et al.*, 2014; RÉ, 2000).

Tropaldi *et al.* (2021) realizaram estudos de dinâmica de clomazone aplicado isoladamente e em mistura com sulfentrazone sobre palha de cana e encontraram resultados semelhantes, onde, da mesma forma, recuperaram maiores teores do herbicida quando em formulação microencapsulada (>80%), sendo a maior parte mantida na forma de cápsulas (>70%).

O microencapsulamento tem sido utilizado para proteger substâncias sensíveis à luz, temperatura, umidade e oxigênio, liberando o ingrediente ativo sob condições específicas e mais lentamente do que as formulações EC (Brasileiro, 2011; Wibowo *et al.*, 2014).

Neste sentido, os resultados obtidos após a aplicação das diferentes formulações demonstraram que, de fato, o microencapsulamento influenciou a dinâmica inicial do clomazone, proporcionando maior saída do produto da palha de milho, após uma chuva e/ou irrigação. Pode-se associar tal fato à maior fração do herbicida estar presa na formulação de forma inerte na matriz polimérica, ficando menos propensa aos processos de perdas (volatilização, degradação térmica e fotólise) (Vasilakoglou; Eleftherohorinos, 1997) e mais passível de ser carregada para o solo. A formulação convencional, por sua vez, passa por esses processos de perda de forma mais acentuada, visto que a molécula está prontamente disponível, ao passo que a formulação microencapsulada, apresenta liberação lenta e gradativa, mantendo o ativo preservado (Whorton, 1995).

Tropaldi *et al.* (2019), avaliando o efeito de formulações EC e CS de clomazone, sob diferentes condições de aplicação, observaram que a formulação microencapsulada (CS) apresentou melhor desempenho em condições menos adequadas de aplicação, quando comparada com a convencional (EC), indicando a influência do tipo de formulação na dinâmica e efetividade do produto. No mesmo sentido, Schreiber (2012) também afirma que o herbicida clomazone microencapsulado realmente tem seu potencial de volatilização reduzido.

Mendes *et al.* (2020) relataram que a capacidade de transposição do herbicida clomazone na forma microencapsulada foi maior do que em formulações

convencionais, independente da barreira física imposta pela palhada e pela lâmina de água aplicada.

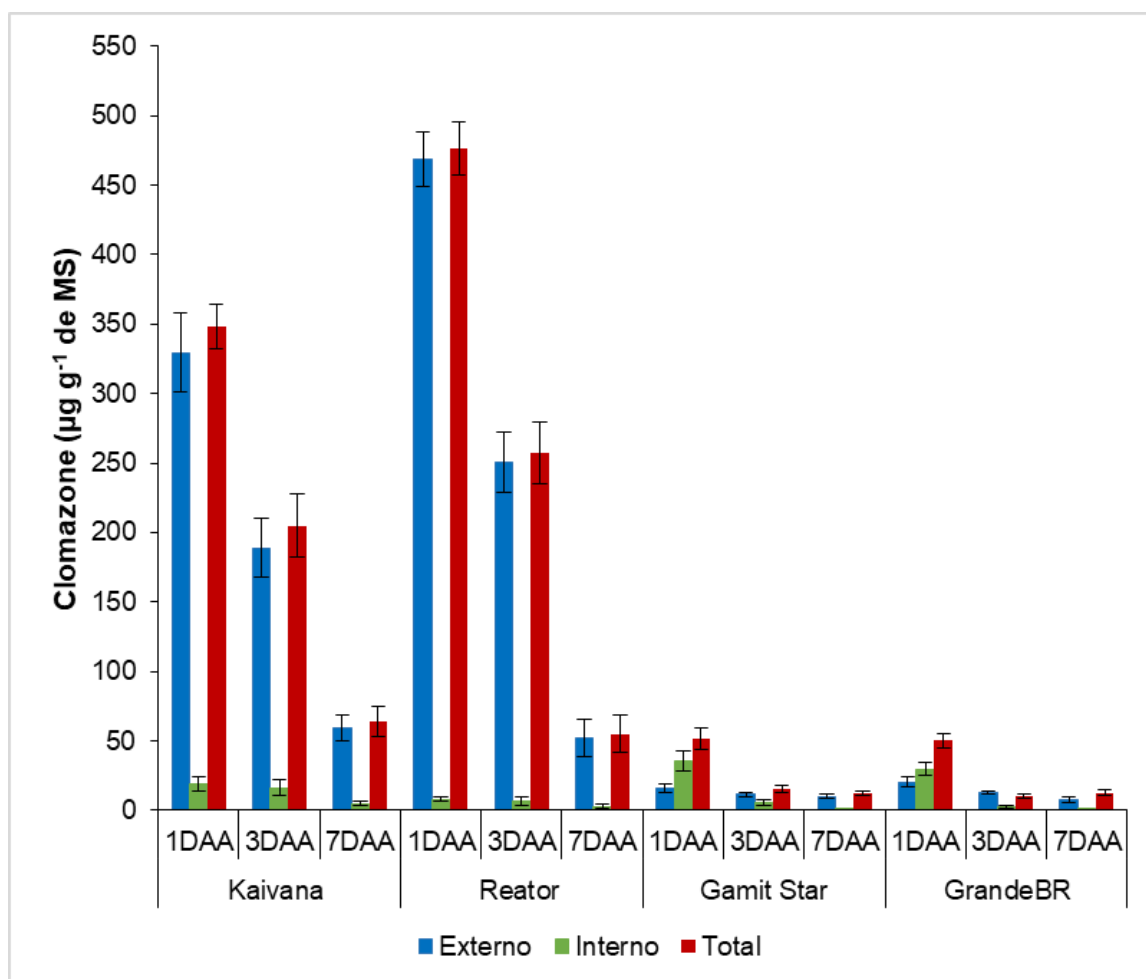
Por outro lado, a comparação entre as duas formulações avaliadas mostrou que a disponibilidade de clomazone livre na formulação convencional é maior, como esperado (Figura 15 C, D); no entanto, esta disponibilidade pode diminuir para valores abaixo do nível efetivo, devido às elevadas perdas encontradas para as formulações convencionais (EC), que podem estar relacionadas à pressão de vapor do clomazone, característica que favorece a volatilização mesmo em curtos períodos após a aplicação. Por consequência, apenas parte da dose aplicada fica disponível para chegar ao solo, o que pode ocasionar diminuição do efeito residual do herbicida e comprometer a eficiência do controle de plantas daninhas (Sopeña, 2011).

