

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DE FORMULAÇÕES E INTERVALOS SEM CHUVA NA
ABSORÇÃO, TRANSLOCAÇÃO E EFICÁCIA DE GLYPHOSATE E
2,4-D**

BRUNA BARBOZA MARCHESI

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

BOTUCATU - SP

Janeiro - 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DE FORMULAÇÕES E INTERVALOS SEM CHUVA NA
ABSORÇÃO, TRANSLOCAÇÃO E EFICÁCIA DE GLYPHOSATE E
2,4-D**

BRUNA BARBOZA MARCHESI

Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini

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

BOTUCATU - SP

Janeiro - 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Marchesi, Bruna Barboza, 1989-
M316e Efeitos de formulações e intervalos sem chuva na absorção, translocação e eficácia de Glyphosate e 2,4-D / Bruna Barboza Marchesi. - Botucatu : [s.n.], 2016
vii, 77 f. : fots. color., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016
Orientador: Edivaldo Domingues Velini
Inclui bibliografia

1. Herbicidas - Absorção. 2. Herbicidas - Formulação. 3. Auxinas. 4. Ervas daninha - Controle. I. Velini, Edivaldo Domingues. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BOTUCATU
FACULDADE DE CIENCIAS AGRONOMICAS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "EFEITOS DE FORMULAÇÕES E INTERVALOS SEM CHUVA NA ABSORÇÃO,
TRANSLOCAÇÃO E EFICÁCIA DE GLYPHOSATE E 2,4-D"

AUTORA: BRUNA BARBOZA MARCHESI

ORIENTADOR: Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI

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

Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI

Dep de Produção e Melhoramento Vegetal / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu

Prof. Dr. ULISSES ROCHA ANTUNASSI

Dep de Engenharia Rural / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu

Prof. Dr. PEDRO LUIS DA COSTA AGUIAR ALVES

Departamento de Biologia Aplicada À Agropecuária / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

Data da realização: 22 de janeiro de 2016.

Aos meus pais,
não apenas por terem sido essenciais nessa conquista,
mas principalmente pelos valores que me passaram,
e por todo apoio e amor que sempre me deram

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, por toda proteção, e por sempre me colocar nos melhores lugares, ao redor das melhores pessoas, me fazendo muito feliz;

Aos meus pais, Ronaldo Marchesi e Maria Beatriz J. B. Marchesi, que deram a melhor educação, o mais puro amor e carinho que todo filho deseja ter. Obrigada por todo apoio e por sempre serem tão presentes;

Ao meu orientador, Edivaldo Domingues Velini, uma das pessoas que agradeço a Deus por ter colocado em minha vida, ele que sempre se fez presente e me orientou, em todo o sentido da palavra, contribuindo fortemente a minha vida profissional e pessoal;

Ao meu noivo, Carmino Barbosa Bertolino, por todo amor, companheirismo e paciência. E por sempre me mostrar, com todo seu enorme coração, o melhor lado da vida, conseguindo sempre vários sorrisos no meu rosto;

À minha querida amiga Ivana Paula Ferraz Santos de Brito, que fez com que cada momento durante todo o mestrado se tornasse mais agradável, simples e feliz. Ela que fez o papel de professora, mãe e amiga tantas e tantas vezes... ela, que foi um dos melhores presentes que o mestrado me deu;

Aqueles que vou levar para a vida toda, Carolina Pucci de Moraes e Leandro Tropaldi. Obrigada por toda ajuda durante a condução do meu experimento, por todos os valiosos e inesquecíveis momentos, todas as risadas e por tudo que passamos e aprendemos juntos;

Ao Prof. Dr. Caio Antônio Carbonari, a Dr. Giovanna Larissa Gimenes Cotrick Gomes e a Dr. Maria Lúcia Bueno Trindade que sempre se mostraram dispostos a ajudar, obrigada pela amizade e por toda ajuda e contribuição durante minha pós-graduação;

Aos técnicos, José Roberto M. Silva, José Guilherme Cordeiro e Marcelo Siono, que muito contribuíram durante todo o desenvolvimento dos meus experimentos, e que sempre colaboraram para que o dia-a-dia no Nupam fosse continuamente muito agradável. Muito obrigada por toda ajuda e amizade;

Aos colegas do Nupam, em especial ao Diego Belapart, pela amizade e por toda ajuda durante a condução dos meus experimentos e a Ana Karollyna Alves de Matos, pela amizade e pelos bons momentos de convívio;

Ao Engenheiro Agrônomo MSc. Felipe R. Lucio, pesquisador da Dow Agrosciences e ao biólogo Dauri Fadin, compliance specialist na Dow Agrosciences, pela oportunidade em trabalharmos juntos, pela amizade e por toda ajuda durante a condução dos meus experimentos, em todos os momentos em que foi necessário;

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia: Agricultura e à Faculdade de Ciências Agrônômicas, pela oportunidade e formação;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Página
1 RESUMO.....	1
2 SUMMARY	3
3 INTRODUÇÃO.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 Características e modo de ação do herbicida 2,4-D.....	7
4.1.1 Características gerais do 2,4-D	7
4.1.2 Modo de ação do 2,4-D.....	10
4.1.2.1 Contato do 2,4-D com a planta: penetração, absorção e movimentação..	10
4.1.2.2 Metabolismo e interações hormonais	12
4.1.2.3 Mecanismo de ação: rotas de transdução de sinal induzida pelas auxinas	14
4.1.2.4 Interação com o sítio de ação	16
4.1.2.5 Paralisação do crescimento ou morte.....	18
4.2 Características e modo de ação do herbicida glyphosate.....	19
4.2.1 Características gerais do glyphosate	19
4.2.2 Modo de ação do glyphosate.....	21
4.2.2.1 Contato do glyphosate com a planta: penetração, absorção e movimentação	21
4.2.2.2 Metabolismo.....	23
4.2.2.3 Mecanismo de ação: rota do ácido chiquímico	24
4.2.2.4 Interação com o sítio de ação	26
4.2.2.5 Paralisação do crescimento ou morte.....	28
4.3 Interações entre herbicidas.....	28
4.4 Características gerais da <i>Conyza</i> spp.....	31
5 MATERIAL E MÉTODOS	33
5.1 Experimento de absorção.....	35
5.2 Experimento de deposição e translocação	37
5.3 Experimento de eficácia	38
5.4 Procedimentos de quantificação dos herbicidas nas amostras de água e plantas	40

5.5 Análises estatísticas.....	41
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1 Experimento de Absorção	42
6.1.1 Resultados do experimento de absorção do herbicida 2,4-D	42
6.1.2 Resultados do experimento de absorção do herbicida glyphosate	46
6.2 Deposição e Translocação	48
6.2.1 Resultados do experimento de deposição e translocação do herbicida 2,4-D ...	48
6.2.2 Resultados do experimento de deposição e translocação do herbicida glyphosate	51
6.3 Eficácia das formulações herbicidas 2,4-D e glyphosate.....	53
7 CONCLUSÕES.....	63
8 REFERÊNCIAS.....	64

