

**JOÃO TENORIO RAMOS**

**SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE HERBICIDAS EM SEMENTES E PLÂNTULAS DE  
*Ipomoea grandifolia* UTILIZANDO FUNGICIDAS E INSETICIDAS COMO  
TRAÇADORES**

**Botucatu**

**2024**



**JOÃO TENORIO RAMOS**

**SIMULAÇÃO DA DINAMICA DE HERBICIDAS EM SEMENTES E PLÂNTULAS DE  
*Ipomoea grandifolia* UTILIZANDO FUNGICIDAS E INSETICIDA COMO  
TRAÇADORES**

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

Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Jacob Christoffoleti

**Botucatu**

**2024**

R175s Ramos, João Tenorio  
SIMULAÇÃO DA DINAMICA DE HERBICIDAS EM SEMENTES E  
PLÂNTULAS DE *Ipomoea grandifolia* UTILIZANDO FUNGICIDAS E INSETICIDA  
COMO TRAÇADORES / João Tenorio Ramos. -- Botucatu, 2025  
78 p.  
  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências  
Agronômicas, Botucatu  
Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini  
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Jacob Christoffoleti  
  
1. herbicidas. 2. plantas daninhas. 3. absorção. 4. dinâmica ambiental. 5. *Ipomoea  
grandifolia*. I. Título.

## **Impacto potencial desta pesquisa**

O uso de fungicidas e inseticidas como traçadores para investigar a dinâmica de absorção e translocação de herbicidas representa uma estratégia relevante. Os resultados indicam que, ao utilizar produtos com diferentes características químicas, é possível monitorar com maior precisão o comportamento dos herbicidas no sistema solo-planta e otimizar sua eficácia sob variadas condições ambientais e métodos de aplicação. Essa abordagem fornece informações essenciais para o desenvolvimento de estratégias agrícolas mais sustentáveis e para o manejo eficiente de agrotóxicos no controle de pragas e doenças. Os achados destacam a importância de considerar não apenas a escolha do agrotóxico, mas também as interações entre agrotóxicos, solo e plantas, que são cruciais para maximizar a eficácia do manejo integrado e reduzir os impactos ambientais. A continuidade das pesquisas sobre essas dinâmicas é vital para aprimorar o uso de agrotóxicos na agricultura, assegurando tanto a proteção das culturas quanto a sustentabilidade do ecossistema.

## **Potential Impact of this research**

The use of fungicides and insecticides as tracers to investigate the dynamics of herbicide absorption and translocation is a relevant strategy. The results indicate that, by using products with different chemical characteristics, it is possible to monitor the behaviour of herbicides in the soil-plant system more precisely and optimize their effectiveness under different environmental conditions and application methods. This approach provides essential information for the development of more sustainable agricultural strategies and for the efficient management of pesticides to control pests and diseases. The findings highlight the importance of considering not only the choice of pesticide, but also the interactions between pesticides, soil and plants, which are crucial to maximizing the effectiveness of integrated management and reducing environmental impacts. Continued research into these dynamics is vital to improve the use of pesticides in agriculture, ensuring both crop protection and ecosystem sustainability.



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE HERBICIDAS EM SEMENTES E PLÂNTULAS DE *Ipomoea grandifolia* UTILIZANDO FUNGICIDAS E INSETICIDA COMO TRAÇADORES.

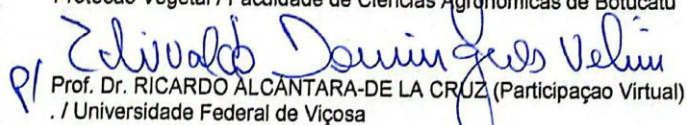
AUTOR: JOÃO TENORIO RAMOS


ORIENTADOR: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

COORIENTADOR: PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI

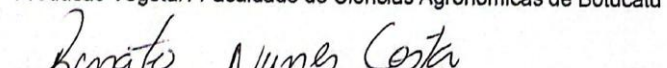
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Agronomia (Agricultura), pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI (Participação Presencial)  
Protecao Vegetal / Faculdade de Ciências Agronomicas de Botucatu

P/   
Prof. Dr. RICARDO ALCÂNTARA-DE LA CRUZ (Participação Virtual)  
. / Universidade Federal de Viçosa

  
Pesquisadora Dr.ª ANA KAROLLYNA ALVES DE MATOS (Participação Presencial)  
. / Bloativa

  
Prof. Dr. CAIO ANTONIO CARBONARI (Participação Presencial)  
Producao Vegetal / Faculdade de Ciências Agronomicas de Botucatu

  
Pós Doutorando RENATO NUNES COSTA (Participação Presencial)  
Protecao Vegetal / Faculdade de Ciências Agronomicas de Botucatu

Botucatu, 17 de dezembro de 2024



Aos meus amados filhos,  
João Henrique, Valentina (in memoriam),  
Ana Sophia e Lucas Yuri,  
dedico



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo, pelos momentos difíceis que me ensinaram a valorizar, por me abençoar e permitir que eu fizesse o doutorado nesta conceituada universidade com a qual sempre sonhei, e por colocar em meu caminho pessoas de bom coração que me ajudaram ao longo dessa jornada.

Agradeço ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, que reúne em um só ser conhecimento profundo, percepção sagaz, inteligência, generosidade, dedicação e disponibilidade, conduzindo tudo com muita sabedoria, por me orientar e ser sempre presente.

Ao meu Coorientador: Prof. Dr. Pedro Jacob Christoffoleti, por toda a colaboração e suporte no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Caio Antônio Carbonari, agradeço pelo apoio constante e pela compreensão ao longo de todo o processo da minha Tese.

Ao Dr. Renato Nunes Costa, pela orientação e ensinamentos e suporte no desenvolvimento desse trabalho durante o período de doutorado.

Ao Prof. Dr. Ricardo Alcântara-de la Cruz, a sua visão crítica me ajudou na revisão e aperfeiçoamento do meu trabalho, e sempre me incentivando a fazer o melhor.

Aos membros da banca da tese, Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, Prof. Dr. Caio Antônio Carbonari, Prof. Dr. Ricardo Alcântara-de la Cruz, Dr. Renato Nunes Costa, Dra. Ana Karollyna Alves de Matos, Dra. Ivana Paula Ferraz Santos de Brito. Dr. Raphael Mereb Negrisoni, Dr. Plínio Saulo Simões, agradeço a disposição e tempo em avaliar essa tese.

Aos professores que tive no bacharelado, especialmente ao Prof. Dr. Adelino Pelissari e ao Prof. Dr. Anibal de Moraes.

Aos amigos e funcionários do Núcleo de Pesquisa Avançada em Matologia (NUPAM), José Roberto Marques Silva, José Guilherme Cordeiro, pelas preciosas colaborações e dedicações com as análises cromatográficas e apoio nos instantes finais foram imprescindíveis, durante a realização dos experimentos e análises laboratoriais.

Agradeço, carinhosamente aos colegas do NUPAM, Ana Karollyna, Ivana Paula, Saulo, Rafael, Izabela, Diego, Ivana Moisinho, Aleixa e Alysson, pelo apoio constante e pela compreensão ao longo de todo o processo da minha Tese.

Aos funcionários da biblioteca da Fca UNESP que, direta ou indiretamente, fazem parte dessa conquista, em especial, meu muito obrigado aos amigos Airton, Ana Lúcia, Clara, Débora, Lilian, Maísa, Messias, Nilson e Sueli.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Agricultura) e à Faculdade de Ciências Agronômicas, minha gratidão pela oportunidade e pela formação recebida. Agradeço também à equipe da Seção Técnica de Pós-Graduação, Acir, Adriana, Christianny, Edna, Letticia, Marcel e Taynan pelo apoio, dedicação, auxílio e atenção, sempre me atendendo com prontidão.

Aos meus queridos pais (in memoriam) que sempre me incentivaram, investiram e sonharam junto comigo, vocês foram fundamentais em minha vida, sempre terei muito orgulho da minha mãe, Edite Tenorio Luna do meu pai, Agesislau Vieira Ramos.

Aos meus irmãos José, Cícera e Lia (in memoriam), Antônio, Pedro, Agesislau e Paulo, pelo apoio incondicional. Agradeço também aos meus avós, tios, primos e sobrinhos pelo apoio de toda vida.

O meu agradecimento e todo meu amor incondicional aos meus filhos, João Henrique, Valentina (in memoriam) Ana Sophia e Lucas Yuri. É uma honra amar vocês.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.  
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)



## RESUMO

A eficácia dos herbicidas depende da absorção e translocação pelas plantas, sendo que a forma de aplicação e as condições ambientais podem influenciar seu desempenho. Para entender esses processos sem causar danos nas plantas é possível usar fungicidas e inseticidas como traçadores com características físico-químicas semelhantes aos herbicidas. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a permanência e absorção de diferentes fungicidas e inseticidas em sementes e plântulas de *Ipomoea grandifolia*, além de sua persistência no solo. Foram realizados três experimentos. No Experimento I, avaliou-se a absorção e permanência dos fungicidas tebuconazole e ciproconazole em sementes, solo e plântulas de *I. grandifolia*. Sementes da planta daninha foram embebidas em caldas os produtos a diferentes temperaturas (T1 - 25°C, T2 - 15°C, e T3 liofilização por 72 h a 15°C). No experimento II, esses fungicidas e o inseticida thiamethoxam foram aplicados ao solo (bandejas de alumínio preenchidas com 1,4 kg de solo onde foram semeadas 5 g de sementes de *I. grandifolia*) e avaliou-se a absorção pelos vegetais, bem como sua persistência no solo. No experimento III, os produtos foram aplicados via irrigação, e a absorção foi avaliada em plântulas em dois momentos diferentes, com intervalo de 7 dias. A análise dos resultados foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). o ciproconazole teve as concentrações mais altas nas sementes (2750 µg/g a 25 °C) comparado ao tebuconazole (1103 µg/g a 25 °C). No entanto, as concentrações nas plântulas foram muito menores (<1%) em relação às sementes, com as maiores quantidades encontradas em plântulas de sementes embebidas a 25 °C. As concentrações de fungicidas no solo foram baixas, e a liberação máxima para o solo ocorreu aos 122 dias após a semeadura, com diminuição gradual após esse pico. No segundo experimento, quando os fungicidas e o inseticida foram aplicados diretamente ao solo, as plântulas apresentaram concentrações mais altas desses produtos em comparação ao primeiro experimento. A absorção de ciproconazole e tebuconazole foi 4,2 e 7,1 vezes maior nas plântulas germinadas no solo tratado, em comparação com o tratamento nas sementes. O inseticida thiamethoxam teve a melhor absorção, com concentrações variando de 1,29 a 45,7 µg/g de massa seca das plântulas. A presença das plântulas no solo prolongou a permanência dos produtos, com concentrações mais elevadas nos solos com vegetação. No experimento III, em que os produtos foram aplicados via irrigação, as

concentrações de todos os produtos nas plântulas foram superiores em comparação à aplicação no solo e nas sementes. As concentrações dos fungicidas e do inseticida foram menores em plantas maiores, ou seja, as concentrações diminuíram à medida que o peso das plantas aumentou. Os resultados mostram que a temperatura de embebição, o método de aplicação e o tamanho das plantas afetam a absorção e permanência dos defensivos em *I. grandifolia* e no solo. A pesquisa sugere que, além da escolha do agrotóxico, as condições ambientais e a forma de aplicação devem ser consideradas para otimizar o uso de produtos e garantir a sustentabilidade ecológica.

**Palavras-chave:** herbicidas; plantas daninhas; absorção; dinâmica ambiental;

*Ipomoea grandifolia*

## ABSTRACT

The effectiveness of herbicides depends on their absorption and translocation by plants, and the form of application and environmental conditions can influence their performance. In order to understand these processes without causing damage to plants, it is possible to use fungicides and insecticides as tracers with physicochemical characteristics similar to herbicides. The aim of this research was to evaluate the permanence and absorption of different fungicides and insecticides in seeds and seedlings of *Ipomoea grandifolia*, as well as their persistence in the soil. Three experiments were carried out. In Experiment I, the absorption and permanence of the fungicides tebuconazole and cyproconazole in seeds, soil and seedlings of *I. grandifolia* were evaluated. Seeds of the weed were soaked in syrups containing the products at different temperatures (T1 - 25°C, T2 - 15°C, and T3 freeze-drying for 72 h at 15°C). In experiment II, these fungicides and the insecticide thiamethoxam were applied to the soil (aluminum trays filled with 1.4 kg of soil in which 5 g of *I. grandifolia* seeds were sown) and their absorption by the plants was evaluated, as well as their persistence in the soil. In experiment III, the products were applied via irrigation and absorption was assessed in seedlings at two different times, 7 days apart. The results were analyzed using high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS/MS). cyproconazole had the highest concentrations in the seeds (2750 µg/g) compared to tebuconazole (1103 µg/g at 25 °C). However, the concentrations in the seedlings were much lower (<1%) compared to the seeds, with the highest amounts found in seedlings from seeds soaked at 25 °C. Fungicide concentrations in the soil were low, and the maximum release into the soil occurred at 122 days after sowing, with a gradual decrease after this peak. In the second experiment, when the fungicides and insecticide were applied directly to the soil, the seedlings showed higher concentrations of these products compared to the first experiment. The absorption of cyproconazole and tebuconazole was 4.2 and 7.1 times higher in seedlings germinated in the treated soil, compared to the treatment on the seeds. The insecticide thiamethoxam had the best absorption, with concentrations ranging from 1.29 to 45.7 µg/g of seedling dry mass. The presence of seedlings in the soil prolonged the permanence of the products, with higher concentrations in soils with vegetation. In experiment III, in which the products were applied via irrigation, the concentrations of

all the products in the seedlings were higher compared to the application to the soil and seeds. The concentrations of the fungicides and the insecticide were lower in larger plants, i.e., the concentrations decreased as the weight of the plants increased. The results show that soaking temperature, application method and plant size affect the absorption and permanence of pesticides in *I. grandifolia* and in the soil. The research suggests that, in addition to the choice of pesticide, environmental conditions and the method of application should be considered in order to optimize the use of products and ensure ecological sustainability.

**Keywords:** herbicides; weeds; absorption; environmental dynamics; *Ipomoea grandifolia*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Procedimentos principais realizados para os tratamentos de embebição de sementes de *I. grandifolia*. A) Pesagem das sementes. B) Preparação da calda para embebição das sementes. C) Adição da calda nas sementes para embebição. D) As sementes em BOD (Biochemical Oxygen Demand). E) Secagem das sementes a temperatura ambiente. F) Liofilização das sementes ..... 44
- Figura 2 – Procedimentos principais para determinar a taxa de absorção de fungicidas em plântulas de *I. grandifolia* provenientes de sementes embebidas com fungicidas. A) Pesagem do solo. B) Mistura das sementes tratadas com o solo. C) Tratamentos na estufa. D) Plântulas com 2 folhas verdadeiras, prontas para coleta. E) Coletas das plântulas. F) Lavagem das plântulas com água destilada. G) Determinação da massa fresca das plântulas antes de serem armazenadas para análise de resíduos..... 45
- Figura 3 – Procedimentos principais para determinar a taxa de absorção de fungicidas e inseticida aplicados ao solo em plântulas de *I. grandifolia*. A) Pesagem do solo (1,4 kg) em bandejas de alumínio. B) Preparação da calda. C) Aplicação da calda no solo no simulador de pulverização. D) Misturas das sementes com o solo. E) Coleta e armazenamento das plântulas em tubos Falcon de 50 mL. F) Coleta e armazenamento do solo.....47
- Figura 4 – Calda de fungicida e inseticida diluída utilizada na irrigação de plântulas de *I. grandifolia*. A) Preparação da calda. B) Tratamentos com a calda. C) Misturas das sementes com o solo. D) Tratamentos na casa de vegetação.....48
- Figura 5 – Cromatógrafo Líquido (Proeminence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (3200 Q TRAP) – LC-MS/MS, utilizado para a detecção e quantificação de azoxistrobin, ciproconazol, tebuconazol e thiamethoxam..... 50
- Figura 6 – Adição de 30 mL da fase 80% Metanol: 20% H<sub>2</sub>O (80M:20A) para cada tratamento .....51
- Figura 7 – Agitador homogeneizador *Bead Ruptor Mill* (OMNI, GA, EUA) ..... 52
- Figura 8 – Centrifugador 'ROTANTA 460 R' ..... 52
- Figura 9 – O Sobrenadante transferido para um 'vial', a primeira etapa na extração..... 53
- Figura 10 – Etapas de Extração e Quantificação de Azoxistrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e thiamethoxam em amostras experimentais de sementes. A) Agitador homogeneizador 'Bead Ruptor Mill' (OMNI). B) Sonicador 'hornton®' C) Centrifugador 'ROTANTA 460 R..... 54
- Figura 11 – Concentração ( $\mu\text{g/g}$ ) de tebuconazole e ciproconazole em sementes de *moea* submetidas a diferentes processos de embebição..... 56

Figura 12 – Concentração ( $\mu\text{g/g}$ e $\mu\text{g/planta}$ ) de ciproconazole em plântulas de <i>I. grandifolia</i> após embebição das sementes em 25 e 15 °C.....	57
Figura 13 – Concentração ( $\mu\text{g/g}$ e $\mu\text{g/planta}$ ) de tebuconazole em plântulas de <i>I. grandifolia</i> após embebição das sementes em 25 e 15 °C. ....	58
Figura 14 – Concentração de ciproconazole e tebuconazole no solo exposto a sementes da <i>I. grandifolia</i> submetidas a diferentes métodos de embebição.....	59
Figura 15 – Concentração média de fungicidas e inseticida em solo tratado com ciproconazole, tebuconazole e thiametoxam com e sem a presença de <i>I. grandifolia</i> .....	60
Figura 16 – Frequência acumulada para a concentração de fungicidas e inseticida em solo tratado com ciproconazole, tebuconazole e thiametoxam com e sem a presença de <i>I. grandifolia</i> .....	61
Figura 17 – Relação dos teores de thiametoxan, tebuconazole e ciproconazole com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em $\mu\text{g/planta}$ e $\mu\text{g/g}$ de massa seca de plântulas de <i>I. grandifolia</i> germinadas em solo tratado com os respectivos ativos.....	62
Figura 18 – Relação dos teores de thiametoxan com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em $\mu\text{g/g}$ de massa seca de plântulas de <i>I. grandifolia</i> germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação.....	63
Figura 19 – Relação dos teores de ciproconazole e tebuconazole com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em $\mu\text{g/g}$ de massa seca de plântulas de <i>I. grandifolia</i> germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação.....	64
Figura 20 – Correlação dos teores de ciproconazole, tebuconazole e thiametoxan em plântulas de <i>I. grandifolia</i> germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmulas estruturais e propriedades físico-químicas de agrotóxico Thiamethoxam, Ciproconazole, (Azoxistrobin + Tebuconazole) .....	40
Tabela 2 – Análise físico química do solo Nitossolo Vermelho Estruturado utilizado no experimento. Botucatu/SP, 2023.....	41