Vale destacar que a presença de palha na superfície do solo age como uma barreira que dificulta a passagem dos raios solares, diminuindo a temperatura e a amplitude térmica do solo (Carbonari *et al.*, 2020); em vista disso, ali se encontram temperaturas mais elevadas e há maior exposição à radiação solar, o que favorece a fotodegradação e volatilização da molécula, uma vez que os aumentos na volatilização são proporcionais aos aumentos na temperatura (Mervosh *et al.*, 1995). Dessa forma, as perdas de clomazone após a aplicação das formulações convencionais em sistemas de plantio direto podem ser intensificadas, aumentando o potencial de contaminação ambiental e de intoxicação de culturas vizinhas, além de limitar a quantidade de herbicida disponível para controle nessas condições.

4.3 Dinâmica de formulações de clomazone em plantas de soja

Os resultados das análises realizadas para determinação dos teores externos, internos e totais de formulações do herbicida clomazone aplicado em plantas de soja são apresentados nas Figuras 16 e 17. As concentrações de clomazone foram somadas aos teores dos metabólitos hydroxyclozoxime e ketoclozoxime para a análise do teor interno.

Figura 16 - Teores externos, internos e totais do herbicida clomazone ($\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca) nos períodos de 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA) das formulações em plantas de soja



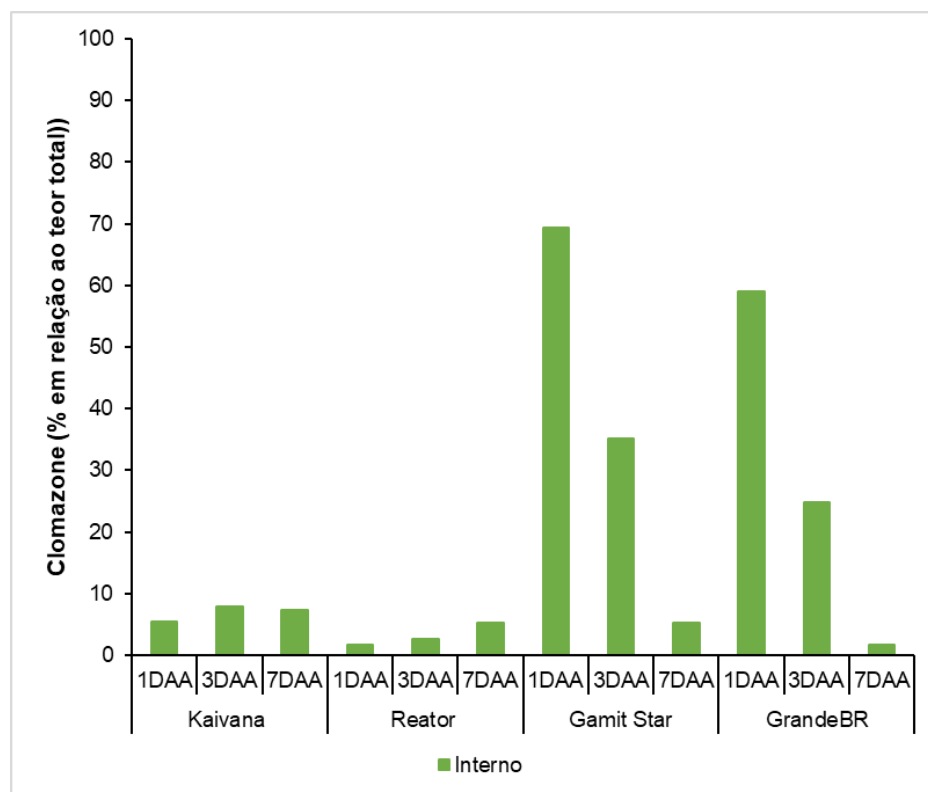
Considerando-se o teor total (soma das concentrações externas e internas dos compostos) constatou-se que as formulações microencapsuladas apresentaram superioridade às convencionais ao longo dos períodos de avaliação, insinuando que houve maior deposição das formulações CS sobre as plantas, uma vez que suas perdas, principalmente por volatilização, são minimizadas.