1 RESUMO

Com o objetivo de avaliar os efeitos de formulações e de intervalos sem chuva três experimentos foram conduzidos afim de se obter informações sobre a deposição, absorção, translocação e eficácia dos herbicidas 2,4-D e glyphosate, isolados e em mistura, em plantas de *Conyza canadensis*. Todos os estudos foram realizados em casa-de-vegetação em delineamento inteiramente casualizado e em esquema fatorial, com 6 herbicidas (780 g e.a. ha⁻¹ do herbicida EnlistTM; 780 + 820 g e.a. ha⁻¹ da mistura formulada EnlistDuoTM; 780 g e.a. ha⁻¹ de DMA 806 BR; 820 g e.a. ha⁻¹ de Glizmax[®]Prime; 780 + 820 g e.a. ha⁻¹ da mistura dos herbicidas DMA 806 BR + Glizmax[®]Prime e 780 + 820 g e.a. ha⁻¹ da mistura de EnlistTM + Glizmax[®]Prime). Para o estudo de absorção o fatorial foi 6X4, com os 6 herbicidas e 4 intervalos de lavagem, com 5 repetições; para os de deposição e translocação o fatorial foi 6X2, sendo os 6 herbicidas e 2 regiões (ápice e base), com 6 repetições; e para o de eficácia, 6X5, os 6 herbicidas e 5 intervalos de chuva, com 4 repetições. No estudo de absorção foram quantificados os teores dos herbicidas internos e externos às plantas. Nos de deposição e translocação a quantificação dos herbicidas internos às plantas foi realizada para ambos, sendo que no de translocação a quantificação foi realizada aos 2 e 4 dias após a aplicação (DAA). No de eficácia foi realizada a avaliação visual de fitointoxicação aos 7, 14, 21 e 28 DAA e a massa seca aos 28 DAA. A mistura de 2,4-D e glyphosate, sendo ela formulada ou em tanque, aumentou a absorção e a eficácia do 2,4-D no controle de *Conyza canadensis*. A absorção de 2,4-D foi contínua ao longo das primeiras 24 horas com aumento dos teores internos e da porcentagem de controle com o avanço dos intervalos sem chuva ou lavagem. As folhas da base de *Conyza canadensis*

receberam as maiores deposições de 2,4-D e glyphosate, sendo as principais responsáveis pela absorção dos herbicidas. A translocação do 2,4-D e do glyphosate é muito mais intensa no sentido base-ápice do que no sentido inverso. As maiores deposições nas folhas da base associada à maior translocação da base para o ápice contribuem para ação sistêmica desses herbicidas.

Palavras-chave: Controle, *Conyza canadensis*, mistura de herbicidas, sinergismo.

2 SUMMARY

EFFECTS OF FORMULATIONS AND RAINLESS INTERVALS IN THE ABSORPTION, TRANSLOCATION AND EFFICACY OF GLYPHOSATE AND 2,4-D

Botucatu, 2016, 77 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia / Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: BRUNA BARBOZA MARCHESI

Adviser: Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI

With the objective to evaluate the effects of formulations and rainless intervals three experimentes were done in order to obtain information about deposition, absorption, translocation and efficacy of the herbicides 2,4-D and glyphosate, alone or in mixture, in *Conyza canadensis* plants. All studies were performed in green house in a completely randomized design and in a factorial with 6 herbicides (780 g a.i. ha⁻¹ of the herbicide EnlistTM; 780 + 820 g a.i. ha⁻¹ of the formulated mixture EnlistDuoTM; 780 g a.i. ha⁻¹ of DMA 806 BR; 820 g a.i. ha⁻¹ of Glizmax[®]Prime; 780 + 820 g a.i. ha⁻¹ of the herbicides mixtures DMA 806 BR + Glizmax[®]Prime and 780 + 820 g a.i. ha⁻¹ of the mixture EnlistTM + Glizmax[®]Prime). To the absorption study the fatorial was 6X4, with 6 herbicides and 4 washing intervals, with 5 repititions; to the deposition and translocation study, the factorial was 6x2, with 6 herbicides and 2 regions (apex and base), with 6 repetitions; and to the

efficacy study, 6X5, with the 6 herbicides and 5 rain intervals, with 4 repetitions. In the absorption study were quantified the levels of internal and external herbicides to plants. In the deposition and translocation, quantifying the internal herbicides to plants was conducted for both and to translocation the quantification performed at 2 and 4 days after application (DAA). For the efficacy study it was conducted a visual evaluation of injury at 7, 14, 21 and 28 DAA and dry mass at 28 DAA. The mixture of 2,4-D and glyphosate, formulated or in a tank mix, increased the absorption and the efficacy of 2,4-D in control of *Conyza canadensis*. The 2,4-D absorption was uniform throughout the first 24 hours with increasing internal levels and the percentage of control with the advance of intervals without rain or washing. The base leaves of *Conyza canadensis* received the biggest deposition of 2,4-D and glyphosate, mainly responsible for the absorption of herbicides. The translocation of 2,4-D and glyphosate is much more intense towards base-apex than in the reverse. The biggest depositons in the base leaves associated with higher translocation from base to apex contribute to systemic action of these herbicides.

Key words: Control, *Conyza canadensis*, herbicides mixture, synergism.

3 INTRODUÇÃO

A atual conjuntura relacionada ao controle de plantas daninhas tem se tornado cada vez mais preocupante em função do contínuo aparecimento de plantas de difícil controle, sendo elas tolerantes ou resistentes aos mecanismos de ação de herbicidas e aos diferentes tipos de sistemas de cultivo.

Algumas inovações de alcance mundial, tais como o plantio direto e o desenvolvimento do cultivo de transgênicos selecionaram plantas daninhas que se mostraram tolerantes a esses ambientes. Tais inovações também impulsionaram o uso do herbicida glyphosate, que selecionou plantas daninhas resistentes ao seu mecanismo de ação.

Esse contexto ocasionou mudanças na ocorrência e na distribuição das plantas daninhas. No entanto, novidades relacionadas ao controle químico, principal método de controle de plantas daninhas, dizem respeito, principalmente, a modificações e melhorias relacionadas às formulações dos herbicidas e à tecnologia de aplicação, buscando assim, uma maior eficácia de controle e uma menor contaminação ambiental.

Frente à atual situação, o estudo sobre as futuras formulações que estão sendo desenvolvidas é de extrema importância para que haja melhor compreensão a respeito de sua eficácia, velocidade e espectro de controle, seletividade e toxicidade.

A mistura dos herbicidas 2,4-D e glyphosate é comumente realizada em todo o mundo. Ambos são herbicidas pós-emergentes, sistêmicos e de baixo custo. O primeiro é um latifolícola, seletivo para gramíneas, e o segundo é um herbicida de amplo

espectro de controle, sendo seletivo apenas para as culturas geneticamente modificadas, que possuem tolerância a esse herbicida.

Entretanto, o herbicida 2,4-D tem se destacado quanto aos problemas relacionados à deriva e, principalmente, por promover efeitos tóxicos às plantas sensíveis em doses relativamente baixas. O glyphosate, por sua vez, apresenta problemas relacionados às plantas daninhas que se tornaram resistentes ao seu mecanismo de ação.

O desenvolvimento de um novo sal de 2,4-D, o colina, com a tecnologia Colex-D, pela empresa Dow AgroSciences, destaca-se por apresentar uma menor pressão de vapor quando comparado com os herbicidas auxínicos já existentes. O 2,4-D colina, isolado ou em mistura formulada com o glyphosate, apresenta-se como uma formulação bastante promissora relacionada ao controle de plantas daninhas, capaz de proporcionar melhorias relacionadas à tecnologia de aplicação e a eficácia de controle.

Esse trabalho teve como objetivo geral estudar a dinâmica e eficácia do 2,4-D e do glyphosate quando utilizados no controle de *Conyza canadensis*. Em termos específicos, o objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos de formulações e de intervalos sem chuva nos processos de deposição, absorção e translocação foliar e na eficácia de controle de plantas de *Conyza canadensis* na operação de pulverização do 2,4-D sal de colina (Enlist™) bem como de sua mistura com glyphosate (EnlistDuo™) ambos com a tecnologia Colex-D™, comparando-os às formulações comerciais de 2,4-D dimetilamina (DMA 806 BR), glyphosate (Glizmax®Prime) e da mistura (DMA 806 BR + Glizmax®Prime).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Características e modo de ação do herbicida 2,4-D

4.1.1 Características gerais do 2,4-D

Os herbicidas auxínicos, tal como o ácido diclorofenoxiacético, ou 2,4-D, são amplamente utilizados na agricultura para controlar, seletivamente, plantas daninhas de folhas largas em culturas de cereais (MITHILA et al., 2011). Quimicamente, esse herbicida é caracterizado por baixo peso molecular, uma vez que é um ácido orgânico contendo um grupo fenóxi ligado a dois cloros e a um grupo carboxílico (GEORGE et al., 1963).

Desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial, o 2,4-D foi o primeiro herbicida orgânico seletivo desenvolvido pela indústria. A descoberta deste herbicida conduziu ao aumento significativo de produção do mesmo na América do Norte (KIRBY, 1980) e, conseqüentemente, seu uso, principalmente em culturas de cereais, revolucionou a produção agrícola no mundo. O sucesso comercial resultou, posteriormente, na síntese de outros compostos semelhantes, tais como o dicamba, o picloram e o quinclorac, que vêm sendo amplamente utilizados como herbicidas seletivos (STERLING; HALL, 1997).

Bastante utilizado em todo o mundo há mais de 60 anos, o 2,4-D tem como principais características a seletividade, eficácia, amplo espectro de controle, ação sistêmica e baixo custo (MITHILA et al., 2011). Além disso, sua baixa persistência

ambiental também ganha destaque (TU et al., 2001; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

Conhecido como regulador de crescimento, auxina sintética ou herbicida hormonal, faz parte da classe dos herbicidas mimetizadores de auxina. É assim chamado, pois, em baixas concentrações, promove efeitos fisiológicos e bioquímicos similares aos do ácido indol-3-acético (AIA), principal auxina natural presente nas plantas. Contudo, os efeitos do 2,4-D são mais intensos e duráveis devido à elevada estabilidade de sua molécula (VANNESTE; FRIML, 2009).

As auxinas são os principais exemplos de fito-hormônios presentes nas plantas, sendo responsáveis pela regulação e coordenação do metabolismo, crescimento e desenvolvimento, além de estarem envolvidas nas respostas das plantas aos fatores bióticos e abióticos, exercendo influência por meio da interação com proteínas celulares específicas, denominadas receptores. Assim, por influenciar praticamente todos os aspectos relacionados à morfogênese dos vegetais, o AIA atua como o principal hormônio na complexa rede de interações com os demais fito-hormônios (ROSS et al., 2002).

Quando aplicado como herbicida, as auxinas sintéticas causam os efeitos de deformação e de inibição de crescimento, semelhantes aos causados pelo AIA, quando em concentração muito elevada nos tecidos (COBB, 1992; FEDTKE; DUKE, 2004). Esse fenômeno tem sido descrito como um efeito da superconcentração de auxina, conduzindo ao desequilíbrio na homeostase da mesma e nas interações com demais hormônios (GROSSMANN, 2010). Com isso, ocorre perturbação no crescimento celular, ocasionando danos severos às plantas, que passam a apresentar anomalias de crescimento, afetando desenvolvimento e estrutura, deixando-as deformadas e retorcidas, com caules inchados e folhas e raízes mal formadas. Os efeitos do 2,4-D podem ser notados em doses muito baixas, induzindo sintomas de fitointoxicação em concentrações bastante inferiores à dose letal, o que pode ocasionar problemas para plantas sensíveis quando atingidas por deriva.

É um herbicida de ação em pós-emergência das plantas daninhas, podendo ser aplicado em pré-plantio (ou pré-semeadura) para dessecação, ou em pós-emergência total ou dirigida nas culturas de arroz, aveia, cana-de-açúcar, milho, pastagens, sorgo e trigo (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

É um ácido fraco, com um pKa igual a 2,8, (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011) sendo, portanto, ativo na forma ácida, podendo ser formulado como

ácido, sal ou éster, na forma líquida, pó solúvel, grânulos ou peletes (TU et al., 2001). As formulações são obtidas por meio da substituição de diferentes grupos químicos no átomo de hidrogênio terminal da cadeia lateral da molécula. Tal substituição altera as características químicas da mesma, modificando, assim, suas propriedades e sua dinâmica no ambiente (ROMAN et al., 2007).

O sal de colina, desenvolvido pela empresa Dow Agrosciences encontra-se em fase de registro no Brasil. Anteriormente ao seu desenvolvimento, as formulações existentes de 2,4-D correspondiam a ésteres ou a sais de amina, que se distinguem em alguns aspectos. No Brasil, as formulações ésteres não são mais comercializadas, possivelmente em função de seus problemas de volatilização (ROMAN et al., 2007). As aminas, por sua vez, são as mais utilizadas no mundo, e, dentre essas, as mais comuns são as dimetilaminas (DMA).

A principal característica das formulações ésteres refere-se à sua elevada pressão de vapor, volatilizando-se mais do que as formulações amina ou colina. Tais formulações podem variar de acordo com suas estruturas, porém, mesmo aquelas com longas cadeias apresentam alto risco de toxicidade às culturas vizinhas sensíveis. Além disso, tais formulações são mais ativas nas plantas do que as de amina ou colina, proporcionando um melhor controle das plantas daninhas, porém, uma maior toxicidade às plantas sensíveis. Os ésteres, por serem solúveis em lipídios, se movimentam através da cutícula de maneira mais eficiente, justificando a maior atividade em plantas (NICE et al., 2004; ROMAN et al., 2007).

As formulações aminas são mais solúveis em água e menos eficientes em atravessar a cutícula (NICE et al., 2004). Assim, são menos resistentes à lavagem por chuvas ocorridas após a aplicação, além de serem suscetíveis à formação de precipitados, se aplicadas com água dura ou com elevados teores de cátions (ROMAN et al., 2007).

Segundo Figueiredo (2015), por possuir grupos químicos menores (dois grupos metila), as formulações amina, ou dimetilamina, provavelmente apresentam maior “exposição” da sua carga, quando comparada com as formulações colina (três grupos metila). Assim, a dimetilamina deve interferir mais intensamente com ânions presentes no sistema, e menos intensamente com cátions. A colina, por sua vez, além de apresentar-se menos “exposta” também apresenta menor volatilidade (constante de Henry= $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$) do que a formulação dimetilamina (constante de Henry= $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Ressalta-se, porém, que tais diferenças, existentes entre as formulações, deixam de existir no interior da planta, dentro da célula, onde perdem seus cátions acompanhantes e são convertidas à forma ácida (ativa) (NICE et al., 2004; ROMAN et al., 2007).

Com relação à dinâmica ambiental, o 2,4-D é potencialmente móvel no solo, mas a rápida degradação (sendo essa principalmente microbiana) e a remoção pelas plantas, minimizam a lixiviação desse herbicida. O coeficiente de sorção (Koc) médio é de 20 mL g⁻¹ para ácido e sais de amina, e 100 mL g⁻¹ para ésteres. A meia-vida no campo é de 10 dias (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

4.1.2 Modo de ação do 2,4-D

De acordo com Velini et al. (2009), o modo de ação de um herbicida corresponde a um conjunto de eventos que englobam desde o contato inicial com as plantas, até que as mesmas estejam mortas ou com crescimento paralisado. As etapas fundamentais que devem ocorrer para que o herbicida exerça eficiente controle são: contato com a planta; penetração (no apoplasto, reversível e sem gasto de energia); absorção (para o simplasto, irreversível e com gasto energético); movimentação na planta (entre órgãos, tecidos, células e organelas); metabolismo e outras formas de ativação ou inativação; e interação com o sítio de ação até o desencadeamento de eventos que efetivamente levam as plantas à paralização do seu crescimento ou à morte.

Semelhante às auxinas naturais endógenas, o 2,4-D atua afetando muitos processos fisiológicos e de desenvolvimento da planta, agindo em diversos sítios de ação, provocando, em função disso, ampla variedade de sintomas. A toxicidade às plantas fica evidenciada em tecidos meristemáticos jovens que se encontram em constante crescimento e divisão, sendo mais sensíveis do que aqueles mais velhos ou jovens inativos.