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NUPAM	Núcleo de pesquisa aplicada em matologia
pKa	Potencial de dissociação eletrolítica
%	Porcentagem
Sw	Solubilidade em água
T°	Temperatura
UR	Umidade relativa
VP	Pressão de vapor



## LISTA DE SÍMBOLOS

Ca	cálcio
CaCl <sub>2</sub>	cloreto de cálcio
°C	graus celsius
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
CTC	capacidade de troca catiônica
dm <sup>3</sup>	decímetro cúbico
g	grama
H+Al <sup>+3</sup>	acidez potencial do solo
Koc	coeficiente de sorção que leva em consideração o teor de carbono orgânico no solo.
Kow	coeficiente de partição octanol-água
kPa	Kilo pascal
L	litro
mL	mililitro
mg	miligrama
Mg	magnésio
mmolc	milésima parte do mol
mol	unidade de medida para determinar a quantidade de partículas elementares
ng	nanograma
pH	potencial hidrogeniônico
Presina	método para quantificar o fósforo no solo
PV	pressão vapor
%	porcentagem
SB	saturação de base
T°	temperatura
UR	umidade relativa

V%      percentagem de saturação por bases

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Retenção, absorção e translocação .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.1 Retenção .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.2 Absorção.....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.2.1 Absorção Foliar .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.2.2 Absorção pelo Caule .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1.2.3 Absorção Radicular .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.2.4 Absorção pela Semente .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.3 Translocação .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2 Importância econômica: Um destaque às interferências de plantas daninhas em culturas agrícolas .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.1 Espécies de plantas daninhas do gênero <i>Ipomoea</i> .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3. Uso de Fungicidas e Inseticidas como Traçadores de Herbicidas .....</b>	<b>37</b>
<b>2.3.1. Características dos fungicidas e inseticidas utilizados .....</b>	<b>37</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Materiais e Experimentos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1.1 Experimento I: Persistência e absorção de fungicidas em plântulas, solo e sementes de <i>Ipomoea grandifolia</i> L.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1.2 Experimento II: Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de <i>Ipomoea grandifolia</i> L. aplicados ao solo .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.3 Experimento III: Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de <i>Ipomoea grandifolia</i> L. aplicados na irrigação.....</b>	<b>47</b>

<b>3.2 Extração e Quantificação de Azoxistrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e Thiamethoxam em amostras experimentais de plântulas, sementes e solo.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.1 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente no Solo.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente nas plântulas.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2.3 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente nas sementes.....</b>	<b>54</b>
<b>3.3 Análise estatístico.....</b>	<b>55</b>
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Persistência e absorção de fungicidas em solo, sementes e plântulas de <i>Ipomoea grandifolia</i> L. ....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de <i>Ipomoea grandifolia</i> L. aplicados ao solo .....</b>	<b>60</b>
<b>4.3 Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de <i>Ipomoea grandifolia</i> L. aplicados na irrigação .....</b>	<b>63</b>
<b>5. DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICE – MÉTODO CROMATOGRÁFICO E ESPECTROFOTOGRAFAS DOS FUNGICIDAS E INSETICIDA .....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A absorção e translocação de herbicidas pelas plantas são fundamentais para a eficácia desses produtos no controle de plantas daninhas, já que afetam a entrada, distribuição, persistência e o alcance dos herbicidas ao seu sítio de ação, influenciando o impacto nas plantas. Vários fatores, como a fisiologia da planta, a composição do solo, as condições climáticas e as características físico-químicas dos herbicidas, podem afetar esses processos, determinando a velocidade e a extensão do transporte dos herbicidas nas plantas. Entender esses mecanismos é essencial para otimizar o uso dos herbicidas, diminuir a dependência desses produtos químicos e reduzir os impactos ambientais e à saúde humana.

Para investigar os processos de absorção e persistência dos herbicidas em plantas daninhas, é necessário utilizar substâncias que não interfiram no metabolismo das plantas, evitando sua morte. Nesse sentido, fungicidas e inseticidas podem servir como possíveis marcadores para esse estudo. O uso de fungicidas e inseticidas como traçadores para entender a dinâmica de absorção e translocação de herbicidas tem se mostrado uma abordagem eficaz. Essas substâncias compartilham propriedades físico-químicas com os herbicidas e podem ser absorvidas e translocadas pelas plantas de maneira similar. A utilização de marcadores como esses produtos permite investigar de forma detalhada o comportamento dos herbicidas em sistemas vegetais e seus impactos ambientais.

O uso de traçadores oferece uma visão precisa da movimentação das substâncias dentro das plantas, desde a absorção até a translocação, permitindo avaliar com maior precisão a persistência e a eficácia dos herbicidas. Esse tipo de análise é fundamental para o desenvolvimento de práticas agrícolas mais sustentáveis, contribuindo para estratégias de controle de plantas daninhas mais eficientes e com menos impacto ambiental e riscos à saúde humana. Além disso, o uso de traçadores facilita a compreensão dos processos de absorção e movimento dos herbicidas nas plantas e sua interação com o ambiente, como o solo e a vegetação. Isso possibilita uma avaliação precisa dos efeitos a longo prazo desses compostos no solo e em diferentes partes da planta, como sementes e plântulas. Esses dados ajudam a criar uma base científica sólida para orientar as práticas agrícolas.

No caso da pesquisa em questão, ao analisar a absorção e persistência dos fungicidas azoxistrobin, tebuconazole e ciproconazole e do inseticida thiamethoxam

no solo, sementes e plântulas de *Ipomoea grandifolia* L., procura-se compreender o comportamento desses produtos em condições ambientais específicas. A escolha da espécie *Ipomoea grandifolia*, comum em ambientes agrícolas, torna os resultados mais aplicáveis ao controle de plantas daninhas no campo. Além disso, avaliar a persistência desses fungicidas e inseticida é crucial para entender os potenciais riscos ao ecossistema, como a contaminação do solo e da água, e garantir a segurança alimentar nas culturas agrícolas. Assim, objetivou-se com este trabalho avaliar a absorção e persistência dos fungicidas azoxistrobin, tebuconazole, ciproconazole e do inseticida thiamethoxam como marcadores no solo e em sementes e plântulas de *Ipomoea grandifolia* L., utilizada como uma espécie de planta daninha representativa

#### Objetivos:

1. Avaliar a absorção e translocação de herbicidas em plantas, utilizando fungicidas e inseticidas como traçadores.
2. Determinar a persistência e dinâmica de absorção e translocação de herbicidas, com base na utilização de fungicidas e inseticidas como traçadores.
3. Comparar o comportamento dos fungicidas e inseticidas com o dos herbicidas, a fim de estabelecer correlações entre as características físico-químicas desses produtos e sua movimentação nas plantas.

Com esses objetivos, espera-se avançar no entendimento sobre a dinâmica dos herbicidas nas plantas e fornecer subsídios para a otimização de seu uso, aumentando a eficácia no controle de plantas daninhas e promovendo práticas agrícolas mais sustentáveis.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Retenção, absorção e translocação

Para que um herbicida exerça sua atividade biológica, ele deve ser retido em quantidade e tempo suficiente na superfície da planta, penetrar e ser transportado para dentro da célula, via xilema e/ou floema, até atingir seu sítio-alvo, que geralmente é uma enzima responsável por intermediar uma função fisiológica, metabólica ou molecular essencial na planta (Cobb e Reade, 2010).

Os herbicidas podem penetrar nas plantas por meio de várias estruturas, tanto aéreas (como folhas, caules, flores e frutos) quanto subterrâneas (raízes, rizomas, estolões e tubérculos), além de sementes. Essa penetração varia de acordo com o tipo de herbicida e o momento de sua aplicação. Herbicidas pós-emergentes, que são aplicados quando a planta já emergiu do solo, têm como principal via de penetração as folhas. Por outro lado, herbicidas pré-emergentes, aplicados antes da germinação das sementes ou da emergência das plantas, são absorvidos principalmente pelas raízes e sementes em desenvolvimento (Alcántara-de la Cruz et al., 2021).

A disponibilidade do herbicida no local de absorção é influenciada pelas condições ambientais, as propriedades físico-químicas do herbicida, as condições do solo e a tecnologia de aplicação, são todos fatores que impactam a absorção (Yao et al., 2014). A interação entre esses fatores também influencia o movimento do herbicida até o seu local de ação. Assim, o comportamento do herbicida na planta define sua eficácia, seletividade nas culturas agrícolas e os mecanismos de resistência, esse processo transcende a simples compreensão de seus métodos de controle e da sintomatologia (Mendes et al., 2022).

A absorção de herbicidas pelo caule é crucial, especialmente para herbicidas pré-emergentes aplicados durante a germinação e emergência das plantas. Nessa fase, o caulículo, com sua coifa pouco desenvolvida, oferece uma rota de entrada eficaz para os herbicidas, principalmente em gramíneas (Mendes et al., 2022). Isso ocorre porque as plantas jovens ainda não formaram uma barreira protetora completa, facilitando a penetração dos produtos químicos e potencializando a eficácia do controle de plantas daninhas.

### **2.1.1 Retenção**

A retenção de herbicidas diz respeito à interceptação e ao tempo que o produto permanece na superfície da planta, fatores que determinam a quantidade de ingrediente ativo (i.a.) disponível para absorção e que chegará ao local de ação (Mendes et al., 2022). A interceptação e a adesão da calda são condicionadas pelo método de aplicação (diâmetro e velocidade das gotas, distância entre o alvo e o bico do pulverizador), pela morfologia da planta (diferenças entre espécies e genótipos, idade, formato e área das folhas, orientação foliar e presença ou ausência de tricomas), bem como pelas condições ambientais (umidade relativa, luz, temperatura) e pelas propriedades físico-químicas da solução (Christoffoleti e Nicolai, 2014).

Ao atingir a superfície da folha, a gota de herbicida deposita uma elevada concentração do composto na área externa, sem necessariamente promover a penetração no interior da folha. A superfície foliar, longe de ser homogênea, constitui uma estrutura complexa que impõe múltiplas barreiras ao movimento dos herbicidas (Hartzler, 2018a). Após a interceptação, é necessário um período crítico sem a ocorrência de chuvas, considerando sua intensidade e duração, para que o produto seja absorvido em quantidade suficiente para exercer seu efeito letal. A tecnologia de aplicação desempenha um papel fundamental na redução desses fatores e na garantia de uma boa cobertura das plantas. Entretanto, o uso de surfactantes pode aumentar a adesão dos herbicidas à superfície vegetal (Yao et al., 2014).

### **2.1.2 Absorção**

#### **2.1.2.1 Absorção Foliar**

Para que os herbicidas possam atuar eficazmente sobre a planta-alvo, é necessário superar várias barreiras biológicas e ambientais. Os herbicidas sistêmicos precisam entrar em contato com a planta, ser absorvidos e translocados via xilema e/ou floema até o local de ação sem sofrer inativação, atingindo o sítio de ação em concentrações tóxicas (Reis et al. 2021). A absorção pode ocorrer por diferentes partes da planta, especialmente, pelas raízes, caule, folhas e plântulas. As principais barreiras que as moléculas precisam superar para adentrar as células incluem a cutícula, a parede celular, o apoplasto (xilema) e a membrana plasmática. A cutícula, que constitui a primeira barreira no caminho do herbicida, é uma camada cerosa que

reveste todas as células da epiderme da planta. Herbicidas hidrofílicos enfrentam dificuldade em atravessá-la, ao passo que compostos hidrofóbicos a transpõem com maior facilidade (Correia, 2021).

Na absorção foliar, a cutícula representa a principal barreira, sendo constituída por três componentes: cutina insolúvel, ceras cuticulares e pectina. Embora sua composição química predominante seja lipofílica, ela também contém elementos hidrofílicos (Stagnari, 2007). A cutina, que é a camada cerosa que reveste a cutícula, é rica em compostos de baixa polaridade, variáveis, que funcionam como uma rede de troca de cátions, quando em contato com água, a cutina expande-se, afastando as partículas de cera e aumentando a permeabilidade da cutícula (Burkhardt et al. 2012).

A planta transporta os herbicidas tanto em distâncias curtas quanto longas através do apoplasto, simplasto e/ou apoplasto. As propriedades físico-químicas do herbicida, como a ionização (pKa / pkb) e a lipofilicidade (log Kow), bem como o coeficiente de partição octanol-água (Kow), são fatores determinantes para a via de transporte selecionada (Mendes et al., 2022). Dado que é desafiador cobrir completamente a superfície foliar e que há diferenças na penetração do herbicida nas diversas estruturas aérea das plantas, a utilização de adjuvantes para aumentar a translocação pode melhorar sua eficácia. Assim, é possível reduzir as doses aplicadas, minimizando tanto os custos quanto os impactos ambientais.

O apoplasto (xilema) constitui a segunda barreira que os herbicidas precisam superar para serem absorvidos. Diferente do ambiente encontrado na cutícula, herbicidas hidrofílicos atravessam essa barreira com facilidade, enquanto os hidrofóbicos se movem de forma mais lenta. A terceira barreira é a parede celular, formada predominantemente por celulose, que é hidrofílica e pode ter extensões na cutícula. A quarta barreira é a membrana celular, composta por fosfolipídios e algumas proteínas. Herbicidas hidrofóbicos atravessam a membrana celular com mais facilidade que os herbicidas hidrofílicos.

Após ultrapassar a membrana celular, a molécula se distribui no citoplasma, composto principalmente por água, onde os herbicidas hidrofílicos se dissolvem rapidamente, mas não os hidrofóbicos (Correia, 2021). A membrana celular não apenas delimita e mantém o citoplasma dentro da parede celular, mas também contém várias proteínas, incluindo uma que é capaz de bombear prótons ( $H^+$ ) de dentro para fora da célula, tornando o exterior mais ácido que o interior. Herbicidas com comportamento de ácido fraco são aprisionados e se acumulam nas células.

A alternância de camadas aquosas e oleosas impõe dificuldades na absorção tanto para os herbicidas hidrofílicos quanto para os hidrofóbicos. Os herbicidas que apresentam melhor movimentação na planta têm um comportamento intermediário entre esses extremos, sendo solúveis tanto em óleo quanto em água em certo grau. Assim, as propriedades ácido-base dos herbicidas influenciam a absorção e a translocação nas plantas.

Os fatores ambientais também afetam a atividade dos herbicidas; altas temperaturas, luminosidade, baixa umidade relativa e umidade do solo promovem a formação de cutículas mais grossas e impermeáveis (Mendes et al., 2022). A luz e a temperatura influenciam a composição e quantidade de cera; alta temperatura melhora a absorção ao provocar maior fluidez dos lipídios da camada cuticular e da membrana celular; alta umidade relativa aumenta a absorção de produtos polares, enquanto baixa umidade reduz a absorção foliar do herbicida (Mendes et al., 2022). A penetração diminui com o aumento da idade das folhas; mesmo quando a constituição física e química e espessura são semelhantes, a cutícula de folhas novas é mais permeável que a de folhas velhas.

A natureza da resposta a diferentes condições ambientais varia com a espécie vegetal. Uma vantagem dos herbicidas pós-emergentes em relação aos herbicidas pré-emergentes aplicados no solo é que eles são aplicados diretamente sobre o alvo, evitando interações com o solo. Esse método de aplicação direta diminui a variabilidade no desempenho dos herbicidas. Entretanto, diversos fatores ainda influenciam o movimento dos herbicidas no alvo, o que contribui significativamente para as variações na eficácia dos herbicidas pós-emergentes (Hartzler, 2018a).

### **2.1.2.2 Absorção pelo Caule**

A absorção via caule é relevante para herbicidas pré-emergentes durante o processo de germinação e emergência das plantas, sendo facilitada pela permeabilidade do caulículo nas plântulas emergentes com sua cutícula pouco desenvolvida, atua como um importante via de entrada para esses herbicidas, especialmente em gramíneas (Mendes et al., 2022).

Herbicidas pós-emergentes também podem ser absorvidos pelo caule, através de pulverizações ou injeções, proporcionando controle sistêmico. Em plantas lenhosas, rupturas na casca e lenticelas permitem a penetração dos herbicidas, cuja eficácia é

maximizada com formulações lipofílicas e aplicação direta no câmbio, onde alcançam o sistema vascular (Wahlers et al. 1997).

### **2.1.2.3 Absorção Radicular**

Herbicidas que são absorvidos pelas raízes e transportados pelo xilema, junto com água e nutrientes extraídos do solo, alcançam as partes aéreas e os pontos de crescimento das plantas (Nissen et al., 2021). O xilema atua como uma via de baixa resistência, facilitando a transferência unidirecional de herbicidas solúveis em água, que se concentram principalmente nas bordas das folhas maduras devido ao processo de transpiração (Devine e Hall, 1990). No entanto, fatores como umidade relativa, temperatura, umidade do solo e características dos vasos condutores influenciam tanto o fluxo de água no xilema quanto a translocação dos herbicidas, impactando diretamente sua eficácia (Hess, 2018; Varanasi et al., 2016).

### **2.1.2.4 Absorção pela Semente**

Os herbicidas aplicados ao solo podem ser adsorvidos pelas sementes de duas maneiras: ficando na superfície externa das sementes ou sendo absorvidos diretamente por elas. No primeiro caso, o herbicida se liga à camada externa da semente e só é absorvido quando as primeiras estruturas da planta, como a radícula, emergirem do tegumento da semente. No segundo caso, o herbicida penetra diretamente nas sementes, sendo absorvido junto com a água que elas absorvem durante o processo de embebição, que é a fase inicial da germinação (Phillips et al. 1972). A solubilidade do herbicida em água é um fator importante, pois quanto mais solúvel ele for, mais facilmente será absorvido pelas sementes. Outros fatores, como a difusão do herbicida no solo, sua concentração, a temperatura e o pH do solo também influenciam a absorção. Solos com maior umidade e textura solta, por exemplo, favorecem a movimentação do herbicida, enquanto a temperatura e o pH podem alterar a forma química do produto, impactando sua solubilidade e a eficácia na absorção pelas sementes (Hammerton, 1967; Varanassi et al. 2016).

### 2.1.3 Translocação

A translocação consiste no deslocamento de um herbicida do local onde foi absorvido até o seu sítio de atuação. Herbicidas como o glifosato apresentam mobilidade sistêmica na planta, enquanto outros, como o diquat e o paraquat, são restritos em seus movimentos. O transporte de herbicidas ocorre, em grande parte, pelo xilema e floema. O xilema, composto por células não vivas com paredes espessas, é responsável por conduzir água e nutrientes das raízes às outras partes da planta, e representa a via principal para o transporte de herbicidas absorvidos pelas raízes até a parte aérea da planta. Fatores como a umidade do solo e a taxa de transpiração da planta influenciam a velocidade desse processo (Duncan, 2018).