Em relação aos teores externos, tido como parte do produto aplicado que permaneceu na superfície foliar e, conseqüentemente, não foi absorvido, pode-se observar tendência de redução ao longo dos períodos de avaliação, indicando possíveis perdas e/ou degradação da molécula, sobretudo para as formulações convencionais (Gamit Star e GrandeBR), onde encontrou-se os menores valores desde o primeiro dia de avaliação.

As características físico-químicas do herbicida e as condições edafoclimáticas são determinantes no comportamento do herbicida no ambiente, o clomazone é considerado solúvel em água (1.100 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e moderadamente volátil (pressão de vapor de $1,92 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), podendo apresentar perdas consideráveis durante e após a aplicação, quando em formulação convencional (EC) (Tropaldi *et al.*, 2019).

Para as formulações microencapsuladas, em todos os períodos de avaliação, foram observadas as maiores concentrações externas do herbicida na planta, sendo que no primeiro dia obtiveram-se valores de $329,51$ e $468,75 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca para Kaivana e Reator, respectivamente. Nas médias de todos os períodos, as plantas tratadas com os produtos Kaivana e Reator apresentaram cerca de 93% e 97% de teores externos em relação aos teores totais dos compostos. Tal fato pode indicar que as cápsulas são mais persistentes na superfície foliar, menos suscetíveis aos processos de perdas e, conseqüentemente, mais passíveis de serem arrastadas, por meio de irrigação ou chuva, para o solo, local onde efetivamente ocorre a ação do herbicida (Figura 16).

Figura 17 - Teores internos do herbicida clomazone (% em relação ao teor total) nos períodos de 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA) das formulações em plantas de soja

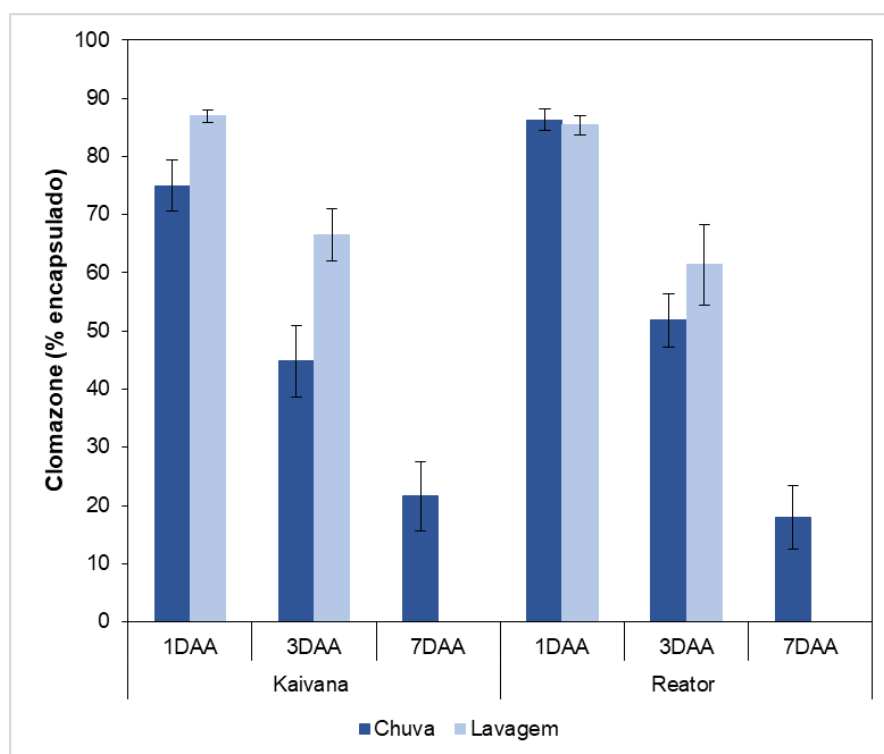


De acordo com a Figura 17, verificou-se que as formulações microencapsuladas (Kaivana e Reator) apresentaram baixa concentração interna do herbicida nas plantas, pois, conforme supracitado, a maior parte do teor total de clomazone foi quantificada externamente, devido suas cápsulas estarem em suspensão e protegidas pelo polímero.

Em contrapartida, com relação às formulações convencionais (Gamit Star e GrandeBR), onde analisando a razão entre seus teores internos e totais, observou-se que no primeiro dia de avaliação, as plantas apresentaram cerca de 69 e 59% de teor interno para Gamit Star e GrandeBR, respectivamente, sugerindo que a formulação convencional, pelo fato de estar emulsificada na folha, em sua forma livre e disponível, e também devido sua natureza lipofílica (base óleo), está sujeita à maior retenção e/ou absorção pelas estruturas foliares, se tornando menos seletiva e segura para plantas de soja. No decorrer das avaliações as concentrações diminuíram, provavelmente em razão do transporte do ativo para o ambiente.