4.1.2.1 Contato do 2,4-D com a planta: penetração, absorção e movimentação

O 2,4-D pode penetrar na planta por meio das folhas, ramos e raízes. Nas folhas, penetra pelos “poros polares” (DENIS; DELROT, 2015; WANG, 2007), existentes na cutícula e absorvido pela célula na forma protonada, por difusão passiva, ou na forma dissociada, por meio de transportadores específicos presentes na membrana

plasmática, conhecidos, por exemplo, como AUX1 (“auxin transporter protein 1”) (KLEINE-VEHN et al., 2006). Tais transportadores são responsáveis tanto por iniciar o sinal de auxina nas células quanto pelo mecanismo de transporte ativo da auxina sintética para dentro da célula (STERLING, 1994), sendo esse o mesmo transportador do AIA (RUBERY, 1977).

De acordo com Zezimalova et al. (2015), a chave para entender a maneira como as auxinas conseguem atravessar a membrana plasmática está relacionada a natureza físico-química de suas moléculas. Por serem ácidos fracos, sua fórmula molecular (dissociada ou não dissociada) e sua habilidade de penetrar na membrana plasmática, estão relacionadas e são dependentes do pH. Em plantas, o pH apoplástico é aproximadamente 5,5, devido, principalmente, ao efluxo de prótons H^+ das ATPases presentes na membrana plasmática. Nesse pH, o equilíbrio das moléculas de AIA ($pK_a=4,85$) é calculado para ser aproximadamente 83% dissociado e 17% não dissociado (ou próton-associado). Nesse caso, a carga negativa do grupo carboxílico dissociado da molécula irá impedi-lo de atravessar a membrana. Assim, apenas as moléculas não dissociadas poderão atravessar a membrana plasmática por difusão passiva, sem a necessidade da assistência de proteínas transportadoras. O citoplasma das células vegetais, por sua vez, apresenta um pH próximo de 7, fazendo com que o equilíbrio das moléculas de auxina se desloque quase que inteiramente a formas dissociadas, ou aniônicas. Como as auxinas aniônicas não conseguem se difundir através da membrana plasmática, as mesmas ficam aprisionadas dentro das células (mecanismo da armadilha iônica) (ZEZIMALOVA et al., 2015).

Vale a pena ressaltar que a localização assimétrica de transportadores de auxina, presentes na membrana plasmática, pode promover o efluxo direcional de auxina e, ainda, se tais transportadores estiverem acoplados em células adjacentes, podem estabelecer fluxos polares de auxina (RUBERY; SHELDRAKE, 1974; RAVEN, 1975; GOLDSMITH, 1977).

Com relação à movimentação na planta, desde sua descoberta, as auxinas são consideradas moléculas de alta mobilidade. A distribuição nas plantas pode ocorrer sob duas vias: a longa distância, em que a auxina é transportada por fluxo de massa, a partir da área em que foi sintetizada, através dos tecidos vasculares, principalmente pelos tecidos do floema (LJUNG et al., 2005; SWARUP et al., 2001); ou a curta distância, em que a auxina é transportada célula à célula, por meio de transportadores específicos responsáveis

por realizar o efluxo e o afluxo (carga e descarga) vascular de auxina (GRUNEWALD; FRIML, 2010).

No que se refere ao transporte a curta distância, a redistribuição de auxina envolve muitas proteínas (BENNETT et al, 1996; NOH et al., 2001), sendo que as quatro principais classes responsáveis pelo seu transporte são: as proteínas PIN (pin-formed protein); as proteínas transportadoras de auxina, AUX1 e LAX (auxin transporter-like protein), ou o complexo AUX1/LAX; as P-glicoproteínas, ou PGP; e as PILS (PIN-likes) (GRONES; FRIML, 2015).

4.1.2.2 Metabolismo e interações hormonais

De acordo com Grossmann (2010), os receptores TIR1/AFB (“transport inhibitor resistant 1” / “auxin signaling F-box binding”), ao fazerem a ligação direta entre as auxinas e os fatores de transcrição gênica, induzem à superexpressão dos genes responsivos à auxina, e conduzem, conseqüentemente, às sucessivas séries de eventos bioquímicos e fisiológicos associados à ação do herbicida auxínico.

Nesse contexto, uma resposta precoce referente à aplicação de auxina sintética em espécies sensíveis está relacionada ao estímulo excessivo da ACC sintase (ACS). Tal estímulo induz a superprodução de ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC) e, conseqüentemente, o aumento da formação de etileno. Isoformas de ACC sintase são codificadas por famílias multigênicas de ACS pertencentes aos genes de resposta precoce à auxina. Tais genes são diferencialmente expressos, pós-transcritos ou pós-traduzidos logo após a aplicação de auxinas (STERLING; HALL, 1997; GROSSMANN, 2003; ARGUESO et al., 2007).

O etileno é um hormônio gasoso envolvido nas respostas das plantas ao crescimento, estresse e à regulação da senescência (ABELES et al., 1992). É ainda responsável por promover a expansão lateral das células, levando ao aumento do volume de caules e raízes. Ao ser estimulado pela auxina, contribui fortemente para anomalias de crescimento e senescência, intensificando os efeitos da mesma, como a queda das folhas e a epinastia, além de poder regular os níveis de auxina localmente, por meio da inibição dos transportadores de auxina (STERLING; HALL, 1997; GROSSMANN, 2003; ABELES et al., 1992).

Contudo, o fator crucial relacionado à inibição de crescimento e à resposta fitotóxica ocasionada pelo acúmulo de auxina aparenta estar relacionado à superprodução de ácido abscísico (ABA) (GROSSMANN, 2003; GROSSMANN, 2000). Assim, da mesma maneira que a auxina induz a atividade da ACC sintase e a formação de etileno, há um estímulo à produção de ABA, que acumula nas raízes e nos tecidos da parte aérea, podendo ser sistemicamente translocado na planta (SCHELTRUP; GROSSMANN, 1995; GROSSMANN et al., 2001). Concordando com tais fatos, trabalhos desenvolvidos por Grossmann et al. (1996) e Hansen e Grossmann (2000), demonstraram que a indução de ABA ocorreu tanto para o estudo com herbicidas auxínicos de diferentes classes químicas, quanto para diversas espécies de plantas dicotiledôneas sensíveis. Em contrapartida, plantas com tolerância natural a tais herbicidas não demonstraram estímulo à produção de ACC sintase e nem acúmulo nos níveis de ABA, o que sugere ação seletiva no local do receptor (GROSSMANN, 2003; GROSSMANN et al., 1996).

Assim, juntamente com o etileno, o ABA funciona como um mensageiro secundário hormonal no modo de ação de herbicidas auxínicos. É reconhecido por ser um importante hormônio responsável por promover a senescência foliar e por controlar o crescimento da planta por meio de efeitos na abertura e no fechamento de estômatos e na divisão e expansão celular. De fato, o curso de tempo de aumento do ABA nas plantas está intimamente relacionado ao fechamento de estômatos, com consequente inibição da transpiração, da assimilação de carbono, do crescimento da planta e do aparecimento de lesão progressiva no tecido foliar. Tais efeitos são acompanhados pela superprodução de espécies reativas de oxigênio, como o peróxido de hidrogênio, que surge devido ao fechamento dos estômatos e ao declínio da atividade fotossintética (GROSSMANN et al., 2001).

Analisando, então, os efeitos dos herbicidas auxínicos, é possível confirmar que a concomitante superprodução de ABA e de espécies reativas de oxigênio, acompanhado por danos aos tecidos, são efeitos comuns de todos os herbicidas mimetizadores de auxina (GROSSMANN et al., 2001; ROMERO-PUERTAS et al., 2004). O acúmulo de peróxido de hidrogênio, além de contribuir para danos oxidativos nos tecidos, por meio da peroxidação da membrana lipídica, provavelmente também está relacionado ao processamento de sinais referentes à senescência (DAT et al., 2000).