As rotas de absorção e translocação estão intimamente relacionadas às propriedades físico-químicas dos herbicidas. Entre elas, a lipofilicidade parece ser mais determinante que outras características moleculares, como a estrutura ou a presença de grupos funcionais específicos (Bromilow e Chamberlain, 1991). Além disso, o transporte de herbicidas por curtas distâncias, através das membranas celulares, é fundamental para que eles alcancem seu sítio de ação, enquanto o transporte a longas distâncias, seja pelo xilema ou pelo floema, varia conforme o tipo de aplicação (pré ou pós-emergência) e a parte da planta afetada (Bromilow e Chamberlain, 1991).

O deslocamento de herbicidas pelas plantas depende principalmente da velocidade com que esses compostos atravessam as membranas que envolvem o xilema e o floema. A lipofilicidade, medida pelo coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), pode limitar a translocação de compostos mais lipofílicos devido à sua maior afinidade com as estruturas vegetais (Bromilow e Chamberlain, 1991).

No caso de ácidos fracos e menos lipofílicos, o transporte dos herbicidas é afetado pelas diferenças de pH entre os compartimentos celulares, como o vacúolo (pH 5,5) e o citoplasma (pH 7,5). Nessas condições, as formas não ionizadas dos compostos conseguem atravessar as membranas celulares com maior rapidez (Bromilow e Chamberlain, 1991). Herbicidas com valores de  $\log K_{ow}$  entre 0 e 3, como as triazinas e ureias substituídas, tendem a se mover pelo xilema com maior facilidade, enquanto compostos mais lipofílicos, como a trifluralina, permanecem retidos nos tecidos vegetais, dificultando sua translocação (Oliveira Jr. e Bacarin, 2011).

Herbicidas que se movem pelo floema, geralmente ácidos fracos, também utilizam o xilema para seu transporte. A distribuição final do herbicida depende do equilíbrio entre esses dois sistemas vasculares. No entanto, substâncias como o paraquat e o diquat, que se movimentam pelo floema, possuem translocação limitada devido ao dano rápido que causam ao tecido vegetal durante a fotossíntese (Wehtje et al., 1991; Oliveira Jr. e Bacarin, 2011).

## **2.2 Importância econômica: Um destaque às interferências de plantas daninhas em culturas agrícolas**

As plantas daninhas possuem um papel econômico e social significativo, afetando a produção agrícola e resultando em perdas financeiras com repercussões sociais (Carvalho, 2013). De acordo com Lorenzi et al., 2014, as plantas daninhas são responsáveis por uma redução de 20 a 30% na produção agrícola no Brasil. Essa visão negativa se relaciona ao conceito de “plantas daninhas” qualquer planta que esteja interferindo com as atividades ou bem estar do homem. Embora as plantas daninhas sejam comumente vistas como prejudiciais às culturas agrícolas, elas também apresentam benefícios importantes. Por exemplo, podem ser usadas como cobertura do solo, ajudando a prevenir a erosão em terrenos em pousio (Kissmann, 2004). Algumas espécies do gênero *Amaranthus*, frequentemente classificadas como plantas alimentícias não convencionais (PANC), têm sido valorizadas na alimentação humana, oferecendo uma fonte significativa de nutrientes (Amaya-Fanfan et al., 2005; Ferreira et al., 2007; Lima et al., 2018; Xavier et al., 2019). Além disso, plantas como *Ipomoea* e *Merremia* encontram aplicação na farmacologia e na ornamentação, destacando-se em diferentes áreas de uso (Carvalho, 2013).

Apesar dos benefícios, a presença de plantas daninhas nas lavouras causa prejuízos consideráveis no desenvolvimento e na produtividade das culturas. A infestação dessas plantas é um dos principais desafios biológicos nos sistemas de produção agropecuários (Kissmann, 2004). Tecnicamente, a interferência das plantas daninhas pode resultar em redução da produtividade e do valor da terra, podendo até inviabilizar a colheita (Carvalho, 2013). A qualidade do produto agrícola pode ser afetada pela presença de resíduos vegetais, que podem levar à degradação precoce devido ao aumento da umidade (Carvalho, 2013).

Outro aspecto crítico é a contaminação de lotes de sementes, violando a legislação brasileira (Decreto 24.114 de 12/04/1934) que regula a qualidade das sementes no país. Além disso, as plantas daninhas podem ser hospedeiras de pragas e doenças, servindo como fonte de inoculo, como ocorre com as plantas do gênero *Amaranthus*, que hospedam nematoides (Carvalho, 2013).

Um dos maiores desafios é o aumento dos custos e a complexidade do manejo agrícola em lavouras infestadas por plantas daninhas (Carvalho, 2013). No sistema de plantio direto, há uma necessidade frequente de maior uso de herbicidas (Ikeda et al., 2019), enquanto em lavouras convencionais, um preparo do solo mais intensivo é frequentemente necessário devido à necessidade de cultivos adicionais (Netto, 2017).

A capacidade de interferência das plantas daninhas está diretamente relacionada aos aspectos biológicos das comunidades infestantes (composição específica, densidade e distribuição espacial) (Bleasdale, 1960). Portanto, a principal limitação para implementar programas de manejo integrado de plantas daninhas é a falta de entendimento básico sobre a ecologia e biologia dessas espécies (Fernández, 1982; Carvalho, 2006; Netto, 2017). Isso justifica a importância de estudos que busquem entender a interação de plantas daninhas com herbicidas.

### **2.2.1 Espécies de plantas daninhas do gênero *Ipomoea***

A evolução das plantas daninhas está associada ao progresso da agricultura moderna, onde as condições favorecem as culturas e impõem uma pressão de seleção sobre as daninhas (Carvalho, 2013). O gênero *Ipomoea*, da família Convolvulaceae, inclui aproximadamente 700 espécies, sendo agronomicamente relevante por afetar culturas como soja, milho e cana-de-açúcar devido ao seu hábito trepador, que prejudica a colheita mecanizada (Kissmann e Groth, 1999; Gazziero et al., 2015; Souza e Lorenzi, 2005). Essa espécie se propaga exclusivamente por sementes, que podem ser introduzidas no solo tanto por plantas locais quanto por agentes de dispersão (Azania et al., 2002). O ciclo de maturação varia de 150 a 180 dias, podendo ser reduzido a 120 dias em germinação de verão (Azania et al., 2002).

No Brasil, encontram-se espécies como *I. acuminata*, *I. grandifolia* e *I. hederifolia*, que predominam em regiões quentes e têm capacidade de germinar a profundidades de até 12 cm (Veras, 2018; Kissmann e Groth, 1999). *Ipomoea grandifolia*, também

chamada de corda-de-viola, é nativa da América do Sul e se distribui do sudeste dos Estados Unidos até a Argentina, com presença em várias regiões do Brasil (Silva e Silva, 2007). A presença de plantas com hábito trepador, como *I. grandifolia*, pode causar embuchamento nas colhedoras, levando a perdas na colheita e desgaste do equipamento (Azania et al., 2002). A infestação pode reduzir a produtividade da cana-de-açúcar em até 45% (Azania et al., 2011).

Como a corda-de-viola é uma planta anual com alta dormência de sementes, o controle manual e mecânico é frequentemente ineficaz (Azania et al., 2011). O manejo químico se mostra o método mais eficiente, com herbicidas como metribuzin e imazapic sendo eficazes em canaviais (Correia e Kronka, 2010; Azania et al., 2011). No cultivo de algodão, o glyphosate e suas associações também apresentam bom controle sobre *I. grandifolia* (Constantin et al., 2011). O herbicida amicarbazone se destaca por inibir a fotossíntese das plantas daninhas, tornando-se uma boa alternativa para controle em canaviais (Toledo, 2004).

### **2.3. Uso de Fungicidas e Inseticidas como Traçadores de Herbicidas**

Inseticidas e fungicidas podem atuar como traçadores em aplicações agrícolas, permitindo avaliar a eficácia da pulverização e o comportamento dos produtos no ambiente. Ao escolher um traçador, é fundamental considerar fatores como toxicidade, estabilidade e capacidade de detecção. Pesquisas recentes indicam que a combinação de fungicidas com herbicidas pode potencializar o controle de doenças e plantas daninhas, promovendo uma aplicação mais eficiente e segura, além de reduzir os impactos ambientais e melhorar os resultados da produção.

O foco deste trabalho é o inseticida thiamethoxam, portanto, discutiremos a seguir os aspectos químicos e estruturais da família dos neonicotinoides.

#### **2.3.1. Características dos fungicidas e inseticidas utilizados**

Azoxistrobin, tebuconazol e ciproconazol são fungicidas amplamente utilizados na proteção de culturas agrícolas, mas cada um atua de forma distinta e tem características específicas.

Azoxistrobin é um fungicida pertencente ao grupo químico das estrobilurinas, com um mecanismo de ação que inibe a respiração mitocondrial dos fungos, bloqueando o complexo III da cadeia respiratória, o que resulta na inibição da produção de ATP essencial para o metabolismo fúngico. Esse efeito impede o crescimento e a reprodução dos patógenos, tornando-o eficaz no controle de uma ampla gama de doenças. Sua baixa solubilidade em água (cerca de 6,0 mg/L) e seu alto log Kow (cerca de 2,50) indicam uma forte afinidade por lipídios, o que favorece sua absorção foliar e gradual e transporte sistêmico nas plantas, e com difusão translaminar. Aplicação em sementes de soja promoveu incremento no crescimento das plantas, no índice de clorofila nas plantas emergidas (Silva et al. 2009).

Azoxistrobin é conhecida por sua alta persistência no solo, com uma meia-vida que varia entre 14 a 100 dias, oferecendo uma proteção prolongada. É amplamente utilizado para o controle de doenças como oídio, manchas foliares, ferrugem e mofo branco em culturas como soja, trigo, milho, uvas, frutas e vegetais. Sua ação preventiva e curativa torna-o um produto eficiente para estratégias de manejo integrado de doenças.

Tebuconazol, por sua vez, é um fungicida triazol que age inibindo a síntese de ergosterol nas células fúngicas, através da inibição da enzima 14-alfa-demetilase. Sem ergosterol, as membranas celulares dos fungos se tornam instáveis, levando à morte do patógeno. Sua baixa solubilidade em água (cerca de 36,0 mg/L) e seu elevado log Kow (3,70) indicam sua alta lipofilicidade, facilitando a absorção pelas folhas e a translocação dentro da planta. Tebuconazol tem uma meia-vida no solo de aproximadamente 100 dias, o que garante uma ação prolongada e controle eficiente de doenças ao longo do tempo. É utilizado para combater uma ampla gama de doenças, como oídio, ferrugem, septoriose e manchas-alvo, em cultivos como trigo, milho, soja, frutas e hortaliças. Sua persistência moderada e eficácia em diversas culturas fazem dele uma opção popular no manejo de doenças fúngicas.

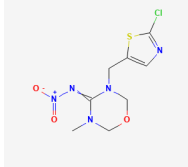
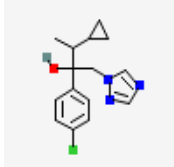
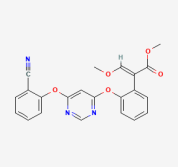
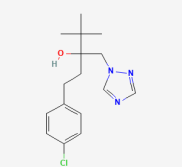
Ciproconazol, também um fungicida triazol, segue o mesmo mecanismo de ação que o tebuconazol, inibindo a síntese de ergosterol e comprometendo a integridade das membranas celulares fúngicas. Com uma solubilidade em água de 140 mg/L e log Kow de aproximadamente 4,2, o ciproconazol também exibe forte afinidade por lipídios, permitindo boa absorção pelas folhas e translocação no interior das plantas. Sua meia-vida no solo varia entre 20 a 60 dias, proporcionando uma proteção eficiente contra doenças fúngicas ao longo de um período considerável. Ciproconazol é eficaz

no controle de oídio, ferrugem, septoriose e mofo branco, em culturas como soja, milho, trigo e algodão. Sua persistência e ação prolongada, aliadas à sua eficácia no controle de uma ampla gama de patógenos, o convertem numa importante ferramenta no manejo de doenças fúngicas em várias culturas.

O Thiamethoxam é um inseticida sistêmico pertencente ao grupo dos neonicotinoides, que atua como um modulador competitivo dos receptores nicotínicos da acetilcolina (AChR) nos insetos. Sua principal ação é estimular continuamente esses receptores, o que causa uma superestimulação dos nervos do inseto, resultando em desordem nos movimentos e, por fim, sua morte. Esse mecanismo de ação é similar ao de outros neonicotinoides, que agem como miméticos da nicotina, mas com efeitos destrutivos sobre o sistema nervoso dos insetos. As características físico-químicas. A alta solubilidade em água do thiamethoxam (cerca de  $4,1 \times 10^3$  mg/L) indica que ele é um composto altamente hidrossolúvel, o que facilita sua absorção pelas plantas e sua distribuição sistêmica dentro delas. O baixo valor de Log Kow – 0,13, indica que este inseticida tem uma baixa afinidade por lipídios, o que reforça sua natureza hidrofílica e a tendência de se mover mais facilmente pela água do que pelas gorduras ou óleos, o seu Koc (68 mL/g): relativamente baixo sugere que o thiamethoxam tem alta mobilidade no solo, o que significa que pode se deslocar facilmente, principalmente em solos com boa capacidade de retenção de água. A ação do thiamethoxam como inseticida sistêmico permite que ele seja absorvido pelas plantas e distribuído por toda a sua estrutura, incluindo folhas, caules e raízes, o que o torna eficaz contra pragas que se alimentam de diversas partes da planta.

A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características físico-químicas dos produtos utilizados nesta pesquisa.

**Tabela 1 – Fórmulas estruturais e propriedades físico-químicas de agrotóxico Thiamethoxam, Ciproconazole, (Azoxistrobin + Tebuconazole)**

Agrotóxicos	Inseticida	Fungicidas		
	Thiamethoxam	Ciproconazole	(Azoxistrobin + Tebuconazole)	
Fórmula estrutural				
Fórmula molecular	<a href="#">C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S</a>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	<a href="#">C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub></a>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O
IUPAC nomenclatura	3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine	2-(4-clorofenil)-3-ciclopropil-1-(1,2,4-triazol-1-il) butano-2-ol	methyl (E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate	1-(4-lorofenil)-4,4-dimetil-3-(1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-ol
Grupo químico	Neonicotinoide	Triazol	Estrobilurina	Triazol
Peso molecular (g/mol)	291,72	291,77	403,4	307,82
Densidade (g/cm)	1,57	1,25	1,33	1,08
Solubilidade em água (mg/L) 25°C	4,1X10 <sup>+3</sup>	140	6	36
Log Kow	-0,13	4,20	2,50	3,70
P. V. (mm Hg a 25 °C)	4,95X10 <sup>-11</sup>	2,59X10 <sup>-7</sup>	8,3 x 10 <sup>-13</sup>	1,3 X 10 <sup>-8</sup>
Koc (mL g-1)	68,4(2)	900(SRC)	207 a 594	470 a 6.000
	Alta mobilidade no solo	(Baixa mobilidade no solo)	(Média a baixa mobilidade no solo)	(Baixa mobilidade no solo)

Fonte: adaptado de PubChem (2024); BYK (2024); EPA (2024); ENVONI (2024); PPDB (2024)

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais e Experimentos

Os experimentos desta pesquisa foram realizados em casa de vegetação e em laboratório no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), pertencente a Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, no campus de Botucatu-SP, entre junho de 2023 e abril de 2024. Para o estudo, foram utilizadas sementes de *I. grandifolia* L., adquiridas da Cosmos Agrícola Produtos e Serviços Rurais Ltda (Engenheiro Coelho-SP).

O solo empregado nos experimentos foi coletado na Fazenda Lageado, que pertence à FCA/UNESP, totalizando aproximadamente 80 kg. Deste volume, uma amostra de 1 kg foi retirada para realizar análises físicas e químicas no Departamento de Solos da FCA, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Análise físico-química do solo Nitossolo Vermelho Estruturado Utilizado no experimento. Botucatu/SP, 2023**

Análise físico									
Areia			Argila	Silte	Unidade	Textura do solo			
Grossa	fina	total							
g kg <sup>-1</sup>			%						
361	326	687	260	53	-----	Média			
Análise química									
pH	M.O.	P <sub>resina</sub>	H+Al <sup>3</sup>	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%
CaCl <sub>2</sub>	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mmolc dm <sup>-3</sup>						
5,0	5	6	17	0,6	9	5	14	32	45

Departamento de Solos e Recursos Ambientais, FCA/UNESP, Campus de Botucatu.

O solo foi acondicionado em bandejas de alumínio e submetido a um processo de esterilização em uma estufa de circulação de ar a 60 °C durante 7 dias. Este método é comumente empregado para eliminar microrganismos presentes no solo, como

bactérias, fungos, e outros patógenos. A escolha de 60°C para a esterilização do solo é considerada adequada, pois essa temperatura é eficaz na destruição da maioria dos microrganismos presentes, responsáveis pela decomposição das substâncias químicas aplicadas. Dessa forma, a esterilização ajuda a garantir resultados consistentes nas análises de concentração dessas substâncias, uma vez que elimina a interferência biológica. Além disso, a temperatura de 60°C não compromete excessivamente as propriedades físicas e químicas do solo, preservando sua estrutura e composição, o que é essencial para a avaliação precisa das variáveis analisadas. O tempo de uma semana sugere que o processo foi conduzido de maneira gradual, permitindo a distribuição uniforme da temperatura no solo.

Três experimentos foram realizados com a espécie *I. grandifolia*. O primeiro experimento teve como objetivo investigar a absorção e a persistência dos fungicidas (azoxistrobin + tebuconazole) e ciproconazole em sementes, solo e plântulas. No segundo e no terceiro experimento, foi avaliada a desuniformidade de absorção dos fungicidas azoxistrobin + tebuconazol, 200 g/L (Azimut, ADAMA, 120 + 200 g/L), ciproconazole (Alto 100, Syngenta, 100 g/L) e thiamethoxam (Vivantha, Ourofino, 500 g/kg) quando aplicados diretamente no solo. Por fim, o terceiro experimento focou na desuniformidade de absorção dos fungicidas quando aplicados na água de irrigação. Essas três abordagens visaram identificar padrões de absorção e distribuição dos agrotóxicos, proporcionando informações cruciais para compreender sua eficácia e comportamento em relação à *I. grandifolia*.

Junto ao desenvolvimento dos experimentos foi determinado o teor de umidade das plântulas, utilizando a fórmula da % de H<sub>2</sub>O = MS/MF×100, onde MS representa a massa seca, MF a massa fresca, e % de H<sub>2</sub>O corresponde à porcentagem de água. Foram selecionadas 10 plântulas com 2 a 4 folhas verdadeiras. Essas amostras foram pesadas em uma balança de precisão para determinar a massa fresca (MF). Posteriormente, o material foi submetido a secagem em estufa a 60 °C por um período de 72 horas, chegando a um teor de umidade de 22%. Com esse resultado determinou-se a massa seca das plântulas em todos os experimentos.