Na Figura 18 estão apresentados os valores referentes à porcentagem de clomazone preservado nas cápsulas da formulação, encontrado na superfície foliar (teor não absorvido). Observou-se que, em 1 dia após a aplicação da formulação CS, em média 78 e 86% do ativo dos produtos Kaivana e Reator, respectivamente, encontrava-se na forma encapsulada. No decorrer das avaliações, houve redução do percentual, em razão da ocorrência do rompimento de cápsulas e, conseqüentemente, liberação da molécula, que pode ser absorvida, degradada ou volatilizada.

Figura 18 – Porcentagem de clomazone encapsulado quantificado externamente em plantas de soja, aos 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA) de formulações microencapsuladas

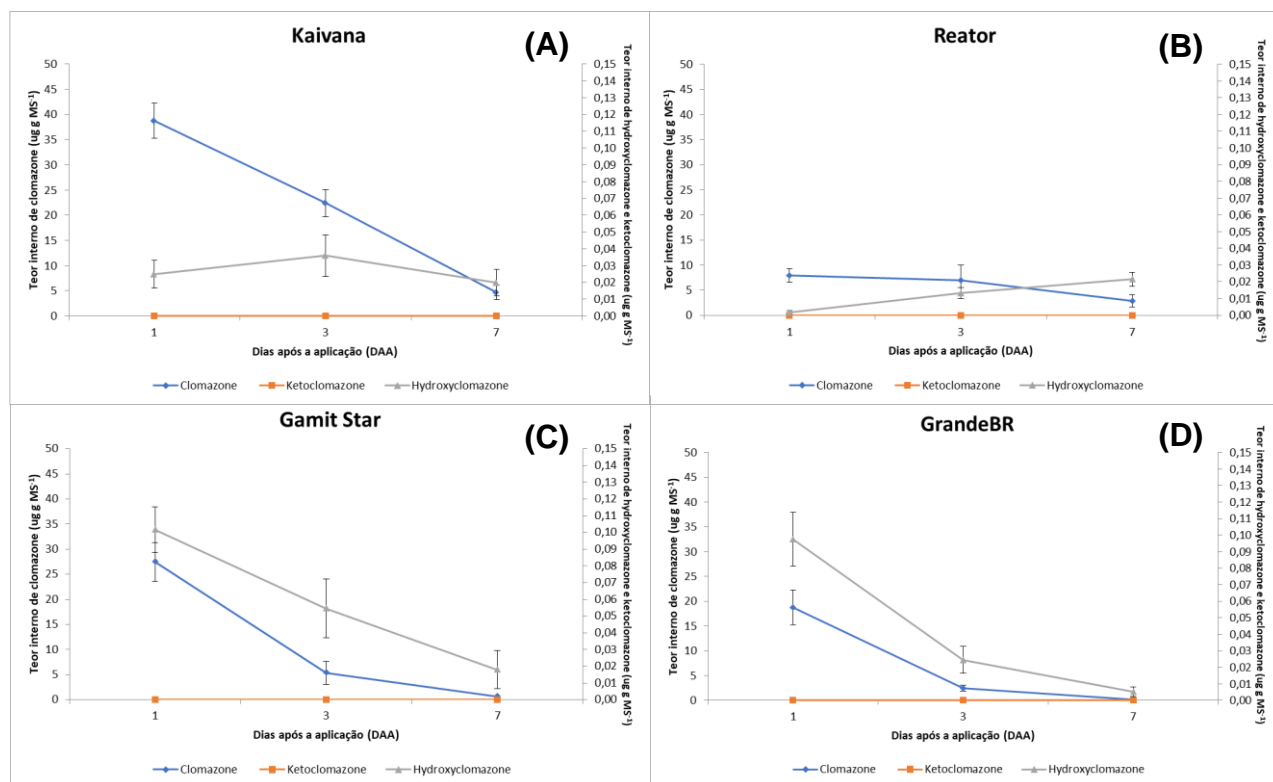


Os dados de metabolização de clomazone estão apresentados na Figura 19, onde é possível observar o comportamento de clomazone e sua metabolização em hydroxyclozomazone e ketoclozomazone.

O herbicida clomazone e seu metabólito 5-OH clomazone não inibem a síntese de isoprenóide cloroplástico ou a enzima DXP sintase, na via 2-Cmetil-D-eritritol 4-fosfato (MEP), apenas o composto ketoclozomazone é responsável por essa inibição (Ferhatoglu; Barrett, 2006). Sendo assim, para que o clomazone exerça

papel fitotóxico é fundamental que seja bioativado em seu metabólito ketocloromazone e a primeira etapa dessa conversão, catalisada por enzimas do citocromo P450, é a formação de hidroxicloromazone (Nandula *et al.*, 2019).

Figura 19 - Teores internos do herbicida clomazone e dos metabólitos hidroxicloromazone e ketocloromazone ($\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca) nos períodos de 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA) em plantas de soja. (A) Produto Kaivana; (B) Produto Reator; (C) Produto Gamit Star; (D) Produto GrandeBR



De maneira geral, é possível inferir que, para todos os produtos testados, praticamente não houve taxa de metabolização do herbicida com relação aos compostos analisados, uma vez que foram observados teores ínfimos de hidroxicloromazone e nenhum de ketocloromazone, o que impediu interferências severas da molécula no desenvolvimento das plantas.