No geral, de acordo com Dayan et al. (2009), a atividade da auxina, o efeito do etileno e o aparecimento de ABA parecem ser os fatores primários responsáveis

por causar o efeito fitotóxico desses herbicidas. Em particular, a superprodução de ABA e de peróxido de hidrogênio “são as tão procuradas ligações” correlacionadas entre a ação da auxina e a indução da inibição do crescimento e senescência. Consequentemente, o uso de auxinas sintéticas levou à identificação de novos princípios, tanto em relação à percepção das auxinas quanto às interações hormonais de sinalização entre a auxina e a biossíntese de etileno e ABA na regulação do crescimento das plantas. Além disso, resultados correlativos deram origem a especulações de que essa interação hormonal também funciona como um sistema de sinalização de outros processos relacionados à auxina, tal como o gravitropismo de raiz e a inibição de gemas laterais de dominância apical (GROSSMANN; HANSEN, 2001).

4.1.2.3 Mecanismo de ação: rotas de transdução de sinal induzida pelas auxinas

Ao longo de décadas, o objetivo das pesquisas sobre a biologia molecular das auxinas foi centrado na identificação de receptores responsáveis por mediar respostas transcricionais e bioquímicas à auxina. No ano de 1980, abordagens bioquímicas revelaram a proteína ABP1 (auxin binding protein 1), como uma receptora de auxina, em virtude da atividade de ligação às mesmas (WOODWARD; BARTEL, 2005; VANNESTE; FRIML, 2009; KELLY; RIECHERS, 2007). Tal proteína foi encontrada pela primeira vez por Hertel et al. (1972), nas membranas de coleótilos de milho (*Zea mays*), e a atividade de ligação com auxina identificada, pela primeira vez, por Lobler e Klamt (1985).

Mais tarde, a análise genética de mutantes de *Arabidopsis*, resistentes a ação das auxinas, definiu uma série de genes envolvidos nos sinais das auxinas, incluindo o receptor TIR1 (WOODWARD; BARTEL, 2005; VANNESTE; FRIML, 2009; KELLY; RIECHERS, 2007). Analisando o genoma de mutantes de *Arabidopsis*, foi também descoberta outra proteína sinalizadora de auxina, denominada AFB, sendo essa homóloga ao TIR1 (TAN et al., 2007; WALSH et al., 2006).

Localizada perto da membrana plasmática, a proteína ABP1, ao se ligar com as auxinas, rapidamente induz respostas tanto relacionadas ao disparo de fluxos de íons quanto à elongação celular (SAUER; KLEINE-VEHN, 2011). De fato, a ligação da proteína ABP1 com a auxina codifica um sinal que induz a superatividade das bombas de próton presentes na membrana plasmática. Uma vez ativadas, ocasiona o acúmulo de prótons no exterior da célula, levando ao decline do pH extracelular (THOMAS et al., 2010).

O desbalanço eletroquímico causado pelo efluxo de H^+ induz a abertura de canais de potássio levando ao movimento desse íon para o interior das células. A alta concentração de potássio intracelular ocasiona o influxo de água, levando ao aumento da turgidez celular (MICHELET; BOUTRY, 1995; MAESHIMA, 2001).

O acúmulo de prótons e a acidificação da parede celular levam à hidratação da mesma. Tal processo, ainda não é bem entendido, mas é a base para compreender a sinalização de caráter mecânico/físico induzido pelas auxinas, em que, proteínas denominadas expansinas, são ativadas pelas altas quantidades de prótons na parede celular, flexibilizando-a e rompendo ligações não covalentes entre celulose e hemicelulose, o que leva à instauração de suas cadeias e, conseqüentemente, a sua maior fluidez (WOLF et al., 2012).

Monshausen e Gilroy (2009) sugerem que, ao ocorrer a expansão celular, os canais de cálcio, por serem sensíveis às variações do arranjo dos fosfolípidios da membrana, são abertos. Ocorre então o aumento de Ca^{2+} e a interrupção da expansão celular, por duas maneiras: primeiro, ocorre a inibição da ação das ATPases e da abertura de canais de H^+ , conduzindo a alcalinização do apoplasto, que, por sua vez, deve conduzir a inibição da atividade das expansinas e outras enzimas envolvidas na expansão; em seguida, a ação do Ca^{2+} no citosol ativa a enzima fosfatidylinositol 3-phosphate (PtdIns(3)P), que irá fosforilar proteínas componentes da NADPHoxidae, proteína produtora de espécies reativas de oxigênio.

De acordo com Berken e Wittinghofer (2008), a ativação da proteína ABP1 na membrana plasmática também codifica o acionamento de uma proteína G, denominada RAC/ROP GTPase, cuja função é a transdução de sinal nas células eucarióticas. Tal proteína, quando ativada pela ABP1, é responsável por modular a coordenação das células vegetais na organização do citoesqueleto, articulando a disposição das estruturas que funcionam como “pilares de sustentação”, os filamentos de actina e microtúbulos.

Em nível de regulação gênica, as auxinas atuam na via de ubiquitinação dos TIR1/AFB. As proteínas de sinalização, AFB são estruturalmente e funcionalmente similares às proteínas TIR1. O complexo formado por essas duas proteínas é o principal receptor para percepção e sinalização das auxinas (DHARMASIRI et al., 2006; TAN et al., 2007), estando envolvido na ação das mesmas e não no seu transporte, sendo responsável pela degradação das proteínas repressoras transcricionais AUX/AIA e, conseqüentemente, pela regulação da transcrição da auxina.

Assim, o TIR1/AFB é o componente proteico F-box de um complexo ubiquitina E3 ligase, denominado SCF^{TIR}, que é parte da via ubiquitina-proteassomo para degradação de proteínas (DHARMASIRI et al., 2006; KEPINSKI; LEYSER, 2005). Os substratos desse complexo são as proteínas repressoras transcricionais AUX/AIA, importantes reguladores da expressão gênica, que, ao serem recrutadas por TIR1, em um modo dependente de auxina, são degradados (DHARMASIRI et al., 2006; KEPINSKI; LEYSER, 2005; GUILFOYLE; HAGEN, 2007).

No núcleo da célula vegetal existem genes que são ativados somente na presença de auxinas por fatores de transcrição, denominados ARFs (“auxin response factors”). Esses, por sua vez, permanecem inativos, pois sobre condições normais estão ligados às proteínas repressoras da sua ativação, que no caso das auxinas são os AUX/AIA (BADESCU; NAPIER, 2006; TAL et al., 2007; SAUER et al., 2013).

A degradação das proteínas repressoras transcricionais AUX/AIA, pela rota de ubiquitinação, dependente da auxina, permite que os ARFs sejam liberados e ativados e os genes responsivos à auxina, transcritos (QUINT; GRAY, 2006; WEIJERS; FRIML, 2009).

4.1.2.4 Interação com o sítio de ação

Quando a concentração de auxina é baixa nos tecidos vegetais, os genes responsivos para auxina não são expressos, devido à presença de proteínas repressoras (AUX/AIA), que se ligam aos genes promotores de auxina (CHAPMAN; ESTELLE, 2009).

Com a síntese de novas auxinas ou com o lançamento no tecido vegetal, seja por meio da liberação dos conjugados armazenados ou devido a aplicação de herbicidas auxínicos, ocorre o aumento da concentração desse hormônio, promovendo, assim, a expressão gênica, por meio da degradação dos repressores transcricionais de auxina (AUX/AIA), mediado pela ubiquitina. A expressão gênica é então ativada pelo mecanismo “lançamento a partir da repressão” (LUDWIG-MULLER, 2011).

No mecanismo descrito acima, a auxina atua como um “adesivo molecular”, unindo e estabilizando a interação entre as proteínas receptoras de auxina, TIR1 e seu homólogo AFB, e os repressores de auxina, AUX/AIA (GUILFOYLE; HAGEN, 2007; TAN et al., 2007), ocasionando rápida degradação dos AUX/AIA.