### **3.1.1 Experimento I: Persistência e absorção de fungicidas em plântulas, solo e sementes de *Ipomoea grandifolia* L.**

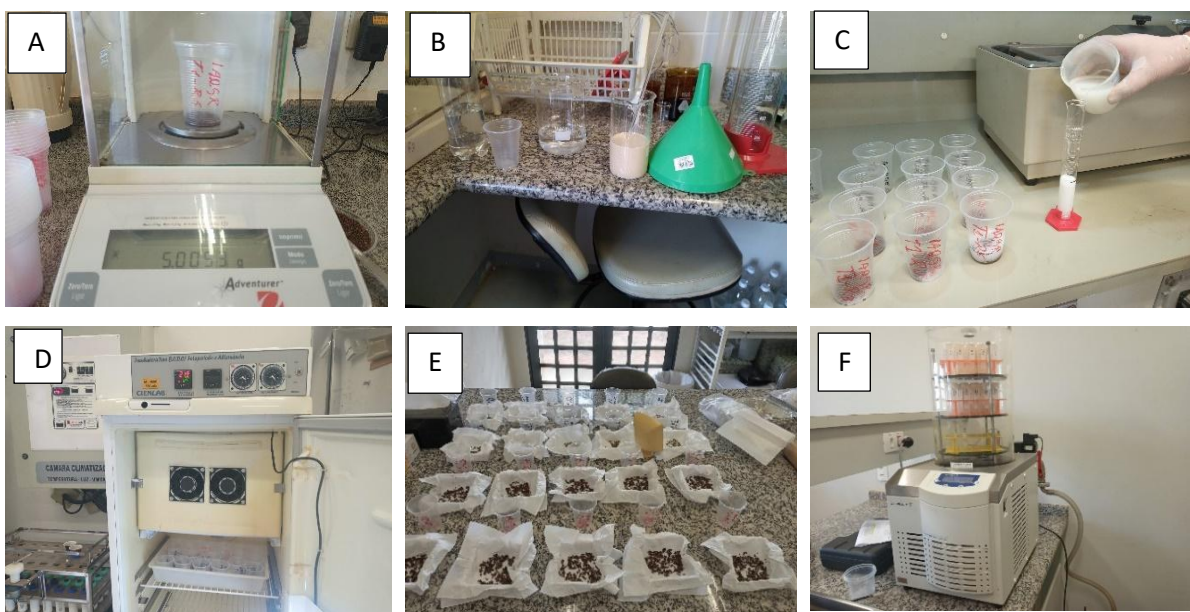
A quantidade de sementes de *I. grandifolia* utilizada foi ajustada para 5,0 g, o que corresponde a aproximadamente 1000 sementes. As sementes foram acondicionadas

em um recipiente plástico de 200 mL e submetidas a diferentes tratamentos de embebição: T1 – Caldas preparadas com água destilada a 25 °C; T2 – Caldas preparadas com água destilada a 15 °C; e T3 – Caldas preparadas com água destilada a 15 °C, após liofilização das sementes durante 72 horas, ambos compostos por cinco repetições.

No Experimento I, as quantidades de ingredientes ativos (i.a.) para a preparação de 1 L de calda foram calculadas com base nos volumes dos produtos comerciais (p.c.). Assim, utilizaram-se 3,5 mL de Azimut, resultando em uma concentração de 0,42 g/L de azoxistrobina e 0,7 g/L de tebuconazol (420 e 700 ppm, respectivamente), e 1,5 mL de Alto 100, resultando em uma concentração de 0,15 g/L de ciproconazol (150 ppm). Esses ingredientes ativos foram adicionados e misturados com 995 mL de água destilada, completando 1 L de calda. Para superar a dormência, as sementes foram embebidas com 30 mL da solução dessa calda de fungicidas em cada tratamento e, em seguida, colocadas em uma câmara BOD (Demanda Bioquímica de Oxigênio), por 24 h, com um ciclo de luz programado para 16/8 h dia/noite

Dois lotes de sementes para cada tratamento foram preparados. O primeiro lote foi direcionado à análise da retenção de fungicidas nas sementes, enquanto o segundo foi destinado a testes de germinação e avaliação da persistência dos fungicidas em plântulas e no solo. Após o processo de embebição, as sementes foram retiradas da solução com os fungicidas e lavadas com água destilada para remoção de resíduos dos produtos. Posteriormente, foram acondicionadas em um recipiente plástico e deixadas para secar em temperatura ambiente por 36 horas. No caso do T3 – Caldas preparadas com água destilada a 15 °C tratamento, após a secagem, as sementes foram submetidas ao processo de liofilização antes de serem plantadas. As principais etapas dos tratamentos de embebição de sementes estão ilustradas na Figura 1.

**Figura 1 – Procedimentos principais realizados para os tratamentos de embebição de sementes de *I. grandifolia*. A) Pesagem das sementes. B) Preparação da calda para embebição das sementes. C) Adição da calda nas sementes para embebição. D) As sementes em BOD (Biochemical Oxygen Demand). E) Secagem das sementes a temperatura ambiente. F) Liofilização das sementes.**



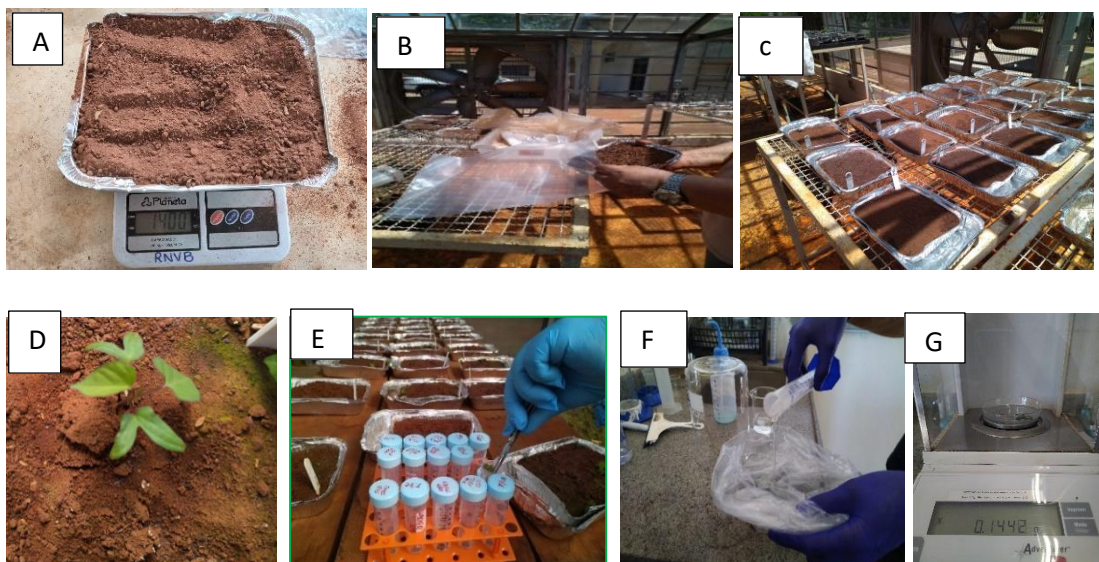
Uma fração das sementes embebidas de cada tratamento foram armazenadas em sacos plásticos identificados e armazenadas em freezer (-20°C) para posterior extração e análise dos fungicidas nas sementes. O restante das amostras de cada tratamento foi misturado com 1,4 kg de solo esterilizado e adicionados em bandejas de alumínio (21 cm x 15 cm x 5 cm). As bandejas foram etiquetadas, umedecidas para estimular a germinação e mantidas em casa de vegetação durante todo o período do ensaio, com umidade mantida em capacidade de campo.

Quando as plântulas emergidas atingiram o estágio de 2 a 4 folhas verdadeiras, aproximadamente 14 dias após a semeadura, 20 plantas por bandeja foram coletadas, utilizando tesoura e pinça de inox, e mantidas em caixas de isopor com gelo para reduzir a transpiração. As amostras foram lavadas duas vezes com 200 mL de água destilada (100 mL na primeira lavagem e 100 mL na segunda) para remoção de resíduos presentes em sua superfície. As plântulas foram então secas em temperatura

ambiente e pesadas. Posteriormente, as plântulas de cada tratamento foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL e armazenadas no freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para análise de resíduos futura.

O solo foi umedecido com as caldas para estimular a germinação novamente, e novas coletas a cada 14 dias nas mesmas condições da primeira coleta, foram realizadas colhendo 10 coletas de plântulas com 2 á 4 folhas verdadeiras das unidades experimentais, nos períodos de 11/08/2023 a 06/12/2023. Além disso, foram coletadas 4 amostras de solo de aproximadamente 20 g de cada das unidades experimentais, nos períodos de 23/08/2023, 23/10/2023, 23/12/2024 e 23/01/2024 para determinação dos teores dos fungicidas no solo. As primeiras 3 colheitas foram realizadas em intervalo de dois meses e, e a última com intervalo de um mês em relação à terceira coleta. Os principais procedimentos de semeadura das sementes de *I. grandifolia* tratadas com os fungicidas e coleta e armazenagem de plântulas para análise de resíduos estão ilustrados na Figura 2.

**Figura 2 – Procedimentos principais para determinar a taxa de absorção de fungicidas em plântulas de *I. grandifolia* provenientes de sementes embebidas com fungicidas. A) Pesagem do solo. B) Mistura das sementes tratadas com o solo. C) Tratamentos na estufa. D) Plântulas com 2 folhas verdadeiras, prontas para coleta. E) Coletas das plântulas. F) Lavagem das plântulas com água destilada. G) Determinação da massa fresca das plântulas antes de serem armazenadas para análise de resíduos.**



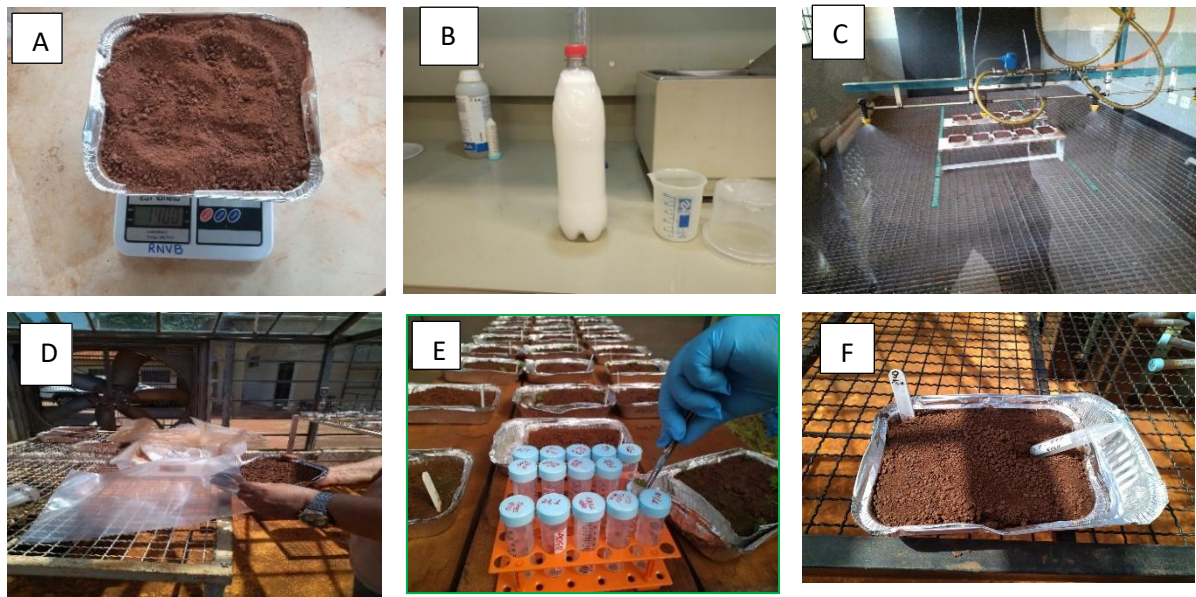
### 3.1.2 Experimento II: Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de *Ipomoea grandifolia* L. aplicados ao solo

No Experimento II, bandejas de alumínio contendo 1,4 kg de solo esterilizado, foram tratadas com fungicidas os Azoxystrobin + Tebuconazole (Azimut), Ciproconazole (Alto 100) ou inseticida (thiamethoxam – Vivantha, Ourofino, 500 g/kg). Para a preparação de 1 L de calda de cada produto comercial, foram adicionados os seguintes volumes e quantidades: 50 mL/L da mistura Azoxystrobin + Tebuconazole; 50 mL/L de Ciproconazole e 20 g de Thiamethoxam. As concentrações finais de cada ingrediente ativo foram calculadas e convertidas para ppm, a fim de facilitar a interpretação das concentrações e a dosagem aplicada no campo. Assim, a mistura de Azimut resultou nas seguintes concentrações: 6.000 ppm de Azoxystrobin (6 g a.i. L<sup>-1</sup>) e 10.000 ppm de Tebuconazole (10 g a.i. L<sup>-1</sup>); a de Alto 100, em 5.000 ppm de Ciproconazole (5 g a.i. L<sup>-1</sup>); e a de Vivantha em 20.000 ppm de Thiamethoxam (20 g, g a.i. L<sup>-1</sup>). As concentrações foram determinadas com base na sensibilidade do equipamento de análise cromatográfica líquida com espectrometria de massa (LC-MS/MS, Sciex, Shimadzu).

A aplicação das caldas sobre as bandejas de alumínio contendo solo (10 bandejas para cada produto) foi realizada utilizando um pulverizador estacionário, em ambiente controlado, dentro de uma sala fechada. Após a aplicação, foram semeadas 5 g de sementes de *I. grandifolia* em oito das 10 bandejas tratadas com cada produto. As sementes foram distribuídas uniformemente no solo e, nas duas bandejas que não receberam sementes, o solo foi igualmente homogeneizado. Durante o experimento, as bandejas foram mantidas em uma casa de vegetação, com a umidade controlada em capacidade de campo para promover a germinação das sementes.

Após a emergência das plântulas, foram coletadas 20 plantas com 2 a 4 folhas verdadeiras de cada bandeja, conforme as condições previamente descritas, totalizando 160 amostras para análise de resíduos dos produtos avaliados. Além disso, a cada 7 dias, foram coletadas 4 amostras de solo (20 g cada) de todas as bandejas, incluindo aquelas sem sementes, totalizando 40 amostras. Os principais procedimentos para determinar a absorção de fungicidas e o inseticida aplicados ao solo em plântulas de *I. grandifolia* estão ilustrados na Figura 3.

**Figura 3 – Procedimentos principais para determinar a taxa de absorção de fungicidas e inseticida aplicados ao solo em plântulas de *I. grandifolia*. A) Pesagem do solo (1,4 kg) em bandejas de alumínio. B) Preparação da calda. C) Aplicação da calda no solo no simulador de pulverização. D) Misturas das sementes com o solo. E) Coleta e armazenamento das plântulas em tubos Falcon de 50 mL. F) Coleta e armazenamento do solo.**



### 3.1.3 Experimento III: Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de *Ipomoea grandifolia* L. aplicados na irrigação

O experimento foi conduzido em cinco bandejas de alumínio contendo 1,4 kg de solo esterilizado cada, em que E am semeadas 5 g de sementes de *I. grandifolia*. As bandejas foram umedecidas até a capacidade de campo e mantidas em uma casa de vegetação. Quando as plântulas atingiram o estágio de duas folhas verdadeiras, foram irrigadas com soluções de Azoxystrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e Thiamethoxam, preparadas a partir de caldas concentradas.

As caldas concentradas aplicados como traçadores continham as respectivas doses: Azoxystrobin: 0,0378 g i.a. L<sup>-1</sup> (37,8 ppm) + Tebuconazole: 0,063 g i.a. L<sup>-1</sup> (63 ppm), Ciproconazole: 0,0315 g i.a. L<sup>-1</sup> (31,5 ppm) e o inseticida Thiamethoxam:

0,126 g i.a. L<sup>-1</sup> (126 ppm). Foram adicionados 6,3 mL da calda concentrada em 200 mL de água para cada tratamento. Uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada copo para análises. O restante da solução diluída foi utilizado para irrigar as bandejas com 200 mL de calda diluída por bandeja (Figura 4).

**Figura 4 – Calda de fungicida e inseticida diluída utilizada na irrigação de plântulas de *I. grandifolia*. A) Preparação da calda. B) Tratamentos com a calda. C) Misturas das sementes com o solo. D) Tratamentos na casa de vegetação**



A primeira coleta de plântulas e solo ocorreu três dias após a irrigação com a calda. Foram coletadas 10 plântulas de cada bandeja, com 2 a 4 folhas verdadeiras, que foram lavadas, secas em temperatura ambiente, pesadas individualmente e colocadas em tubos Falcon. Aproximadamente 20 g de solo foram também coletados e acondicionados em tubos Falcon. Tanto as plântulas quanto o solo foram armazenados em freezer a -20°C. Após a primeira coleta, as bandejas foram irrigadas duas vezes com 100 mL de água potável a cada dois dias. A segunda coleta foi realizada 7 dias após a irrigação inicial, repetindo-se a coleta de 10 plântulas de cada bandeja, com o mesmo procedimento e armazenamento realizado na primeira coleta.

## **3.2 Extração e Quantificação de Azoxistrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e Thiamethoxam em amostras experimentais de plântulas, sementes e solo**

### **3.2.1 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente no Solo**

Para as extrações dos fungicidas e do inseticida, foram pesados 7 g de solo em tubos Falcon de 50 mL, e adicionados 30 mL da fase na proporção de 80% Metanol: 20% H<sub>2</sub>O (80M:20A) em uma solução de Cloreto de Cálcio a 0,05N, correspondente a cada tratamento. Após a adição das fases, as amostras foram submetidas a um agitador homogeneizador 'Bead Ruptor Mill' (OMNI, GA, EUA) por 3 min, garantindo o máximo de contato possível entre a fase e o solo tratado para aumentar a eficiência de extração dos herbicidas do solo. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi recuperado (30 mL) e uma pequena alíquota foi filtrada (filtro Millipore de 0,2 µm) e transferido para um frasco de 2 mL.

A quantificação dos ingredientes ativos foi realizada utilizando o sistema LC-MS/MS, localizado no NUPAM, FCA/UNESP, Botucatu-SP. Esse sistema é composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) modelo Prominence UFLC da Shimadzu, que se destaca pela sua análise ultra-rápida e excelente performance de separação, garantindo alta confiabilidade dos resultados. O sistema é equipado com componentes de alta tecnologia, como duas bombas LC-20AD, auto injetor SIL-20AC, degaseificador DGU-20A5, controlador CBM-20A (para operação automatizada) e forno CTO-20AC (para controle de temperatura da coluna). O HPLC está acoplado a um espectrômetro de massas 4500 triplo quadrupolo (Applied Biosystems / Sciex) (Figura 5). Para o desenvolvimento dos métodos analíticos, foi utilizado o padrão analítico de cada ingrediente ativo com alto grau de pureza. Além disso, a composição da fase móvel para a separação cromatográfica foi otimizada, sendo testada em diferentes composições e vazões.