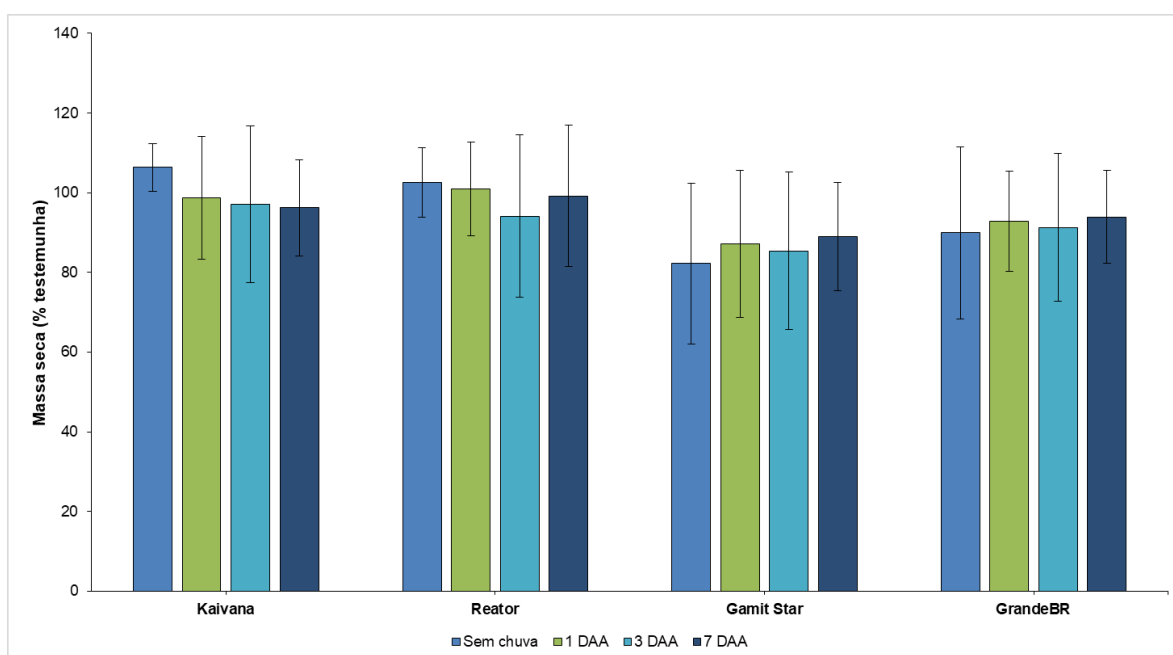
Menores concentrações de metabólitos do clomazone também foram observadas em plantas de arroz, consideradas tolerantes ao herbicida, quando comparada à *Echinochloa oryzoides*, que se mostrou suscetível à ação de clomazone. A concentração de ketocloromazone foi significativamente maior em *E. oryzoides*, com teores de 21 pmol g^{-1} , enquanto no arroz os teores ficaram em torno

de 5,7 pmol g⁻¹, indicando que a espécie mais sensível metabolizou clomazone mais rapidamente ou em maior proporção do que a espécie mais tolerante (Tenbrook; Tjeerdema, 2006).

O teor de absorção das formulações de clomazone não impactou o acúmulo de massa seca da parte aérea aos 20 dias após a aplicação (Figura 20).

Para todos os tratamentos e condições, não houve grande efeito negativo da aplicação de clomazone na massa seca das plantas. As menores porcentagens de massa seca foram encontradas para os herbicidas Gamit Star e GrandeBR, que apresentaram reduções de, em média, 14 e 8% de massa seca em relação à testemunha. Esses resultados podem ser atrelados ao fato de que, no primeiro dia de avaliação, as formulações convencionais apresentaram os maiores teores internos da molécula, entretanto tais concentrações não foram suficientes para causar injúrias severas e, conseqüentemente, impacto expressivo no desenvolvimento das plantas de soja, uma vez que ao final do experimento as mesmas já se apresentavam totalmente recuperadas.

Figura 20 - Massa seca de plantas de soja coletadas aos 20 dias após a aplicação (DDA) de clomazone em diferentes formulações (% em relação à testemunha), submetidas à simulação de chuva aos 1, 3 e 7 dias após a aplicação (DAA), além do tratamento sem chuva simulada



5 CONCLUSÕES

Os produtos microencapsulados, Kaivana e Reator, apresentaram liberação lenta e prolongada da molécula no solo, o que pode resultar em um aumento do seu efeito residual, devido ao rompimento gradativo das cápsulas ao longo do tempo.

O microencapsulamento do clomazone influenciou a dinâmica inicial do herbicida, uma vez que a maior fração da molécula estava preservada na matriz polimérica da formulação, ficando menos sujeita aos processos de perdas e proporcionando maior saída do produto da palha de milho, após uma chuva e/ou irrigação.