A proteína TIR1 funciona como determinante específico do complexo SCF^{TIR}, que tem como alvo as proteínas AUX/AIA (CHAPMAN; ESTELLE, 2009; MOCKAITIS; ESTELLE, 2008). Em outras palavras, a ligação de AIA ou de auxinas sintéticas ao TIR1 estabiliza a interação entre o receptor e o repressor da auxina, e em um processo dependente de ATP, esse complexo cataliza a adição covalente de moléculas de ubiquitina a proteínas destinada à degradação proteolítica (DHARMASIRI et al., 2006; KEPINSKI; LEYSER, 2005; TAN et al., 2007).

Com o rápido aumento da expressão dos genes responsivos à auxina, o estímulo à produção de auxina é atenuado e os repressores transcricionais predominam, novamente, no interior da célula. O fato ocorre por meio de dois mecanismos: conjugação de AIA com aminoácidos, mediado pelo GH3; ou os repressores de auxina AUX/AIA são induzidos, como parte do conjunto de genes primários responsivos à auxina.

Segundo Kelley e Riechers (2007), a indução de AUX/AIA por auxinas parece contraditório, porque elas estão, de fato, reprimindo sua própria expressão. Contudo, é provável que esse seja o mecanismo que assegure a resposta transitória relacionada ao aumento nos níveis de auxina, em que a expressão gênica induzida por auxina é rapidamente atenuada, uma vez que o estímulo da auxina é removido via degradação da auxina, inativação via reações de conjugação (BAJGUS; PIOTROWSKA, 2009; LUDWIG-MULLER, 2011; STASWICK 2009), redução de biossíntese ou sequestro (KELLEY; RIECHERS, 2007).

Em síntese, pode-se dizer que a sequência de eventos que ocorre após a aplicação do herbicida 2,4-D, é a seguinte: tanto o AIA quanto a molécula de 2,4-D são capazes de se ligar à proteína TIR1 ou ao seu homólogo, conduzindo à expressão dos genes responsivos à auxina; o AIA e o 2,4-D são ativamente transportadas para dentro das células, via proteínas transportadoras; o AIA é um substrato para conjugação pelas proteínas da família GH3, porém, o 2,4-D, por sua vez, não é um substrato de GH3, como também não é hidroxilado pelo citocromo ou por outras enzimas metabólicas (MITHILA et al., 2011).

O fato de os herbicidas auxínicos serem substratos para as proteínas/enzimas nas primeiras etapas da rota (transdução de sinal e transporte) e não serem substratos nas etapas finais, relacionadas à conjugação e desintoxicação, são provavelmente fatores responsáveis pela morte de plantas dicotiledôneas sensíveis após serem tratadas com essa classe de herbicidas (KELLEY et al., 2004; KELLEY; RIECHERS, 2007).

4.1.2.5 Paralisação do crescimento ou morte

A desregulamentação do crescimento e do desenvolvimento da planta, ocasionado pela aplicação de herbicidas auxínicos ou devido a altas concentrações de AIA pode ser dividida em 3 fases, sendo elas: fase de estimulação, fase de inibição e fase de decadência (COBB, 1992; STERLING; HALL, 1997; FEDTKE; DUKE, 2004; GROSSMANN, 2000).

A primeira fase, de estimulação, ocorre nas primeiras horas após a aplicação. Nessa etapa acontece a ativação de processos metabólicos, como o estímulo a biossíntese de etileno, por meio da indução do ácido 1-aminocyclopropane-1-carboxylic (ACC) sintase nos tecidos da parte aérea (1-2h), seguido por sintomas de crescimento anormal (3-4h), incluindo epinastia de folhas, inchaço dos tecidos e início de ondulação do caule. Em minutos, ocorre a ativação de canais iônicos de membrana e a liberação de H⁺ATPases na plasmalema, conhecidos por estarem envolvidos na elongação celular. Subsequentemente, ocorre o acúmulo de ácido abscísico (ABA), inicialmente detectável na parte aérea das plantas, 5 a 8 horas após a aplicação do herbicida.

A segunda fase, que ocorre dentro de 24 horas, inclui inibição do crescimento das raízes e da parte aérea, com diminuição dos entrenós e da área foliar e intensificação da pigmentação verde das folhas. Concomitantemente, fechamento de estômatos, em paralelo com a redução da transpiração, assimilação de carbono e formação de amido e superprodução de espécies reativas de oxigênio (ROS) são observados.

A terceira fase está relacionada à senescência, caracterizada pela acelerada senescência foliar, com danos aos cloroplastos e clorose progressiva, e pela destruição da membrana e da integridade do sistema vascular, além de levar ao murchamento, necrose e morte da planta.

Tanto as fases de estímulo quanto as de inibição, ambas relacionadas ao metabolismo e crescimento, conduzem ao efeito fitotóxico dos herbicidas auxínicos, basicamente causado por sua alta persistência e intensidade de ação nos tecidos.

4.2 Características e modo de ação do herbicida glyphosate

4.2.1 Características gerais do glyphosate

O eficiente controle que o herbicida glyphosate exerce sobre um amplo espectro de plantas daninhas, bem como sua capacidade de translocação nas plantas, juntamente com sua segurança toxicológica e ambiental e seu baixo custo, fazem do mesmo o principal herbicida utilizado em todo o mundo, ao longo de mais de 40 anos. De acordo com Velini (2009), é um herbicida tão importante para os sistemas de produção agrícola que a sustentabilidade do seu uso está relacionada à própria sustentabilidade desses sistemas.

Sua síntese advém de um hidrogênio amínico do aminoácido glicina, por um radical éster fosfônico, o n- (fosfonometil) glicina fazendo parte, no entanto, do grupo químico das glicinas substituídas (LUCHINI, 2009). Possui diferentes formulações, podendo ser fabricado como sal isopropilamina, dimetilamina, amônio e potássico.

O glyphosate foi desenvolvido no ano de 1950 por um químico suíço, que trabalhava em uma indústria farmacêutica. O uso como herbicida somente foi relatado no ano de 1970, quando foi sintetizado por pesquisadores químicos da Monsanto. Em 1974 foi posicionado na agricultura como a solução para o controle de plantas daninhas perenes, para as quais não existiam alternativas comerciais adequadas. Revelando-se muito eficiente, o uso se expandiu principalmente com a queda de preço, tornando-se a principal opção para o controle de plantas daninhas, nos diferentes sistemas de produção agrícola (HALTER, 2009).

É um herbicida aplicado em pós-emergência, não seletivo (exceto para as culturas geneticamente modificadas, que possuem tolerância ao herbicida glyphosate), e de ação sistêmica (GALLI, 2009). Age por meio da inibição enzimática da rota do ácido chiquímico, bloqueando a atividade da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato (EPSPs) (KIRKWOOD; MCKAY, 1994), apresentando como resultado a inibição da biossíntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, essenciais para o crescimento e sobrevivência da planta (LUCHINI, 2009), além de reduzir a síntese de proteínas, inibir a síntese de clorofila, estimular a produção de etileno e elevar a concentração de ácido indol-3-acético (AIA) (RODRIGUES, 1994 apud REGITANO, 2009, p.153).

As propriedades físico-químicas do glyphosate conferem-lhe comportamento peculiar e distinto da maioria dos herbicidas estudados. Trata-se de um

produto que, apesar de apresentar alta solubilidade em água ($S_w = 11,6 \text{ g L}^{-1}$) e baixa hidrofiliabilidade ($\log K_{ow} = -4,1$), apresenta elevado potencial de sorção às partículas do solo ($K_{oc} = 300 \text{ a } 20.100 \text{ L kg}^{-1}$), o que sugere reduzido potencial de lixiviação e baixa tendência de bioacumulação (REGITANO, 2009).