**Figura 5 – Cromatógrafo Líquido (Proeminence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (3200 Q TRAP) – LC-MS/MS, utilizado para a detecção e quantificação de azoxistrobin, ciproconazol, tebuconazol e thiamethoxam**



Para a definição da metodologia, foram realizadas infusões do padrão analítico de cada ingrediente ativo diretamente no espectrômetro de massas, em soluções com concentração de 1 mg/L. Esse procedimento permitiu a seleção do modo de ionização da fonte (ESI – ionização por eletrospray), que gera íons do analito durante o processo de evaporação da fase líquida. As moléculas do analito, já isoladas e ionizadas, entram no espectrômetro de massas e são succionadas pelo sistema de alto vácuo. Esse processo possibilitou a determinação das condições analíticas para a quantificação de cada ingrediente ativo, permitindo prosseguir para a próxima etapa do estudo, que envolveu a análise da melhor forma de extração dos fungicidas e do inseticida do solo.

A detecção e quantificação dos compostos foram realizadas utilizando o sistema LC-MS/MS, com as condições analíticas estabelecidas na fase anterior do estudo. A melhor metodologia de extração dos fungicidas e inseticida foi determinada como sendo a fase composta por 80% de Metanol e 20% de Água (80M:20A), em uma

solução de Cloreto de Cálcio a 0,05N. Para as extrações, foram pesados 7 g de solo, que foram colocados em tubos Falcon de 50 mL e adicionados 30 mL da fase extratora para cada tratamento específico, conforme ilustrado na Figura 6.

**Figura 6 – Adição de 30 mL da fase 80% Metanol: 20% H<sub>2</sub>O (80M:20A) para cada tratamento**



Após a adição das fases extratoras, foi utilizado um agitador homogeneizador Bead Ruptor Mill (OMNI, GA, EUA) (Figura 7) para garantir a homogeneização das amostras. Os tubos foram mantidos em homogeneização durante 3 min à temperatura ambiente, proporcionando o máximo de contato possível entre a fase extratora e o solo tratado, o que resultou em maior eficiência na extração dos fungicidas e inseticidas. Após esse processo, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e 20°C, conforme mostrado na Figura 8. Esse procedimento garantiu a separação eficiente das fases e a obtenção das amostras para análise posterior.

**Figura 7 – Agitador homogeneizador Bead Ruptor Mill (OMNI, GA, EUA)**



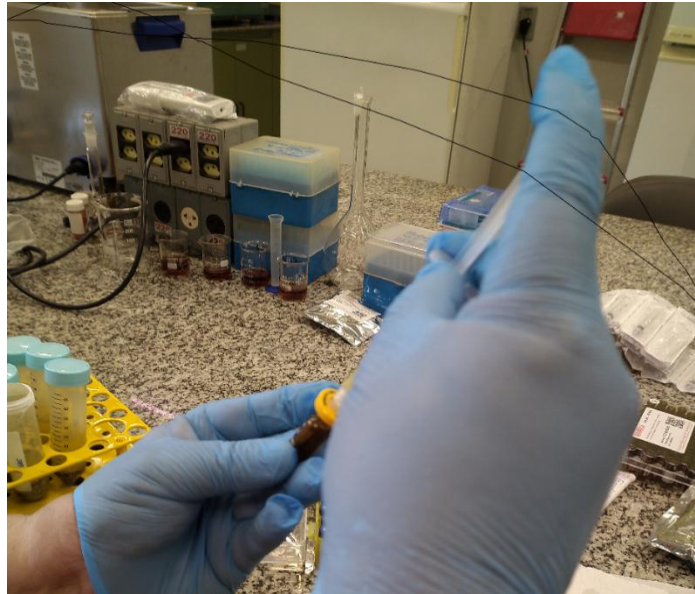
**Figura 8 – Centrifugador 'ROTANTA 460 R**



Após a centrifugação, as amostras foram cuidadosamente retiradas, e o sobrenadante foi separado em outro tubo Falcon de 50 mL. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado por um filtro Millipore de 0,2  $\mu\text{m}$  para garantir a remoção de partículas indesejadas, antes de ser transferido 1 mL para um vial de 2 mL (Figura 9). Esse processo foi repetido seis vezes (ou extrações) para cada tratamento, garantindo a eficiência da extração dos compostos. Por fim, as amostras nos vials foram

armazenadas em congelamento a  $-20^{\circ}\text{C}$  até a análise posterior por cromatografia líquida, para a detecção e quantificação dos herbicidas.

**Figura 9 – O Sobrenadante transferido para um ‘vial’, a primeira etapa na extração**



### **3.2.2 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente nas plântulas.**

O material vegetal (plântulas) coletado nos diferentes experimentos foi acondicionado em tubos Falcon de 50 mL, aos quais foram adicionadas 10 esferas de vidro. Em seguida, foram incorporados 20 mL de uma solução extratora composta por 80% de metanol (Metanol:  $\text{H}_2\text{O}$ , 80M:20A) e 1 mL de uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a 0,2 M. Após a adição dos reagentes, as amostras foram submetidas a um processo de homogeneização por 3 min utilizando um homogeneizador (Figura 7), divididos em duas etapas: a primeira de 1 min e 20 s, com intervalo de 40 s, seguida por mais 1 min e 20 seg. Posteriormente, os tubos foram colocados em um sonicador (Figura 10 B) por 30 min, à temperatura ambiente, para promover a extração eficiente dos compostos. Após esse procedimento, as amostras foram centrifugadas por 3 min a 5000 rpm a  $20^{\circ}\text{C}$ . O sobrenadante resultante foi então filtrado através de uma malha

de 45  $\mu\text{m}$  e transferido para vials de vidro âmbar, com capacidade para 1 mL. As amostras foram armazenadas em freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$  para posterior análise.

A metodologia descrita foi igualmente aplicada para a extração de compostos do solo nas amostras correspondentes.

### 3.2.3 Determinação e Extração dos Fungicidas e do Inseticida presente nas sementes

As sementes foram previamente maceradas em nitrogênio líquido antes da extração dos compostos analisados. O material vegetal foi então transferido para tubos Falcon de 50 mL, aos quais foram adicionadas 10 esferas de vidro e, em seguida, vedados com tampas de rosca. Para a extração, foram adicionados 20 mL de uma solução extratora (80M:20A). A homogeneização e filtragem das amostras foram realizadas nas mesmas condições e procedimentos descritos para a extração dos compostos em plântulas no item anterior.

Os procedimentos de extração e quantificação dos fungicidas Azoxistrobin, Tebuconazole e Ciproconazole nas amostras experimentais de sementes e solo estão ilustrados na Figura 10.

**Figura 10 – Etapas de Extração e Quantificação de Azoxistrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e Thiamethoxam em amostras experimentais de sementes. A) Agitador homogeneizador ‘Bead Ruptor Mill’ (OMNI). B) Sonicador ‘hornton®’ C) Centrifugador ‘ROTANTA 460 R**



As concentrações dos fungicidas e inseticida no solo, plântulas e sementes foram analisadas em um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu (Figura 5), equipado com o software Class VP 6.0, bomba quaternária LC 20 AD, degaseificador DGU 20AS, injetor automático SIL 10 AF, forno CTO 10ASVP e detector de massas LCMS-2010 EV. Este equipamento oferece resultados consistentes para grupos de compostos com características similares, mantendo uma relação proporcional entre a intensidade do sinal (área do pico cromatográfico) e a concentração dos diferentes compostos, expressa em unidades molares.

### 3.3 Análise estatístico

Os dados coletados nas análises cromatográficas foram ajustados com base no volume de extração (20 mL) e, em seguida, convertidos para a unidade g i.a. ha<sup>-1</sup>. Após essa etapa, foram realizados testes de normalidade e homogeneidade, de acordo com métodos estatísticos apropriados.

A concentração média dos fungicidas Azoxistrobin + Tebuconazole, Ciproconazole e o inseticida Thiamethoxam nas sementes e plântulas de *I. grandifolia*, e no solo, foi submetida a análise de variância. A significância estatística foi definida em  $p < 0,05$  e as comparações de médias foram realizadas utilizando o teste HSD de Tukey, com um nível de confiança de 95%. As análises foram realizadas no Statistix 9 (Analytical Software, Tallahassee, FL, EUA), enquanto os gráficos foram elaborados utilizando o SigmaPlot (versão 12.5, Systat Software, San Jose, CA, EUA).

A frequência acumulada relativa também foi utilizada nas análises estatísticas, pois permite observar a representação das frequências acumuladas em relação ao eixo horizontal, possibilitando observar os valores maiores e menores dos dados, além de colaborar nas comparações dos dados (Correa, 2003). A frequência acumulada consiste na divisão da frequência total da distribuição dos dados (Silva, Fernandes, Almeida, 2015). Dessa forma, a frequência acumulada (%), que consistiu na ordenação crescente das concentrações dos fungicidas e do inseticida nas amostras vegetais e no solo nos diferentes experimentos, foi determinada com a seguinte fórmula:  $f_{ri} = F_i / f$ , onde,  $f_{ri}$  = frequência relativa acumulada (%);  $F_i$  = número de amostras de determinado fungicida ou inseticida analisado em plântula, semente ou solo;  $f$  = número total de amostras para esse determinado composto.

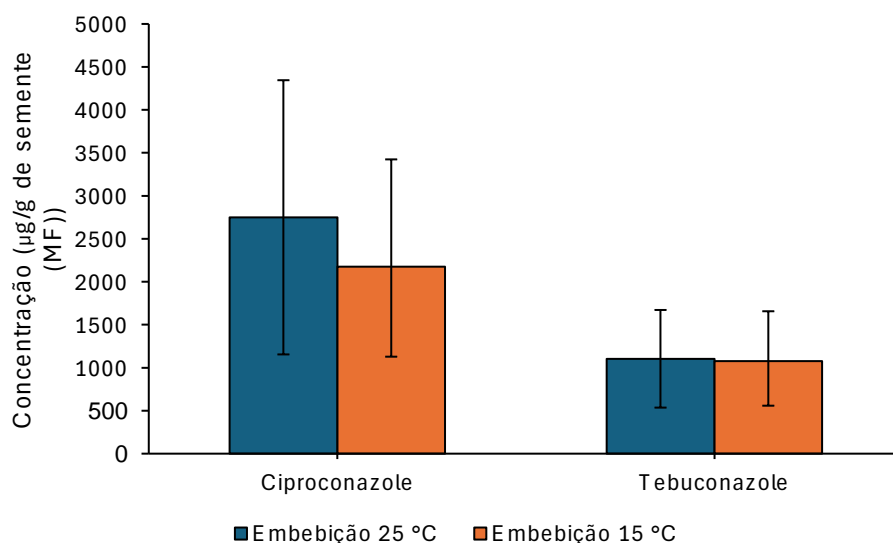
## 4. RESULTADOS

### 4.1 Persistência e absorção de fungicidas em solo, sementes e plântulas de *Ipomoea grandifolia* L.

Devido a desuniformidade na emergência de *I. grandifolia* no método de embebição a 15 °C + liofilização e a quantificação irregular do ativo azoxistrobin optou-se por apresentar os resultados apenas de ciproconazole e tebuconazole nos métodos de embebição por 15 e 25 °C.

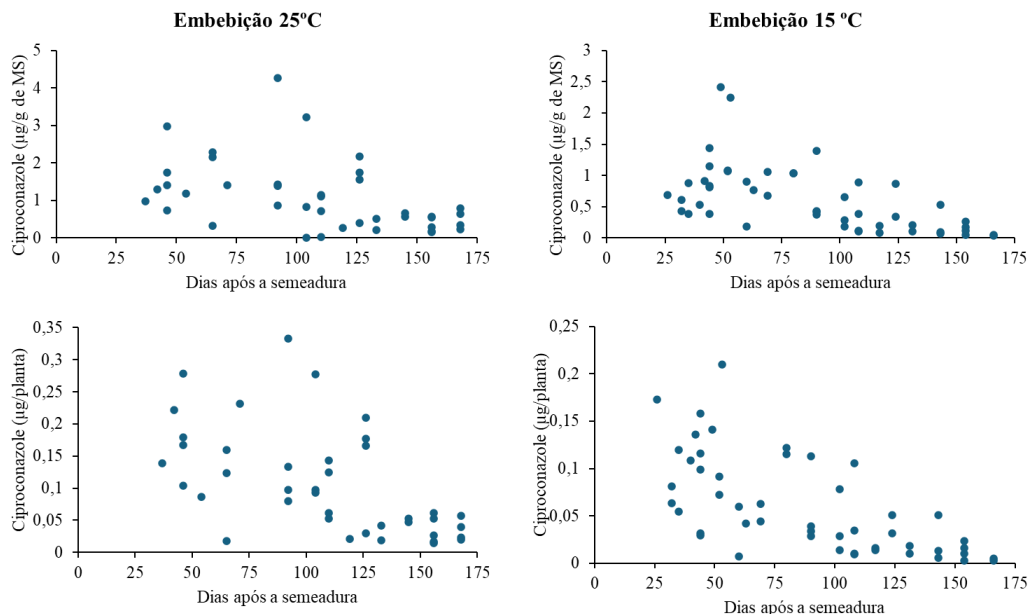
A quantidade de fungicidas retida nas sementes de *I. grandifolia* foi considerável, permitindo estimar concentrações em micrograma ( $\mu\text{g}$ ) por grama de massa de sementes, independentemente do método de embebição. A concentração de cada fungicida diferiu, mas essa diferença não esteve relacionada com a concentração da calda em que as sementes foram embebidas (tebuconazole a 700 ppm e ciproconazole a 150 ppm), pois as maiores concentrações foram quantificadas para o ciproconazole (2750 e 2177  $\mu\text{g/g}$ ), tanto em sementes embebidas a 25 quanto a 15 °C, respectivamente. Para o tebuconazole as concentrações foram de 1103 e 1075  $\mu\text{g/g}$ , em sementes embebidas a 25 e 15 °C, respectivamente (Figura 11).

**Figura 11 – Concentração ( $\mu\text{g/g}$ ) de tebuconazole e ciproconazole em sementes de *I. grandifolia* submetidas a diferentes processos de embebição.**



A quantidade de fungicidas quantificada em plântulas de *I. grandifolia* foi baixa em comparação à quantidade retida nas sementes (Figuras 12 e 13). O ciproconazole e tebuconazole foram quantificados em plântulas que foram coletadas até aproximadamente 170 dias após a semeadura, independente da temperatura empregada no processo de embebição. A dispersão de dados revelou que não houve correlação com diminuição da concentração dos ativos no solo com os períodos mais distantes da semeadura. Isso sugere que a persistência dos ativos estudados, e possivelmente de alguns herbicidas pré-emergentes, pode estar relacionada com o processo de embebição das sementes do que propriamente com o tempo de meia-vida dessas substâncias no solo.

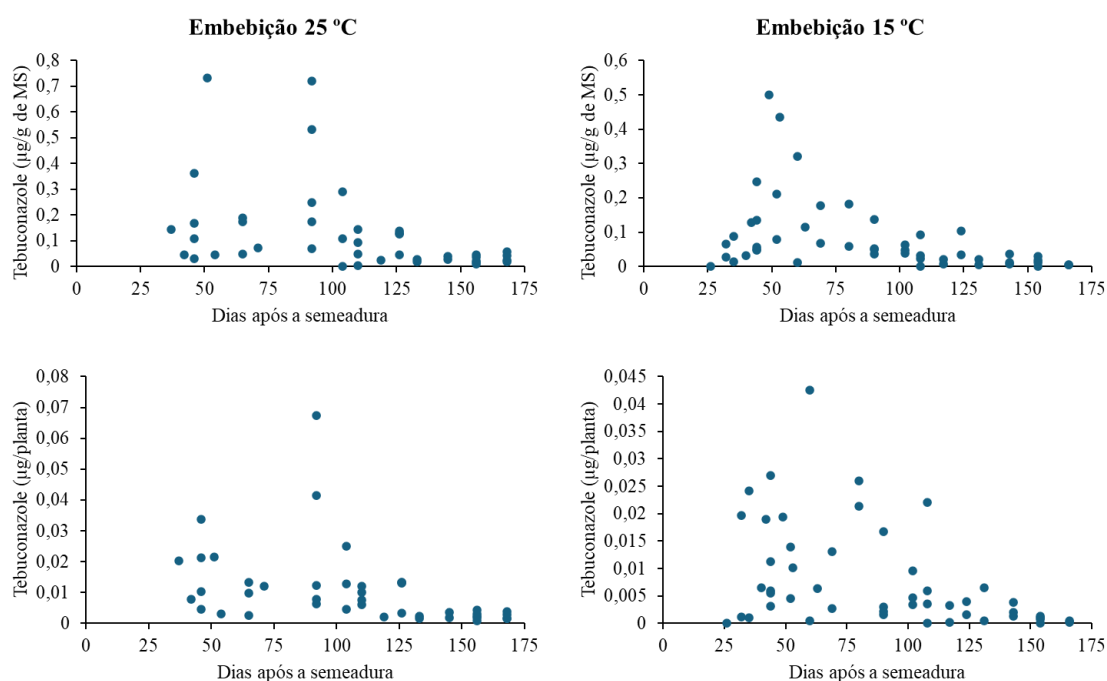
**Figura 12 – Concentração ( $\mu\text{g/g}$  e  $\mu\text{g/planta}$ ) de ciproconazole em plântulas de *I. grandifolia* após embebição das sementes em 25 e 15 °C.**



A temperatura de embebição das sementes influenciou a quantidade de fungicidas nas plântulas, tanto na concentração de em  $\mu\text{g/planta}$  como de  $\mu\text{g/g}$  massa. Para ambos os fungicidas foram quantificados maiores concentrações quando as sementes foram embebidas a 25 °C. Os resultados foram consistentes em relação as concentrações quantificadas em sementes, ou seja, as concentrações de

ciproconazole quantificadas em plântulas foram maiores (até 5 vezes) do que as de tebuconazole (Figuras 13 e 14).