Quando aplicada em pós-emergência da cultura da soja, a formulação microencapsulada se mostrou mais segura com relação à formulação convencional, fato este relacionado aos menores teores internos encontrados nas plantas e, conseqüentemente, menores reduções nos teores de massa seca. As cápsulas em suspensão ficaram mais persistentes na superfície foliar, o que facilita seu carregamento para o solo após uma chuva e/ou irrigação e garante, dessa forma, maior segurança, tanto do ponto de vista da cultura (seletividade), quanto do ponto de vista ambiental.

REFERÊNCIAS

AGOSTINETTO, D.; VARGAS, L.; GAZZIERO, D. L. P.; SILVA, A. A. Manejo de plantas daninhas. In: SEDIYAMA, T.; SILVA, F.; BORÉM, A. **Soja do plantio a colheita**. Viçosa: Editora UFV, p. 234-255, 2015.

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Ministério da Agricultura. Disponível em: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons/. Acesso em: 17 set. 2023.

ALLETO, L. *et al.* Tillage management effects on pesticide fate in soils. **Sustainable Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 787-831, 2010.

AZANIA, C.A.M. *et al.* Desenvolvimento da tiririca (*Cyperus rotundus*) influenciado pela presença e ausência de palha de cana-de-açúcar e herbicidas. **Planta Daninha**, v. 24, n.1, p. 29- 35, 2006.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Swelling dynamics of a ternary interpenetrating polymer network (IPN) and controlled release of potassium nitrate as a model agrochemical. **Journal of Macromolecular Science**. v. 39, n. 1-2, p.75-102, 2002.

BANKS, P.A.; ROBINSON, E.L. The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. **Weed Science**, v. 30, n. 2, p. 164-168, 1982.

BARROS, A. C. *et al.* Eficiência e seletividade do lactofen em mistura com outros latifolicidas, no controle de plantas daninhas na cultura da soja. **R. Bras. Herbic.**, v. 1, n. 1, p. 79-84, 2000.

BERTÉ, L. N.; COSTA, N. V.; RAMELLA, J. R. P. Effects of clomazone formulations at the initial development of *Jatropha curcas*. **Pesq Agropec Trop**, 45(4):304-64, 2015.

BRASILEIRO, J.S.L. **Microencapsulation de compostos bioactivos: Inovação em diferentes areas**. Ph.D. Thesis, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, 2011.

CARBONARI, C. A. *et al.* Dynamics of sulfentrazone applied to sugarcane crop residues. **Weed Science**, v. 64, n. 1, p. 201-206, 2016.

CARBONARI, C. A. **Dinâmica e degradação em palha e solo e eficácia dos herbicidas indaziflam, isoxaflutole e metribuzin no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. 2017. 199p. Tese (Livre-Docência em Matologia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2017.

CARBONARI, C.A.; MATOS, A.K.A.; BRITO, I.P.F.S.; VELINI, E.D.; DAYAN, F.E. Impact of Green Cane Harvesting on Pest Management in Sugarcane. **Outlooks Pest Manag**, v. 31, p. 64-73, 2020.

CARVALHO, L. B. **Herbicidas**. Lages: Edição do Autor, 62 p., 2013.

CHEMALE, V. M.; FLECK, N. G. Avaliação de cultivares de soja (*Glycine max* (L.) Merrill) em competição com *Euphorbia heterophylla* L. sob três densidades e dois períodos de ocorrência. **Planta Daninha**, v. 5, n. 2, p. 36-45, 1982.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; DAMIN, V.; CARVALHO, S. J. P.; NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP, 72 p., 2008.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acomp. safra brasileira de grãos**, v. 11 – Safra 2023/24, n. 3 - Terceiro levantamento, Brasília, p. 1-137, dezembro, 2023.

CONSTANTIN, J. Métodos de Manejo. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax Editora Ltda, Cap. 3, p. 67-78, 2011.

CORREIA, N. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 28 p., 2018.

CORREIA, N. M.; DURIGAN, J. C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 22, n. 1, p. 11-17, 2004.

DAYAN, F. E.; WATSON, S. B. Plant cell membrane as a marker for light-dependent and light-independent herbicide mechanisms of action. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, vol. 101, n. 3, p. 182-190, 2011.

DAYAN, F. E.; ZACCARO, M. L. M. Chlorophyll fluorescence as a marker for herbicide mechanisms of action. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, vol. 102, n. 3, p. 189-197, 2012.

ELNAGGAR, S. F. *et al.* Metabolism of Clomazone Herbicide in Soybean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 880–883, 1992.

ERASMO, E. A. L. *et al.* Potencial de espécies utilizadas como adubo verde no manejo integrado de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v. 22, n. 3, p. 337-342, 2004.

FACELLI, J. M.; PICKETT, S. T. A. Plant litter: light interception and effects of an old-field plant community. **Ecology**, v. 72, n. 3, p. 1024-1031, 1991.

FEBRAPDP - Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha. **Superfície sob plantio direto**. 2019. Disponível em: <https://febrapdp.org.br/download/area-PD-Brasil-e-estados.pdf/>. Acesso em: 12 set. 2023.

FEHR, W. R.; CAVINESS, C. E. Stages of soybean development. Ames: **Iowa State University of Science and Technology**, 11 p., 1977 (Special Report 80).

FERHATOGLU, Y.; BARRETT, M. Studies of clomazone mode of action. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, vol. 85, n. 1, p. 7-14, 2006.