Seu comportamento diferencial deve-se principalmente à existência de três grupos funcionais ionizáveis, sendo dois com caráter ácido: fosfônico ($-\text{H}_2\text{PO}_3$) e carboxílico ($-\text{COOH}$), e um com caráter básico: amina ($-\text{NH}$), tudo isso em uma molécula relativamente pequena ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5$, com peso molecular de $169,1 \text{ g mol}^{-1}$), conferindo-lhe diferentes configurações iônicas, dependendo do pH do meio. Isso mostra que a molécula de glyphosate, assim como os aminoácidos, apresenta comportamento zwitteriônico, ou seja, pode apresentar cargas positiva e negativa na sua estrutura, dependendo do pH do meio (REGITANO, 2009).

O glyphosate pode apresentar vários mecanismos de sorção aos solos, podendo ligar-se covalentemente (troca de ligantes) ou por forças eletrostáticas à fração oxídica, principalmente aos óxidos de ferro e alumínio, ou ser sorvido eletrostaticamente aos minerais de argila e à matéria orgânica por meio da formação de pontes de cátions ou pela formação de complexos com cátions metálicos, ou ainda pela formação de pontes de hidrogênio com a própria matéria orgânica do solo, como também por forças de Van der Waals (PRATA; LAVORENTI, 2002).

Além de apresentar forte, rápida e alta taxa de sorção à fração coloidal do solo, o glyphosate, quando livre na solução, é rapidamente degradado por grande variedade de microrganismos, a ácido aminometil fosfônico (AMPA) e dióxido de carbono (CO_2). Na forma sorvida, é degradado mais lentamente, ou não degradado, podendo persistir “inativo” durante anos na forma de resíduo-ligado (PRATA et al., 2003).

Os microrganismos responsáveis por degradar este herbicida o utilizam como fonte de energia e fósforo, por meio de duas rotas catabólicas: produzindo AMPA, como metabólito principal, ou pela clivagem da ligação C-P, por ação da enzima C-Pliase, produzindo sarcosina como metabólito intermediário na rota alternativa (FRANZ et al., 1997; DICK; QUINN, 1995). A degradação do AMPA é geralmente mais lenta do que aquela atribuída ao glyphosate, possivelmente porque o mesmo pode se adsorver mais facilmente às partículas de solo (LUCHINI, 2009), apresentando-se mais persistente.

O processo de degradação biológica é realizado em condições aeróbicas e anaeróbicas pela microflora do solo. A meia-vida de degradação anaeróbica é

apontada como 22,1 dias, sendo a meia-vida de degradação aeróbica de 96,4 dias, e a meia-vida de dissipação em campo de 44 dias (LUCHINI, 2009). No entanto, o tempo de meia vida para dissipação do glyphosate varia com o tipo de solo e depende, principalmente, da sua taxa de formação de resíduos ligados e de biodegradação, como também do histórico de aplicação do produto. Porém, a persistência desse herbicida em condições de solos tropicais geralmente é muito curta, pelo fato de serem solos mais intemperizados e ricos em óxidos de ferro e alumínio, como também à maior atividade microbiana presente nos mesmos, devido às condições de temperatura e precipitação (REGITANO, 2009). É possível, no entanto, inferir que em solos brasileiros, o glyphosate deve ser pouco persistente, fato demonstrado em trabalhos realizados por Prata et al. (2000) e Araújo et al. (2003).

Assim, de acordo com Sprankle et al. (1975), algumas explicações para o rápido desaparecimento do glyphosate no ambiente podem ser: rápida degradação microbiana, degradação química, adsorção ao solo, ou ainda, vários desses fatores combinados.

4.2.2 Modo de ação do glyphosate

O modo de ação do herbicida glyphosate será apresentado seguindo as mesmas etapas realizadas para o herbicida 2,4-D, sendo descritos a seguir cada fase correspondente ao modo de ação.

4.2.2.1 Contato do glyphosate com a planta: penetração, absorção e movimentação

A absorção do glyphosate ocorre por meio de um processo bifásico, que envolve rápida penetração inicial, por “poros polares”, existentes na cutícula (WANG, 2007; DENIS; DELROT, 2015), seguida por absorção simplástica lenta.

A duração desse processo é dependente de vários fatores, tais como a espécie, idade da planta e condições ambientais, como também devido a concentração do herbicida na calda e do surfactante utilizado (MONQUERO et al., 2004).

A absorção deste herbicida deve ocorrer em cada célula que possui a enzima alvo (MORIN et al., 1997), sendo por meio da absorção passiva não facilitada ou por proteínas transportadoras de fosfato, denominadas PHT (phosphatate transporter),

presentes na membrana plasmática (DENIS; DELROT, 2015; MERVOSH; BALKE, 1991). Esse tipo de absorção ocorre principalmente quando o glyphosate está em baixas concentrações no apoplasto. Quando em altas concentrações, o processo predominante é a difusão (HETHERINGTON et al., 1998).

É interessante destacar, nesse momento, a relação existente entre o glyphosate e o fósforo: ambos utilizam os mesmos sítios de sorção no solo. Assim, é possível considerar que baixas doses do herbicida possam estimular a absorção do nutriente (CARBONARI et al., 2007a; CARBONARI et al., 2007b; GODOY, 2007). Dessa maneira, se o glyphosate utiliza as proteínas de transporte de fósforo e induz o aumento na absorção desse nutriente (provavelmente em função da maior expressão de proteínas de transporte), é possível que o glyphosate tenha a capacidade de estimular sua própria absorção e transporte, o que justificaria, ao menos em parte, a maior eficiência de aplicações sequenciais do herbicida em plantas daninhas de difícil controle (VELINI et al., 2009).

Após a penetração pela cutícula e absorção pela membrana plasmática, o glyphosate pode ser translocado tanto pelos tecidos vasculares, principalmente pelo floema, quanto pelos plasmodesmos (célula à célula), até o sítio de ação do herbicida (JACHETTA et al., 1986; SATICHIVI et al., 2000). Ambos os transportes são complementares e não competitivos, pois os plasmodesmos atuam também nas operações de carga e descarga do floema (SOWINSKI et al., 2003).

Por apresentar caráter zwiteriônico, a translocação desse herbicida via apoplasto é limitada, pelo fato de poder ser fortemente complexado com alguns cátions (principalmente os bi e tri valentes), abundantes na seiva bruta (DEVINE et al., 1993). Ou seja, mesmo que haja a translocação, o mais provável é que o herbicida seja inativado pela complexação com os cátions presentes (VELINI et al., 2009).

A translocação deste herbicida pelo floema segue a mesma rota dos açúcares produzidos na fotossíntese (CASELEY; COUPLAND, 1985), deslocando-se das folhas fotossinteticamente ativas em direção às partes das plantas que utilizam esses açúcares para crescimento, manutenção e metabolismo, ou armazenamento para uso futuro, como, por exemplo, raízes, tubérculos, rizomas, folhas jovens e zonas meristemáticas (MONQUERO et al., 2004). Assim, o movimento na planta é facilitado por condições que favoreçam a fotossíntese e influenciado pela quantidade de açúcar translocado (DELLACIOPPA et al., 1986).

4.2.2.2 Metabolismo

O bloqueio da via do chiquimato no nível da EPSPs, ocasionado pela aplicação do glyphosate, desregula o fluxo de carbono na rota (JENSEN, 1986), causando, consequentemente, uma entrada massiva de carbono responsável por ocasionar o acúmulo de compostos acima do ponto de inibição da EPSPs e desordenar o metabolismo das plantas.

Uma das principais alterações metabólicas ocasionada nas plantas decorrente da aplicação ou pela deriva do glyphosate é o acúmulo de ácido chiquímico (REDDY et al., 2010; ORCARAY et al., 2010; MATALLO et al., 2009;; BUEHRING et al., 2007; PETERSEN et al., 2007; MARÍA et al., 2006; FENG et al., 2004).