**Figura 13– Concentração ( $\mu\text{g/g}$  e  $\mu\text{g/planta}$ ) de tebuconazole em plântulas de *I. grandifolia* após embebição das sementes em 25 e 15 °C.**

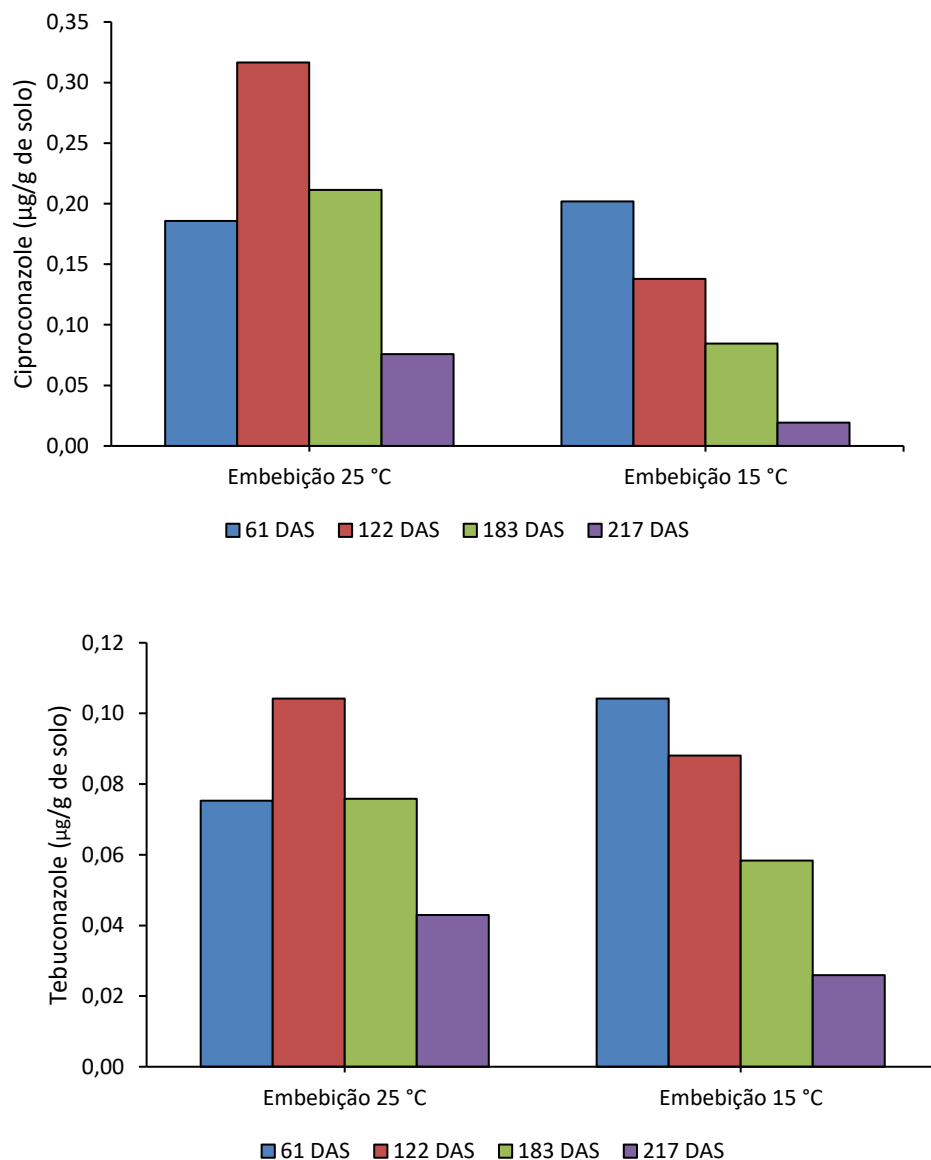


A quantidade de fungicidas detectada no solo foi baixa em comparação às concentrações quantificadas em sementes e plântulas de *I. grandifolia*. O ciproconazole apresentou as maiores concentrações (máxima de  $0,317 \mu\text{g g}^{-1}$  de solo) enquanto a máxima concentração tebuconazole foi de  $0,104 \mu\text{g g}^{-1}$ . Assim como nas sementes e plântulas, as maiores concentrações dos ativos foram observadas em solo exposto a sementes embebidas a 25°C.

A concentração dos ativos no solo não representa efeito significativo para absorção pelas sementes, indicando que as concentrações observadas nas plântulas ocorreram durante o processo de embebição. Ao analisar a máxima concentração dos ativos no solo com a máxima concentração nas sementes, isso representa próximo de 2 %. Além disso, a concentração nas plântulas foi superior ao observado no solo

em aproximadamente 10 vezes, o que indica que pouco produto foi liberado da semente para o solo, seja diretamente ou por exsudação das raízes. Curiosamente, essa liberação foi inicialmente baixa (aos 67 dias após semeadura – DAS) quando as sementes foram embebidas a 25 °C, e atingiu seu pico aos 122 DAS. A partir desse período, a concentração de ambos os fungicidas diminuíram gradualmente com o passar do tempo. Por outro lado, as maiores concentrações de fungicidas no solo que receberam sementes embebidas a 15 °C foram quantificadas aos 67 DAS e diminuíram gradualmente até os 217 DAS (Figura 14).

**Figura 14 – Concentração de ciproconazole e tebuconazole no solo exposto a sementes da *I. grandifolia* submetidas a diferentes métodos de embebição.**

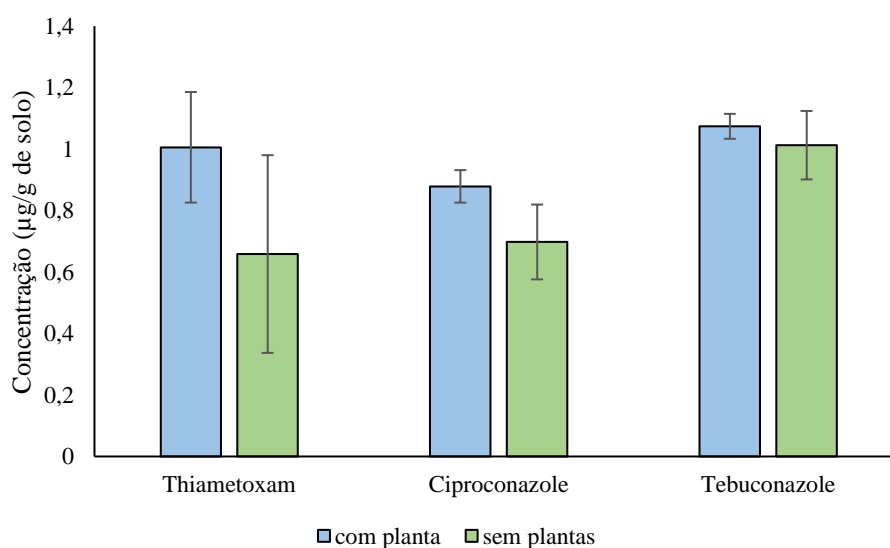


#### 4.2 Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de *Ipomoea grandifolia* L. aplicados ao solo

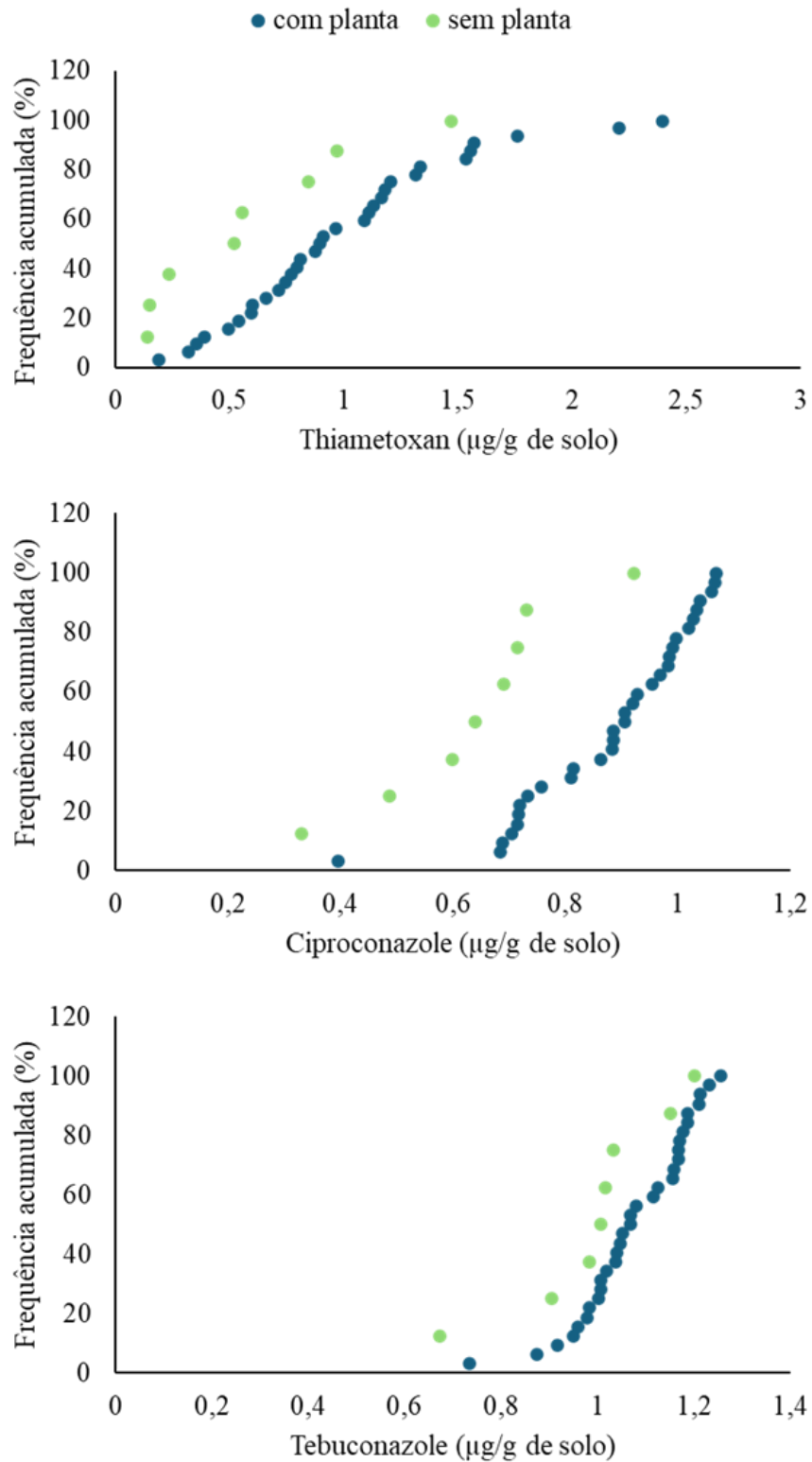
Neste experimento, além dos fungicidas ciproconazole e tebuconazole utilizados no estudo anterior, também foi avaliado o inseticida thiamethoxam. De maneira geral, maiores concentrações dos ingredientes ativos foram quantificadas em amostras de solo coletadas em bandejas onde foi semeada *I. grandifolia* (Figuras 15 e 16). Isso sugere que a presença das plantas favoreceu a permanência dos defensivos no solo, possivelmente pela absorção dos ingredientes ativos pelas plântulas e posterior exsudação radicular. A concentração média de tebuconazole foi de  $1,07 \mu\text{g g}^{-1}$ ; a de thiamethoxam de  $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ; e a de ciproconazole de  $0,88 \mu\text{g g}^{-1}$ . Por outro lado, as concentrações médias desses compostos em amostras de solo sem plantas de *I. grandifolia* foram de  $1,01 \mu\text{g g}^{-1}$  tebuconazole,  $0,66 \mu\text{g g}^{-1}$  de thiamethoxam e  $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$  de ciproconazole (Figura 15).

Esses resultados indicam que diferentes defensivos têm dinâmicas distintas de persistência no solo, possivelmente influenciadas por fatores como a presença de plantas e as características do solo. A análise das concentrações ajuda a compreender a eficácia dos tratamentos e o impacto dos defensivos no ambiente.

**Figura 15 – Concentração média de fungicidas e inseticida em solo tratado com ciproconazole, tebuconazole e thiametoxam com e sem a presença de *I. grandifolia***

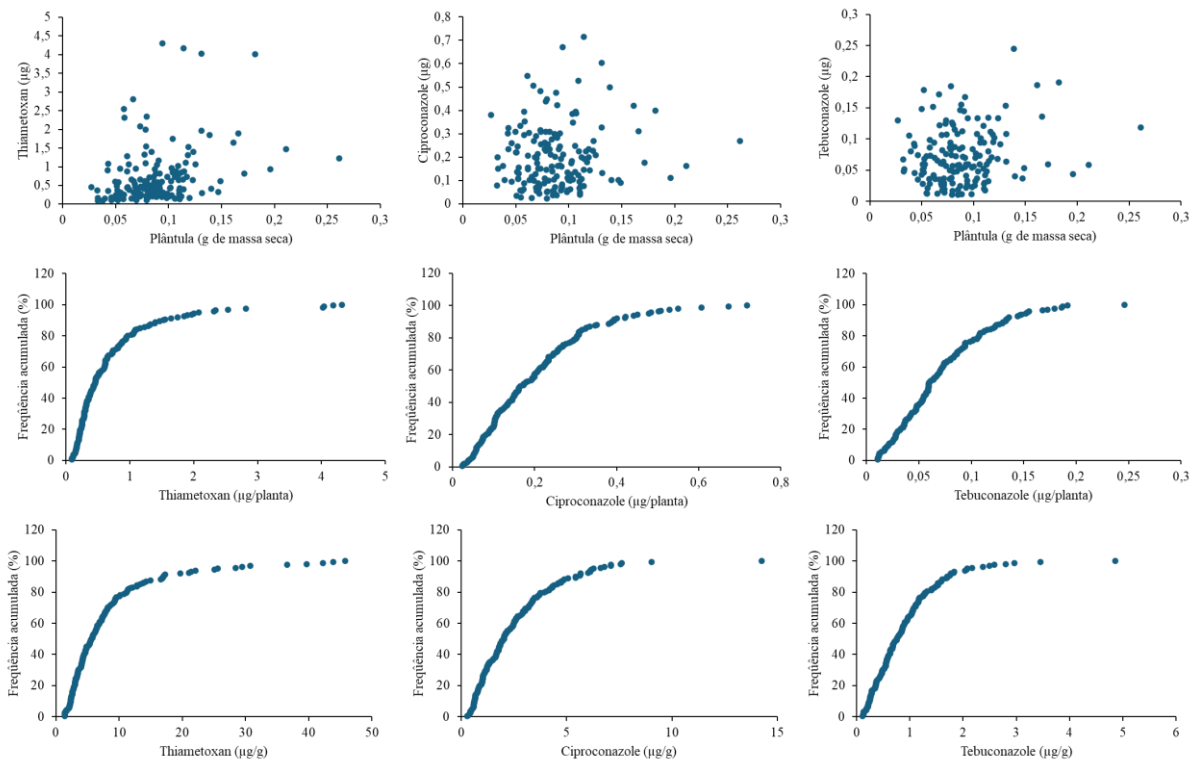


**Figura 16 – Frequência acumulada para a concentração de fungicidas e inseticida em solo tratado com ciproconazole, tebuconazole e thiametoxam com e sem a presença de *I. grandifolia***



Nas bandejas de solo que continham sementes de *I. grandifolia*, foram quantificadas concentrações maiores de fungicidas e do inseticida nas plântulas dessa espécie em comparação às plântulas do experimento 1 (plântulas provenientes de sementes embebidas com esses produtos) (Figura 17). O ciproconazole, que apresentou a melhor absorção quando aplicado nas sementes (média de  $0,612 \mu\text{g g}^{-1}$  de massa seca), mostrou uma absorção 4,2 vezes maior neste experimento, com uma média de  $2,58 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 12). No caso do tebuconazole, a absorção foi 7,13 vezes maior neste experimento (média de  $0,92 \mu\text{g g}^{-1}$ ) em comparação à aplicação nas sementes (média de  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Figura 13). Por outro lado, o inseticida thiamethoxam, que foi incluído neste experimento, foi o produto com melhor absorção pelas plântulas de *Ipomoea grandifolia*. A concentração deste inseticida variou de 1,29 a  $45,74 \mu\text{g g}^{-1}$  de massa seca, com média equivalente a  $8,29 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 17).

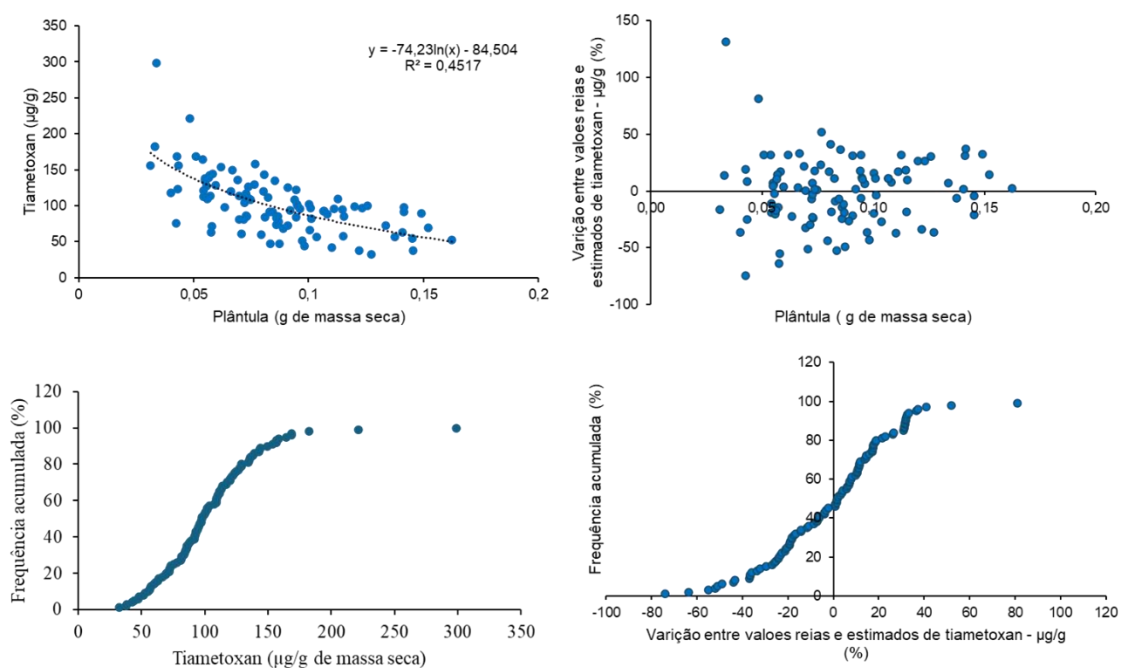
**Figura 17 – Relação dos teores de thiametoxan, tebuconazole e ciproconazole com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em  $\mu\text{g/planta}$  e  $\mu\text{g/g}$  de massa seca de plântulas de *I. grandifolia* germinadas em solo tratado com os respectivos ativos.**



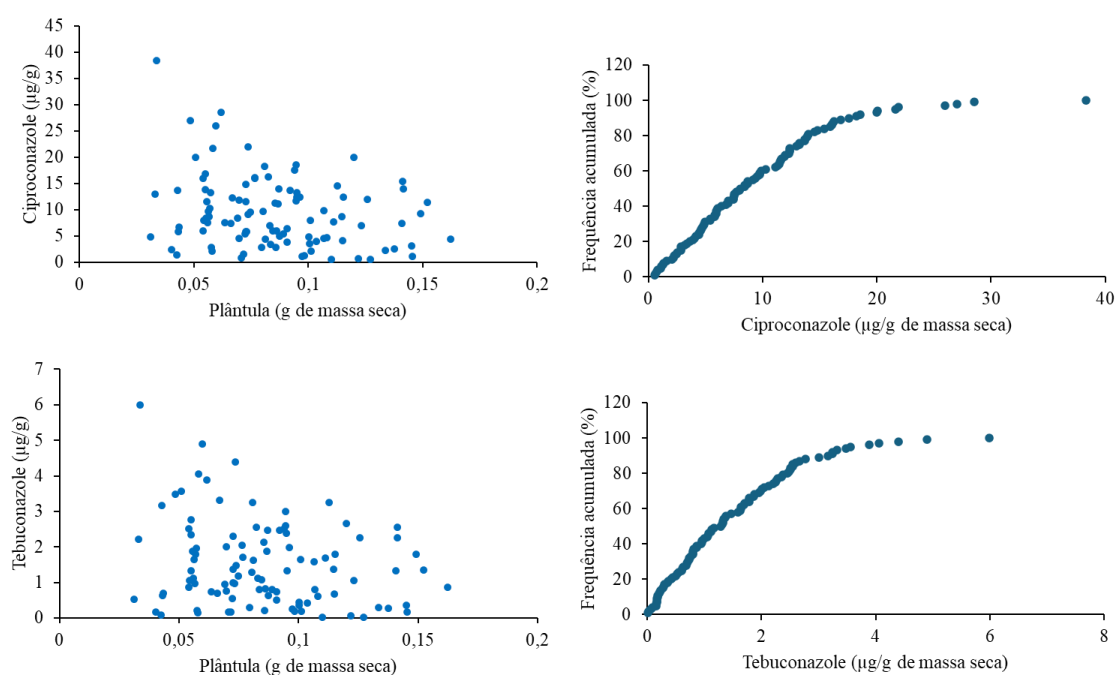
### 4.3 Desuniformidade de absorção de fungicidas e inseticida em plântulas de *Ipomoea grandifolia* L. aplicados na irrigação

A concentração de thiametoxan, ciprocanoze e tebuconazole nas plântulas em decorrência dos produtos aplicados via irrigação foi superior em relação ao observado na aplicação direta no solo e via sementes (Figuras 18 e 19). Para thiametoxan, observou-se uma tendência de menores concentrações do ativo em plantas maiores, embora a variação tenha sido de aproximadamente 180%, considerando os valores acima e abaixo entre os reais e estimados pela equação (Figura 14). Para ciproconazole e tebuconazole não foi possível correlacionar a concentração dos ativos com o tamanho das plantas, mas também foi possível verificar que a concentração dos fungicidas diminuiu em função do peso (massa) das plantas, ou seja, plantas maiores apresentaram concentrações menores de fungicidas (Figura 19).