FIRMINO, L. E. *et al.* Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008.

FLECK, N. G.; CANDEMIL, C. R. G. Interferência de plantas daninhas na cultura da soja. **Ciência Rural**, v. 25, n. 1, p. 27-32, 1995.

FLEMING, G. F.; WAX, L. M.; SIMMONS, F. W.; FELSOT, A. S. Movement of alachlor and metribuzin from controlled release formulations in a sandy soil. **Weed Science**. 40(2), p. 606-613, 1992.

GAZZIERO, D. L. P.; LOLLATO, R. P.; BRIGHENTI, A. M.; PITELLI, R. A.; VOLL, E. **Manual de identificação de plantas daninhas da cultura da soja**. Londrina: Embrapa Soja, 126 p., 2015.

GOMES JR, F. G.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Biologia e manejo de plantas daninhas em áreas de plantio direto. **Planta Daninha**, v. 26, n. 4, p. 789-798, 2008.

INOUE, M. H. *et al.* Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

KUMBAR, S. G.; AMINABHAVI, T. M. Preparation and characterization of interpenetrating network beads of poly (vinyl alcohol)-grafted-poly (acrylamide) with sodium alginate and their controlled release characteristics for cypermethrin pesticide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 3, p. 552-560, 2002.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ, V. V. H. **Tópicos especiais em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 3, p. 335-400, 2003.

LOCKE, M. A.; BRYSON, C. T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v. 45, p. 307-320, 1997.

LONG, Y. H.; LI, R. T.; WU, X. M. Degradation of s-metolachlor in soil as affected by environmental factors. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 14, n.1, p. 189-198, 2014.

MARBLE, S. C. Herbicide and mulch interactions: A review of the literature and implications for the landscape industry. **Weed Technology**, v. 29, n. 3, p. 341-349, 2015.

MATOS, A. K. A. **Influência da vinhaça e da palha de cana-de-açúcar na sorção de herbicidas aplicados em diferentes solos**. 2014. 70 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2014.

MATOS, A. K. A. **Uniformidade na deposição e dinâmica de formulações de diuron e sulfentrazone em solo, palha e plantas de cana-de-açúcar**. 2018. 101 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

MENDES, R. G. *et al.* Lixiviação de diferentes formulações de clomazone em resíduos de cana-de-açúcar. **Research, Society and Development**, v. 9, p. 1-21, 2020.

MERVOSH, T. L.; SIMS, G. K.; STOLLER, E. W. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. **J. Agric. Food Chem**, v. 43, p. 537-543, 1995.

MITSCHERLICH, E. A. Das gesetzmäßige Minimum und das gesetzmäßige Maximum des abnehmenden Bodenertrages. **Landwirtschaftliches Jahrbuch**, v. 38, p. 537-552, 1909.

MUELLER, C. *et al.* Properties and inhibition of the first two enzymes of the nonmevalonate pathway of isoprenoid biosynthesis. **Biochemical Society Transactions**, v. 28, p. 792–793, 2000.

NEPOMUCENO, M.; ALVES, P. L. C. A.; DIAS, T. C. S.; PAVANI, M. C. M. D. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da soja nos sistemas de semeadura direta e convencional. **Planta daninha**, v. 25, n. 1, p. 43-50, 2007.

NIMBAL, C. I. *et al.* Phytotoxicity and distribution of sorgoleone in grain sorghum germplasm. **J. Agric. Food Chem.**, v. 44, n. 5, p. 1343-1347, 1996.

OLIVEIRA JÚNIOR., R. S. Mecanismos de ação dos herbicidas. In: OLIVEIRA JÚNIOR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 22ª ed. Curitiba: Omnipax Editora Ltda, Cap. 7, p. 141-192, 2011.

OLIVEIRA, M. F. *et al.* Efeito da palha e da mistura atrazine e metolachlor no controle de plantas daninhas na cultura do milho, em sistema de plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, p. 37-41, 2001.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 22ª ed. Curitiba: Omnipax Editora Ltda, Cap. 11, p. 263-304, 2011.

PARKER D. C., SIMMONS F. W., WAX L. M. Fall and early preplant application timing effects on persistence and efficacy of acetamide herbicides. **Weed Technol.** p. 6-13, 2005.

PEREIRA, A. E. S.; GRILLO, R.; MELLO, N. F. S.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 207–215, 2014.

PITELLI, R. A.; DURIGAN, J. C. Terminologia para períodos de controle e convivência das plantas daninhas em culturas anuais e bianuais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 15, 1984, Belo Horizonte. **Resumos...** Belo Horizonte: SBHDE, p. 37, 1984.

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: 12 set. 2023.

RÉ, M. I. Microencapsulação: Em busca de produtos inteligentes. **Ciência Hoje**, v. 27, p. 24-29, 2000.

REDDY, K. N.; LOCKE, M. A.; GASTON, L. A. Tillage and cover crop effects on cyanazine adsorption and desorption kinetics. **Soil Science**, v. 150, n. 7, p. 501-509, 1997.

REGITANO, J.; BONFLEUR, E. J. Pesticides residues in the environment: processes. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, v. 2, 2011, Foz do Iguaçu. **Palestras...** Foz do Iguaçu: SBERA, p. 77-82, 2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de Herbicidas**. 5.ed. Londrina: IAPAR, 591 p., 2005.