**Figura 18 – Relação dos teores de thiametoxan com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em  $\mu\text{g/g}$  de massa seca de plântulas de *I. grandifolia* germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação.**

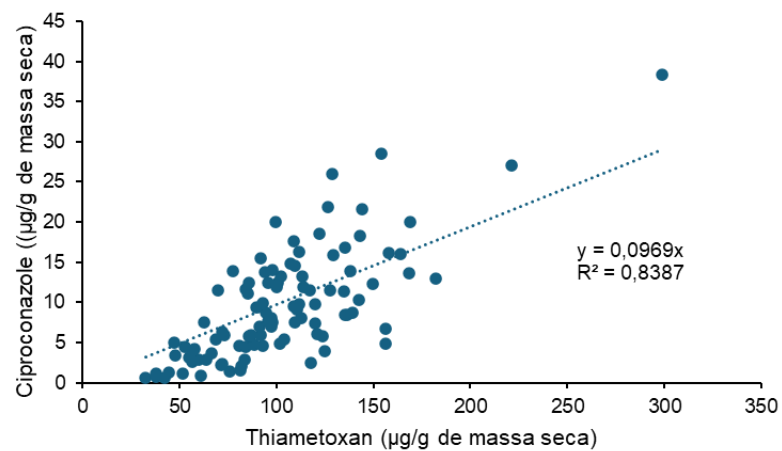
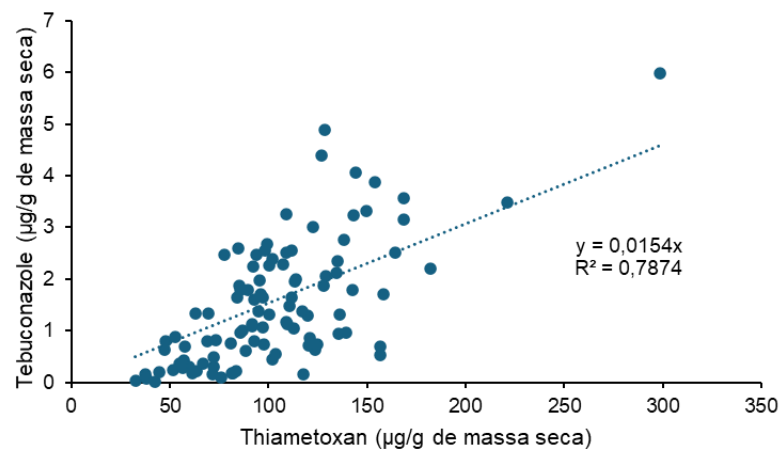
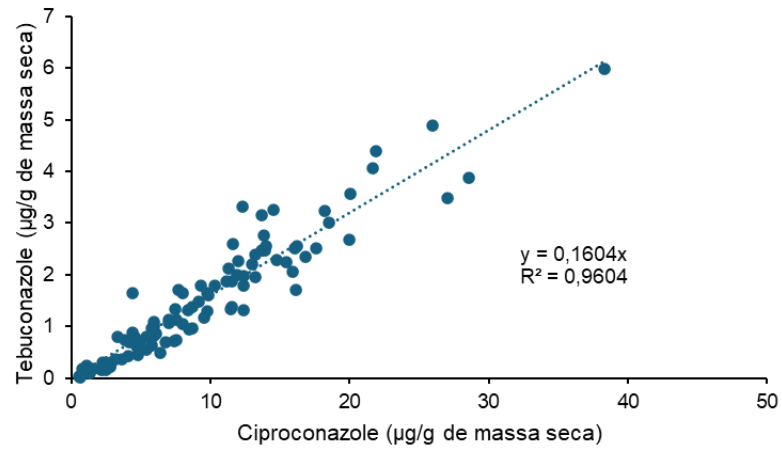


**Figura 19 – Relação dos teores de ciproconazole e tebuconazole com o peso da plântula e frequência acumulada em função da concentração em  $\mu\text{g/g}$  de massa seca de plântulas de *I. grandifolia* germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação**



A alta correlação dos ativos, indicam que diferentes substâncias podem ser utilizadas como traçadores para avaliar a absorção e translocação em plantas de outros compostos, principalmente, dos que apresentam dificuldades para tais estudos, a exemplo de herbicidas pré-emergentes. Neste sentido observou-se que os ativos com características semelhantes, como ciproconazole e tebuconazole apresentaram as maiores correlações (Figura 20). Embora as correlações entre ativos com características mais distintas (ciproconazole e thiametoxan; tebuconazole e thiametoxan) apresentaram menor coeficiente de determinação ( $R^2$ ), ainda assim observa-se comportamentos semelhantes para os teores dos ativos nas plântulas de *I. grandifolia* (Figura 20).

**Figura 20 – Correlação dos teores de ciproconazole, tebuconazole e thiametoxan em plântulas de *I. grandifolia* germinadas em solo tratado com os respectivos ativos via água de irrigação**



## 5. DISCUSSÃO

A investigação sobre a permanência de fungicidas nas sementes de *I. grandifolia* no experimento I revelou resultados significativos, sendo o ciproconazole o ativo que apresentou maior permanência na semente com comparação ao tebuconazole. Esses dados indicam que a estrutura química dos fungicidas influencia sua capacidade de penetração nas sementes (Ballantyne, 2004). Além disso, os teores variaram em função do método de embebição das sementes afetando a retenção dos produtos, sugerindo que fatores intrínsecos às sementes em resposta a temperatura ou interações químicas desempenham um papel mais relevante na absorção e permanência desses produtos (Pompelli et al. 2023). A maior absorção do ciproconazole por plântulas de *I. grandifolia* provenientes de semente tratadas pode estar relacionada a sua maior solubilidade em comparação com o tebuconazole (Ferreira et al. 2022). Estudos futuros devem explorar as interações entre métodos de embebição e outros fatores que influenciam a retenção, além de avaliar o impacto dessa retenção na saúde e produtividade das plantas, contribuindo para práticas agrícolas mais sustentáveis.

A retenção dos produtos nas estruturas do sistema radicular e da parte aérea nas plântulas de *I. grandifolia* apresentou discrepância em relação às concentrações observadas nas sementes, com níveis significativamente mais baixos nas plântulas, variando de microgramas ( $\mu\text{g}$ ) por grama de massa fresca para nanogramas (ng). Isto demonstra que os fungicidas se adsorvem fortemente a semente, principalmente ao tegumento, mas seu contacto com as radículas das plântulas é mínimo, demonstrando que a dessorção dos produtos é lenta (Keawkham et al. 2014).

O método de embebição teve um papel importante, com sementes embebidas a 25°C apresentando as concentrações mais elevadas. Isto sugere que a temperatura favorece a absorção e permanência dos produtos na semente, tornando-os mais biodisponíveis para absorção pelas plantas presentes. Contudo, essa maior biodisponibilidade também aumenta a exposição dos fungicidas ao ambiente, o que os torna mais suscetíveis a processos de degradação.

Embora o padrão de absorção do ciproconazole tenha diminuído consideravelmente das primeiras coletas as coletas finais, este fungicida permaneceu detectável por mais tempo (até 217 DAS). A absorção prolongada está diretamente relacionada à persistência, vida média e biodisponibilidade dos agrotóxicos.

Particularmente, o ciproconazole apresenta uma vida média mais baixa (20-60 dias) em comparação com a azoxistrobin e o tebuconazole. No entanto, esse fungicida possui uma menor capacidade de sorção nas partículas do solo, o que resulta em uma maior mobilidade e biodisponibilidade em relação aos outros fungicidas. Isso implica que, apesar de sua vida útil mais curta, o ciproconazole pode ser mais prontamente disponível para absorção pelas plantas, sendo posteriormente exsudado e reabsorvido pelas raízes, o que pode influenciar sua eficácia em diferentes condições ambientais (Wang et al. 2011; Ferreira et al. 2022). Contudo, todos os fungicidas exibiram uma diminuição significativa nas concentrações após certo período, o que pode implicar na necessidade de tratamentos adicionais para garantir a proteção efetiva das plântulas ao longo do desenvolvimento. Essa dinâmica entre o método de embebição e a absorção dos fungicidas oferece insights valiosos para otimizar estratégias de tratamento de sementes e proteger as plântulas de forma eficaz.

A análise da presença de fungicidas no solo revelou concentrações notavelmente baixas em comparação com aquelas observadas nas sementes e semelhantes às detectadas nas plântulas. Observou-se que não houve variação significativa nas concentrações de tebuconazole em relação a temperatura utilizada para a embebição das sementes de *I. grandifolia*. Em contraste, as concentrações de ciproconazole foram particularmente elevadas em solos com sementes embebidas a 25°C. Um padrão consistente nas coletas mostrou que as maiores concentrações foram quantificadas nas primeiras avaliações, seguidas por uma diminuição gradual, sugerindo que a liberação dos fungicidas para o solo é limitada, possivelmente restringida à exsudação das raízes. A diminuição das concentrações ao longo do tempo pode ser atribuída a processos de degradação, tanto biológicos quanto abióticos, indicando que, embora os fungicidas sejam inicialmente liberados, sua persistência no solo é afetada por fatores ambientais e biológicos. Isso ressalta a necessidade de considerar esses aspectos na aplicação e no manejo de fungicidas para maximizar sua eficácia e minimizar a degradação.

A introdução do inseticida thiamethoxam nos experimentos II e III proporcionou uma visão mais abrangente sobre a dinâmica dos agrotóxicos no solo, revelando que as concentrações de fungicidas diferiram significativamente entre as bandejas, mas não houve diferenças para o thiamethoxam. As bandejas com maior concentração de agrotóxicos indicaram que a presença das plantas de *I. grandifolia* pode ser um fator favorável à retenção desses compostos, enquanto as bandejas sem plantas

apresentaram níveis mais baixos, sugerindo uma possível relação entre a vegetação e a persistência dos agrotóxicos no solo. A variação nas concentrações de cada ingrediente ativo sugere que suas dinâmicas de absorção e retenção no solo são distintas, podendo ser influenciadas por fatores como as características do solo e a presença de plantas. Isso destaca a importância de entender essas interações para avaliar a eficácia dos tratamentos e seus impactos ambientais.

No experimento II, as plântulas de *I. grandifolia* tiveram uma maior absorção de fungicidas e do inseticida thiamethoxam em comparação ao estudo anterior, onde os agrotóxicos foram aplicados nas sementes. O ciproconazole e o tebuconazole mostraram incrementos de 3,2 e 10,3 vezes, respectivamente. Essa diferença sugere que a aplicação dos agrotóxicos diretamente no solo pode ser mais eficaz para a absorção pelas plântulas do que a aplicação nas sementes. Em contrapartida, o inseticida thiamethoxam se destacou como o produto com a maior média de absorção, sem diferenças entre as bandejas, indicando uma consistência na sua eficácia independentemente do método de aplicação. Esses resultados ressaltam a importância de estratégias de aplicação que considerem a dinâmica de absorção dos agrotóxicos no solo, para obter um manejo mais eficaz de pragas e doenças.

A aplicação de agrotóxicos por irrigação em plântulas de *I. grandifolia* resultou em absorções significativamente baixas para os fungicidas. Os valores médios de absorção foram modestos. As concentrações de ciproconazole e tebuconazole em plântulas de *I. grandifolia* foram menores em comparação as concentrações quantificadas quando esses fungicidas foram aplicados nas sementes ou ao solo. Isso pode resultar em uma baixa eficácia quando esses produtos são aplicados via irrigação, possivelmente devido à rápida degradação no solo ou à baixa mobilidade em condições irrigadas. Por outro lado, o inseticida thiamethoxam se destacou, com uma absorção 12,5 vezes maior quando aplicado via irrigação, revelando uma biodisponibilidade significativamente aumentada nessa condição. Esses resultados sugerem que, enquanto os fungicidas podem ser limitados na sua eficácia sob irrigação, possivelmente devido a fatores como a rápida degradação no solo ou a baixa mobilidade em condições de irrigação. Em contraste, o thiamethoxam pode ser uma opção mais eficaz nessa condição (aplicação via irrigação), permitindo uma melhor absorção pelas plântulas. Isto destacando a importância de selecionar a forma de aplicação adequada para otimizar a absorção e a eficácia dos agrotóxicos.

## 6. CONCLUSÕES

A aplicação de fungicidas e inseticidas como traçadores para estudar a dinâmica de absorção e translocação de herbicidas é uma estratégia interessante. Os resultados sugerem que, ao usar produtos com diferentes características químicas, é possível monitorar de forma mais precisa como os herbicidas se comportam no sistema solo-planta e como sua eficácia pode ser otimizada em diferentes condições ambientais e métodos de aplicação. Essa abordagem pode fornecer informações cruciais para o desenvolvimento de estratégias agrícolas mais sustentáveis e para o manejo mais eficiente dos defensivos no controle de pragas e doenças.

O inseticida thiametoxam e o fungicida ciproconazole demonstram ser traçadores promissores no entendimento da dinâmica de absorção e translocação de herbicidas, sobretudo em condições de pré-emergência.

A presença das plântulas pode influenciar a retenção de defensivos no solo, devido a que em bandejas contendo plantas mostraram concentrações mais elevadas dos produtos avaliados, o que sugere que a vegetação contribui a prolongar a persistência desses compostos no ambiente.

Esta pesquisa oferece insights importantes para a avaliação da dinâmica de absorção e translocação de herbicidas nas plantas e no ambiente, demonstrando como fungicidas e inseticidas podem ser utilizados diretamente como traçadores de herbicidas em experimentos agrícolas. Esses produtos permitem monitorar tanto a retenção e absorção por *I. grandifolia* quanto sua permanência no solo, fornecendo informações cruciais sobre o comportamento dos herbicidas no sistema solo-planta.



## REFERÊNCIAS

- ALCÁNTARA-DE LA CRUZ R; AMARAL G. S.; MENDES, K. F. Absorption, translocation, and metabolism studies of herbicides in weeds and crops. In Mendes K. F., editor: **Radioisotopes Weed Research**; Boca Raton, CRC Press, pp. 127–154, 2021.
- AMAYA-FARFAN, J.; MARCÍLIO, R.; SPEHAR, C. R. **Deveria o Brasil investir em novos grãos para a sua alimentação? A proposta do amaranto (*Amaranthus* sp).** Segurança Alimentar e Nutricional, v. 12, n. 1, p. 47-56, 2005.
- AZANIA, A. A. P. M.; AZANIA, C. A. M.; GRAVENA, R.; PAVANI, M. C. M. D.; PITELLI, R. A. **Interferência da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) na emergência de espécies de plantas daninhas da família Convolvulaceae.** Planta Daninha, v. 20, p. 207-212, 2002.
- AZANIA, C. A. M.; HIRATA, A. C. S.; AZANIA, A. A. P. M. **Biologia e manejo químico de corda-de-viola em cana-de-açúcar.** Campinas: Instituto Agrônômico, 2011. 12 p. (Série Tecnologia APTA. Boletim Técnico IAC, 209)
- BALLANTYNE, B. Toxicology of fungicides. **Pesticide toxicology and international regulation**, 191-303. 2004.
- BLEASDALE, J.K.A. **Studies on plant competition.** In: HARPER, J.L. (Ed.). The biology of weeds. Oxford: Backwell Scientific, 1960. p. 133-142.
- BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K. **Pathways and mechanisms of transport of herbicides in plants.** In Target Sites for Herbicide Action, KIRKWOOD, R. C. ed., 1991.
- BURKHARDT, J.; BASI, S.; PARIYAR, S.; HUNSCHE, M. Stomatal penetration by aqueous solutions – An update involving leaf surface particles. **New Phytol** 193: 774-787, 2012.
- CARVALHO, L. B. **Plantas daninhas.** 1ª Edição. Lages, SC: Edição do autor, 2013.
- CARVALHO, S. J. P. **Características biológicas e suscetibilidade a herbicidas de cinco espécies de plantas daninhas do gênero *Amaranthus*.** 2006. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006. Disponível em: <https://ssw.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11136/tde-07032007-141229/pt-br.php>. Acesso em 03 out. 2024.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; NICOLAI. **Tecnologia de aplicação de herbicidas**. In: MONQUEIRO, P. A. (Ed.). Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas. São Carlos: RIMA, p. 307-350, 2014.