ROSSI, C.V.S. *et al.* Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

SCARIOT, C. A.; COSTA, N. V.; BOSQUESE, E. P.; ANDRADE, D. C.; SONTAG, D. A. Seletividade e eficiência de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da mandioca. **Pesq Agropec Trop**. 43(3):300-7, 2013.

SCHREIBER, F. **Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. 2012. 113 p. Dissertação (Mestrado em Fitossanidade), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2012.

SCHREIBER, F.; AVILA, L. A.; SCHERNER, A.; GEHRKE, V. R.; AGOSTINETTO, D. Volatility of different formulations of clomazone herbicide. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 33, n. 2, p. 315-321, 2015.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. Wiley, New York, 681 p., 1993.

SEAMAN, D. Trends in the formulation of pesticides: An overview. **Pestic. Sci**, v. 29, p. 437-449, 1990.

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

SILVA, A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2007.

SILVA, P. V.; MONQUERO, P. A. Influência da palha no controle químico de plantas daninhas no sistema de cana crua. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 1, p. 94-103, 2013.

SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. **Cienc Inv Agr**, 35(1):27-42, 2009.

SOPEÑA, F.; VILLAVERDE, J.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Photostabilization of the herbicide norflurazon microencapsulated with ethyl-cellulose in the soil-water system. **J. Hazard. Mater**, v. 195, p. 298–305, 2011.

SPADOTTO, C. A.; MARCONDES, D. A. S.; LUIZ, A. J. B.; SILVAS, C. A. R. Determinação do período crítico para prevenção da interferência de plantas daninhas na cultura da soja: uso do modelo “Broken-stick”. **Planta Daninha**, v. 12, n. 2, p. 59-62, 1994.

TEASDALE, J. R.; MOHLER, C. L. Light transmittance, soil temperature, and soil moisture under residue of hairy vetch and rye. **Agron. J.**, v. 85, n. 3, p. 673-680, 1993.

TENBROOK, P. L.; TJEERDEMA, R. S. Biotransformation of clomazone in rice (*Oryza sativa*) and early watergrass (*Echinochloa oryzoides*). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 85, p. 38–45, 2006.

TROPALDI, L. *et al.* Dynamics of clomazone formulations under different applications conditions. **Planta Daninha**. Viçosa: Univ. Federal Viçosa, v. 37, 10 p., 2019.

VASILAKOGLU, I. B.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Activity, adsorption, mobility, efficacy, and persistence alachlor as influenced by formulation. **Weed Science**, v. 45, n. 4, p. 579-585, 1997.

VASSIOS, J. D. **Herbicide absorption and translocation by eurasian watermilfoil and hydrilla**. 2012. 76 p. Tese (Doutorado) – Colorado State University. Fort Collins, 2012.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Resumos...** Botucatu, p. 44-64, 1992.

VELINI, E. D.; TROPALDI, L.; BRITO, I. P. F. S.; MARCHESI, B. B.; PUCCI, C.; CARBONARI, C. A. Inovações no Manejo de Plantas Daninhas na Cultura da Cana-de-Açúcar. In: BALDIN, E. L. L.; KRONKA, A. Z.; FUJIHARA, R. T. **Proteção Vegetal**. 2. ed. Botucatu: FEPAF, p. 22-44, 2015.

VIDAL, R. A.; MEROTTO JR, A. **Herbicidologia**. Edição dos autores: Porto Alegre, 152 p., 2001.

VIDAL, R. A.; THEISEN, G. Efeito da cobertura do solo sobre a mortalidade de sementes de capim-marmelada em duas profundidades no solo. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 339-344, 1999.

VIDAL, R. **Ação dos herbicidas**. Edição do autor: Porto Alegre, 89 p., 2002.

WAUCHOPE, R. D.; GLAZE, N. C.; DOWLER, C. C. Mobility and efficiency of controlled release formulations of atrazine. **Weed Science Society of America**, v. 30, n. 3, p. 212-216, 1990.

WHORTON, C. Factors influencing volatile release from encapsulation matrices. Washington, DC: **American Chemical Society**; ACS Symposium Series, 1995.

WIBOWO, D. *et al.* Sustained release of fipronil insecticide in vitro and in vivo from biocompatible silica nanocapsules. **J. Agric. Food Chem.**, v. 62, p. 12504-12511, 2014.

YUN, M.S.; YOGO, Y.; MIURA, R.; YAMASUE, Y.; FISCHER, A. J. Cytochrome P-450 monooxygenase activity in herbicide-resistant and susceptible late watergrass (*Echinochloa phyllopogon*). **Pestic Biochem Physiol**, v. 83, p. 107–114, 2005.

ZANELLA R.; PRIMEL, E.G.; GONÇALVES, F. F.; MARTINS, M. L.; ADAIME, M. B.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O. Study of the Degradation of the Herbicide Clomazone in Distilled and in Irrigated Rice Field Waters using HPLC-DAD and GC-MS. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 987-995, 2008.

ZAPPAROLI, R. A. **Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar**. 2009. 71 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Proteção de Plantas) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.