COBB A. H.; READE J. P. H. **Herbicide uptake and movement**. In Cobb AH, Reade JPH, editores: Herbicides and plant physiology, Wiley, New York, Wiley, pp 50 – 69, 2010. Marechal Cândido Rondon, 2023. Disponível em: [https://tede.unioeste.br/bitstream/tede/6791/2/Elio\\_ConradiJunior\\_2023.pdf](https://tede.unioeste.br/bitstream/tede/6791/2/Elio_ConradiJunior_2023.pdf). Acesso em 15 set. 2024

CONSTANTIN, J.; DE OLIVEIRA JR, R. S.; GHENO, E. A.; PEREIRA, G. B.; JUMES, C.; FORNAZZA, F. G. F. **Controle de corda-de-violão com as opções de tratamentos herbicidas disponíveis para a cultura do algodão**. São Paulo, Anais...: Congresso Brasileiro de Algodão, COTTON EXPO, 2011.

CORREA S. M. B. B. **Probabilidade e estatística**. PUC Minas Virtual, Belo Horizonte. 2003. p. 116.

CORREIA, N. M. Proteção química da lavoura, **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte, v.42, n.315, jun. 2021. Disponível em: [Nubia-ProtECAo-quimica-da-lavoura.pdf](#) (embrapa.br). Acesso em 09 out. 2024.

CORREIA, N. M.; KRONKA JR, B. **Controle químico de plantas dos gêneros *Ipomoea* e *Merremia* em cana-soca**. *Planta Daninha*, v. 28, p. 1143-1152, 2010.

DECRETO Nº 24.114, de 12 de abril de 1934. Dispões sobre o **Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal**. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Rio de Janeiro, 12 de abril de 1934, 113º da Independência e 46º da República. Disponível em: [https://ssw.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/1930-1949/d24114.htm](https://ssw.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1930-1949/d24114.htm). Acesso em 15 set. 2024

DEVINE MD, HALL LM. **Implications of sucrose transport mechanisms for the translocation of herbicides**. *Weed Sci* 38:299-304, 1990.

DUNCAN, C. **Factors affecting herbicide performance**. *Herbicide Information*. Techline Invasive Plant News, 2018. Acessado em: 14 de agosto de 2018.

FERNÁNDEZ, O.A. **Manejo integrado de malezas**. *Planta Daninha*, Piracicaba, v. 5, n. 2, p. 69-75, 1982.

FERREIRA, J. A., FASSONI, A. C., FERREIRA, J. M. S., LINS, P. M. P., BOTTOLI, C. B. G. Cyproconazole translocation in coconut palm tree using vegetative endotherapy: Evaluation by LC-MS/MS and mathematical modeling. *Horticulturae*, 8(12), p.1099. 2022.

FERREIRA, T. A. P. C.; MATIAS, A. C. G.; ARÊAS, J. A. G. **Características nutricionais e funcionais do Amarantho (*Amaranthus spp.*)**. *Nutrire: revista da Sociedade Brasileira Alimentação e Nutrição* v. 32, p. 91-116, 2007.

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**. Embrapa Soja, Londrina, PR, 2015.

HAMMERTON, J. L. Environmental factors and susceptibility to herbicides. **Weeds**, 15(4), p. 330-336.1967.

HARTZLER, B. **Absorption of foliar-applied herbicides**. Integrated Crop Management. Iowa State University – Extension and Outreach. Acessado em: 14 de Agosto de 2018a.

HESS, F. D. **Herbicide absorption and translocation and their relationship to plant tolerances and susceptibility**. In Duke SO, editor: Weed Physiology, Vol. II: Herbicide Physiology, Boca Raton, 2018, CRC Press, pp. 191, 2018.

IKEDA, F. S.; CAVALIERI, S.; LIMA JUNIOR, F. D. M.; METZ, L.; DA FONSECA, B. T. **Estratégias de controle de *Amaranthus palmeri* resistente a herbicidas inibidores de EPSPs e ALS**. Repositório de informação Tecnológica da Embrapa, 2019.

KEAWKHAM, T.; SIRI, B.; HYNES, R. K. Effect of polymer seed coating **and seed dressing with pesticides on seed quality and storability of hybrid cucumber**. **Australian Journal of Crop Science**, 8(10), 1415-1420, 2014.

KISSMANN, K.G. **Herbicidas: passado, presente e futuro**. In: VARGAS, L.; ROMAN, E.S. (Ed.). Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 11-12.

KISSMANN, K.G.; GROTH, D. **Plantas infestantes e nocivas**. 2ª Edição. São Paulo, SP: BASF, v.2. 978 p., 1999.

LIMA, L. F.; SOUZA, D. C.; XAVIER, J. B.; SAMARTINI, C. Q.; RESENDE, L. V. **Avaliação nutricional de caruru (*Amaranthus spp.*)**. Agrarian, v. 12, n. 45, p. 411-417, 2018.

LORENZI, H.; NICOLAI, M.; BIANCHI, M. A.; INOUE, M. H.; CORREIA, N. M.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; GUIMARÃES, S. C. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas**. 2014.

MENDES, K.F., MIELKE, K.C., D'ANTONINO, L., ALBERTO DA SILVA, A. **Retenção, Absorção, Translocação e Metabolismo de Herbicidas em Plantas**. In: Mendes, K.F., ALBERTO DA SILVA, A. Plantas Daninhas: herbicidas. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, p. 57-73, 2022.

NETTO, A. G. **Crescimento e desenvolvimento, resistência múltipla aos herbicidas inibidores de EPSPs- LS e alternativas em pós emergência para controle de *Amaranthus palmeri* (S.) Wats**. 2017. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo,

Piracicaba, 2017. Disponível em: [https://ssw.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11136/tde-25042017-183630/publico/Acacio\\_Goncalves\\_Netto\\_versao\\_revisada.pdf](https://ssw.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11136/tde-25042017-183630/publico/Acacio_Goncalves_Netto_versao_revisada.pdf). Acesso em 10 out. 2024.

NISSEN SJ, STERLING TM, NAMUTH DM. ROOT. **absorption and xylem translocation**, 2021. Website: <http://passeltest.unl.edu/beta/pages/printinformationmodule.php?idinformationmodule=1057703469>. Acesso em 07 out. 2024.

OLIVEIRA JR, R.S.; BACARIN, M. A. Absorção e translocação de herbicidas. In: OLIVEIRA JR. R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Org.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 1ed. Curitiba, PR: Ompix Editora Ltda., v. 1, p. 215-242, 2011.

PHILLIPS, R. E.; EGLI, D. B.; THOMPSON JR, L. (1972). Absorption of herbicides by soybean seeds and their influence on emergence and seedling growth. **Weed Science**, 20(5), 506-510.

POMPELLI, M. F.; JARMA-OROZCO, A.; RODRIGUEZ-PÁEZ, L. A. Imbibition and germination of seeds with economic and ecological interest: **Physical and biochemical factors involved**. Sustainability, 15(6), 5394. 2023.

REIS, F. C.; MENDES, K. F.; BACCINI, V.; VANESSA, T.; TONISIELO, V. L. VICTORIA, R. F. Seletividade, hormesis e fisiologia dos herbicidas nas plantas. Organizadores.: ARROBAS, A. M. B.; MURATA, A. T. **Matologia: estudos sobre plantas daninhas**. Jaboticabal: Editora Fábrica da Palavra, 2021, p. 295-323

SILVA J. L. C.; FERNANDES M. W.; ALMEIDA R. L.F. **Estatística e Probabilidade**. EdUECE, Fortaleza. 2015. p. 125.

SILVA, A. A.; GALON, L.; FERREIRA, F. A.; TIRONI, S. P.; FERREIRA, E. A.; SILVA, A. F.; ASPIAZÚ, I.; AGNES, E. L. Sistema de plantio direto na palhada e seu impacto na agricultura brasileira. **Revista Ceres**, v. 56, n. 4, 2009.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. UFV: Viçosa, 2007. 367 p.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática**. 3ed. Instituto Plantarum de Estudos da Flora, Nova Odessa. 2005.

STAGNARI, F. A review of the factors influencing the absorption and efficacy of lipophilic and highly water-soluble post emergence herbicides. **Eur J Plant Sci Biotechnol** 1:22–35, 2007

TOLEDO, R. E. B. Dinamic (Amicarbazone), novo herbicida seletivo para o controle de plantas daninhas em pré e pós emergência na cultura da cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24. 2004. **Resumos**. São Pedro: 2004.

- VARANASI, A., PRASAD, P. V., JUGULAM, M. (2016). Impact of climate change factors on weeds and herbicide efficacy. **Advances in agronomy**, 135, 107-146.
- VERAS, A. M. F. B. **Fenologia e armazenamento de sementes de *Ipomoea grandifolia* (Dammer) O'Donnell e *Euphorbia heterophylla* L.** 2018. Tese de Doutorado. Federal de Alagoas.
- WAHLERS, R. L.; BURTON, J. D.; MANESS, E. P.; SKROCH, W. A. Physiological characteristics of a stem cut and blade delivery method of application. **Weed Sci** 45:746-749, 1997.
- WANG, D. L., GONG, Y., LI, Y. B., SHEN, Y., WU, C. F., LIU, X. J. Detection of residues of cyproconazole in cucumber and soil. **Jiangsu Journal of Agricultural Sciences**. 2011.
- WEHTJE, G.; WILCUT, W.; MCF-UIRE, J.A.; HICKS, T.V. Foliar Penetration and Phytotoxicity of Paraquat as Influenced by Peanut Cultivar. **Peanut Science**, v. 18, p. 67-71, 1991.
- XAVIER, J. B.; CASTRO, D. G.; DA SILVA, D. M.; DE ABREU, R. A. A.; DE SOUZA, D. C.; DE SOUZA SILVA, M. L. Eficiência de absorção de nutrientes em *Amaranthus spp.* **Magistra**, v. 30, p. 199-210, 2019.
- YAO C, MYUNG K, WANG N, JOHNSON A. Spray retention of crop protection agrochemicals on the plant surface. **Amer Chem Soc Symp Ser** 1171:1-22, 2014.

## APÊNDICE – Método Cromatográfico e Espectrofotogramas dos Fungicidas e Inseticida

**Coluna:** Synergi 2.5 $\mu$  Hydro-RP 100Å, dimensões 50 x 4,6 mm

**Fluxo:** 0.6ml/min

**Injeção:** 20 $\mu$ l.

**Forno:** 40°C

**Fases Movel:** Fase (A) Água com 0.1% ácido fórmico, Fase (B) Metanol com 0.1% ácido fórmico.

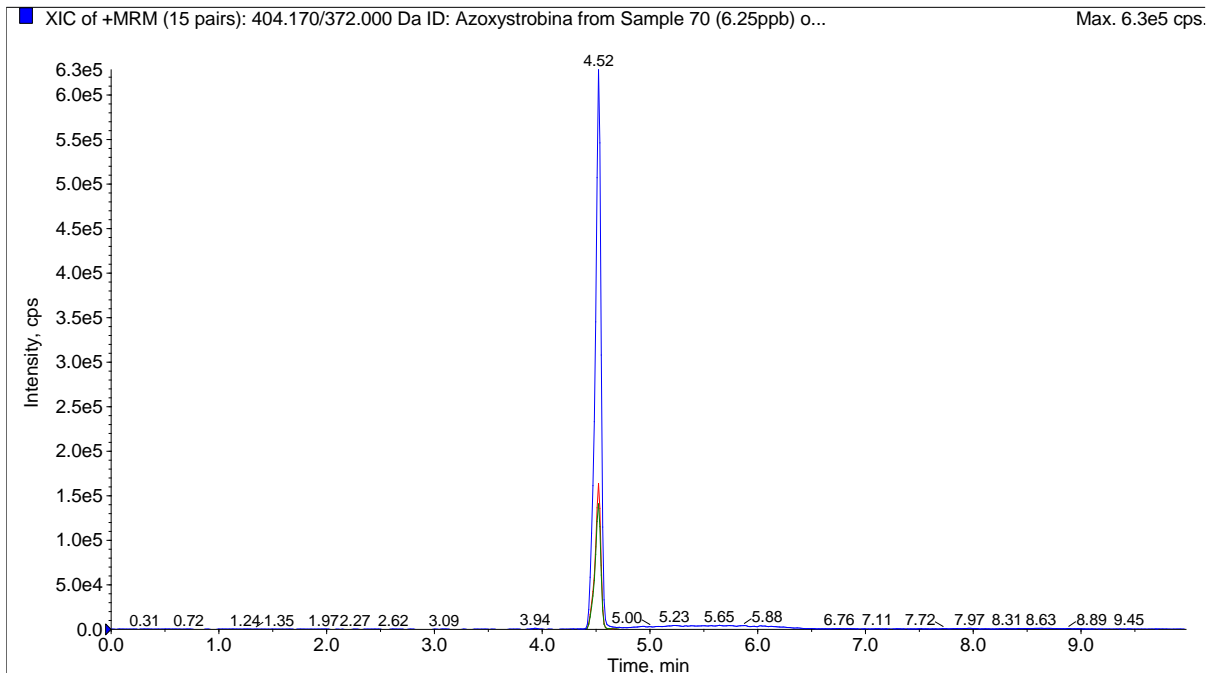
**Modo Gradiente:** inicial 90% Fase (A) e 10% Fase (B)

Tempo	% Solvente
1.00min	10 Fase (B)
3.00	95 Fase (B)
6.00	95 Fase (B)
7.00	10 Fase (B)
10.00min	Stop

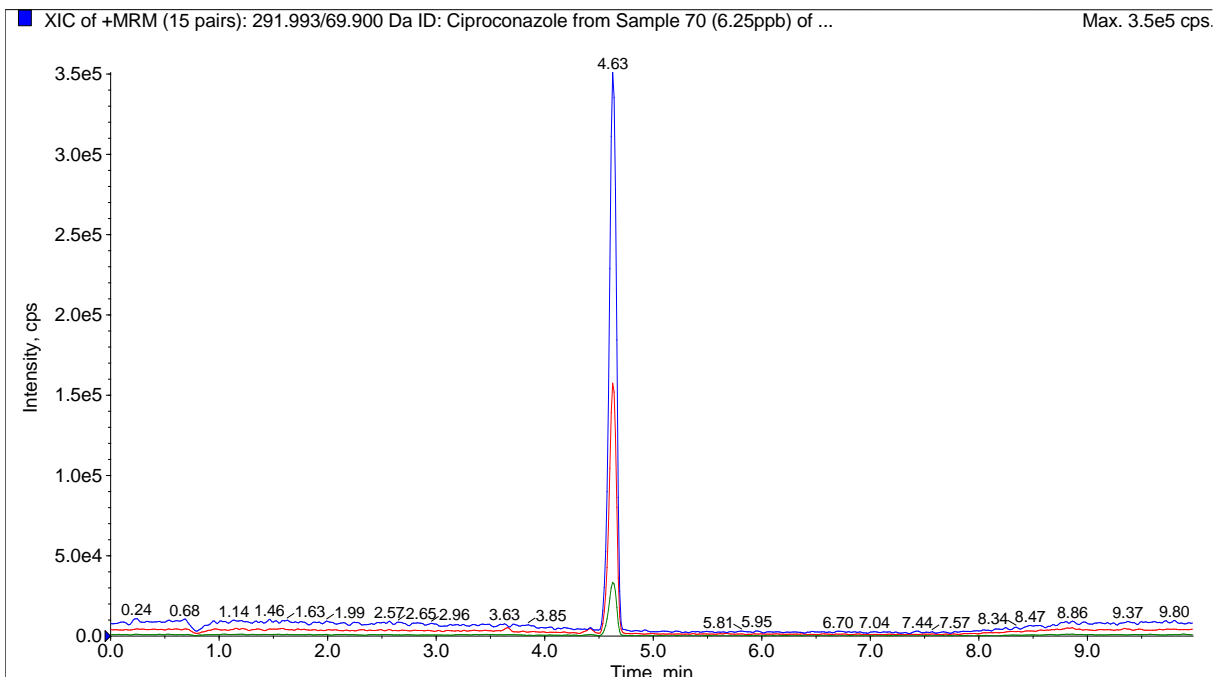
**Tempo de corrida:** 10 minutos.

Massa	Fragmento	
291.924	211.100	
291.924	131.800	Thiamethoxam
291.924	180.900	
291.993	69.900	
291.993	124.800	Ciproconazole
291.993	89.000	
404.170	372.000	
404.170	344.100	Azoxystrobina
404.170	329.000	
308.168	69.900	
308.168	124.800	Tebuconazole
308.168	150.900	

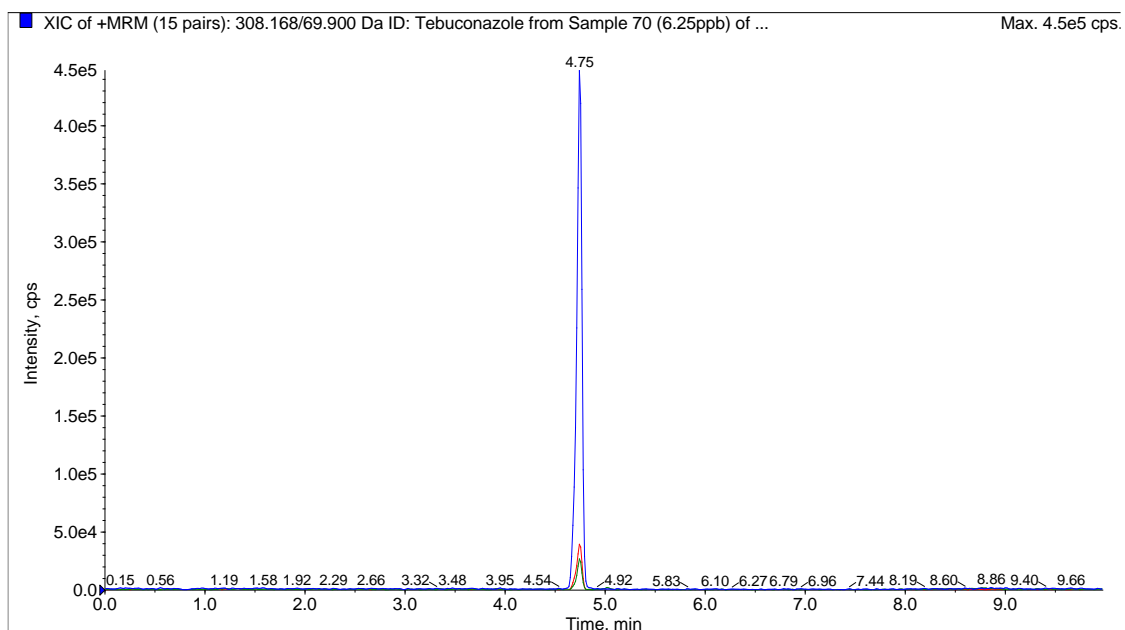
### Espectro de massas da Azoxistrobin (6.25ng/mL) com tempo de retenção igual a 4,52 min



### Espectro de massas da Ciproconazole (6.25ng/mL) com tempo de retenção igual a 4,63 min



### Espectro de massas da Tebuconazole (6.25ng/mL) com tempo de retenção igual a 4,75 min



### Espectro de massas da Thiametoxam (6.25ng/mL) com tempo de retenção igual a 3,67 min