De acordo com Ocaray et al. (2010), similarmente ao acúmulo de ácido chiquímico, dois compostos que também são rapidamente acumulados são o ácido protocatecuico e o ácido gálico. Segundo os mesmos autores, o ácido quínico é também um exemplo de um ácido que é rapidamente acumulado, no entanto, pouco se sabe sobre o efeito do glyphosate sobre o conteúdo de tal ácido.

Os aminoácidos fenilalanina, tirosina e triptofano, produzidos pela rota do ácido chiquímico, são fundamentais para a continuidade da síntese proteica nas plantas. Ao considerar-se que todas as enzimas demandam de tais aminoácidos, é possível verificar que com a redução desses, todos os processos que demandam a participação de proteínas/enzimas são diretamente afetados (GOMES, 2011).

No entanto, de acordo com Velini et al. (2009), nem sempre é possível concluir que produtos distantes do sítio de ação do glyphosate (EPSPs) terão sua síntese bloqueada ou intensamente reduzida pela aplicação do herbicida, em função da presença de sistemas de controle da rota que podem compensar, ao menos em parte, a menor síntese de alguns dos compostos intermediários. Portanto, quanto menor o número de reações que separam um determinado composto de interesse até o sítio de ação, maior a probabilidade de que as concentrações dos mesmos sejam reduzidas como resultado da aplicação do herbicida.

Assim, alterações na atividade da enzima EPSPs e de outras enzimas envolvidas na produção de aminoácidos aromáticos e compostos fenólicos podem alterar, de modo significativo, as concentrações de importantes compostos para as plantas, sendo eles: o AIA, os taninos, as antocianinas, flavonoides, isoflavonoides, lignina, ácido salicílico, entre outros. Tais compostos são os principais exemplos que podem estar associados à rota

do ácido chiquímico, evidenciando, assim, a importância desta rota em termos de crescimento e desenvolvimento vegetal (GOMES, 2011).

A aplicação de glyphosate, quando em baixas doses, pode ainda estimular o crescimento de plantas. Alguns autores demonstraram que a faixa de doses em que o glyphosate não atua em plantas é bastante estreita, podendo ser apenas 0 a 1,8 g e.a. ha⁻¹. Acima dessa dose há uma segunda faixa de doses em que podem ocorrer estímulos de crescimento (hormesis) e, uma terceira faixa (em geral acima de 7,2 a 36 g e.a. ha⁻¹), em que se é verificado os efeitos inibitórios sobre plantas (SCHANBENBERGER et al., 1999; WAGNER et al., 2003; CEDERGREEN et al., 2007; GODOY, 2007; CARBONARI et al., 2007a; CARBONARI et al., 2007b; VELINI et al., 2008).

Com relação ao metabolismo do glyphosate pelas plantas, pouco se sabe sobre as enzimas envolvidas na sua degradação a ácido aminometilfosfônico (AMPA) (REDDY et al., 2008). Suspeita-se que o mesmo possa ser metabolizado pelas plantas por duas rotas semelhantes presentes em microrganismos (FRANZ et al., 1997). Uma delas envolve a clivagem da ligação C-N para produzir AMPA e a outra é a quebra da ligação C-P pela enzima C-Pliase para gerar a sarcosina.

Apesar de ser consideravelmente menos ativo do que o glyphosate, o AMPA é fitotóxico a algumas espécies de plantas (FRANZ et al., 1997; HOAGLAND, 1980). Sua detecção em folhas, raízes e sementes de várias culturas, inclusive de soja transgênica, após a aplicação do glyphosate, sugere que a glyphosate oxidoreductase (GOX) ou um tipo de enzima semelhante, seja responsável por catalisar a conversão do herbicida a AMPA (REDDY et al., 2008).

4.2.2.3 Mecanismo de ação: rota do ácido chiquímico

O glyphosate, quando aplicado nas plantas, atua na rota metabólica do ácido chiquímico. Essa, por sua vez, produz compostos fundamentais para o desenvolvimento vegetal, constituindo uma parte do metabolismo somente de plantas e microorganismos, não sendo encontrada em animais (HERRMANN; WEAVER, 1999). Em plantas, acredita-se que tal rota está confinada nos plastídeos (HERRMANN, 1995; SCHMID; AMRHEIN, 1995; MUSTAFA; VERPOORTE, 2005; WEBER et al., 2005).

É a principal via metabólica comum de produção dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano. Tais aminoácidos não são somente utilizados

para síntese proteica e enzimática, mas também funcionam como precursores de um grande número de metabólitos secundários (pigmentos, flavonoides, auxinas, fitoalexinas, lignina e taninos) (HERRMANN, 1995). Além disso, rotas intermediárias do tronco principal da via do ácido chiquímico podem servir como substrato para outras vias metabólicas, incluindo a biossíntese de ácido quínico e produtos derivados, como o ácido clorogênico (HERRMANN; WEAVER, 1999). Estima-se que, sob condições normais de desenvolvimento, cerca de 20% de todo o fluxo de carbono nas plantas são processados pela rota do ácido chiquímico (BOUDET et al., 1985; HASLAM, 1993).

Tal rota consiste em sete passos metabólicos, começando com a condensação de dois intermediários do metabolismo de carboidratos: o fosfoenolpiruvato (PEP), da glicólise e eritrose 4-fosfato, da via pentose-fosfato, formando o 3-deoxi-d-arabino-heptulosonato-7-fosfato (DAHP), sendo essa reação catalisada pela homodimérica 3-deoxi-d-arabino-heptulosonato-7-fosfato sintase (DAHPS), que é ativada pelo triptofano e pelo Mn^{2+} (BUCHANAN et al., 2000).

A segunda reação da via do ácido chiquímico é a eliminação do fosfato pela DAHP, para gerar o 3-desidroquinato (DHQ), sendo catalisada pela DHQ sintase (DHQS). O próximo passo é a desidratação do DHQ, catalisada pela DHQ desidratase, a 3-desidrochiquimato (DHS). Logo após a desidratação ocorre a redução da DHS a chiquimato, catalisada pela chiquimato-desidrogenase (ou chiquimato $NADP^+$ oxidoreductase) (HERRMANN; WEAVER, 1999).

É interessante ressaltar que as enzimas que catalisam as reações do terceiro e quarto passo da rota, descritos acima, são bifuncionais e desempenham importante papel na regulação de metabólitos nos pontos de ramificação da rota para garantir a produção suficiente do composto desejado, e são encontradas no ponto de ramificação para a síntese de ácido quínico (DING et al., 2007). Os compostos desidroquinato (DHQ) e desidrochiquimato (DHS) podem ser direcionados para o metabolismo do ácido quínico (BENTLEY, 1990).

No quinto passo da rota ocorre a fosforilação do chiquimato a chiquimato-3-fosfato (S3P), catalisada pela enzima chiquimato quinase. A seguir, ocorre a entrada da segunda PEP, que é condensada com o S3P para formar o 5-enolpiruvilchiquimato 3-fosfato (EPSP) e fosfato inorgânico, sendo esta uma reação reversível catalisada pela EPSPs, uma enzima monomérica de peso molecular 48,0 (HERRMANN; WEAVER, 1999), único alvo molecular do herbicida glyphosate

(STEINRUCKEN; AMRHEIN, 1980). A última reação da rota é a eliminação do fosfato pela EPSP para formar o corismato, catalisada pela corismato sintase (BALASUBRAMANIAN et al., 1990; HAWKES et al., 1990).

O corismato, produto final da via do ácido chiquímico e primeiro ponto de divisão da rota, é o precursor dos três aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano) e outros compostos aromáticos do metabolismo primário. Cada um dos aminoácidos aromáticos dá origem a diversas famílias de compostos envolvidos na regulação do crescimento ou na defesa de plantas, destacando-se os taninos condensados, antocianinas, vitamina E, ácido indolacético (AIA), ácido salicílico, lignina, flavonas, isoflavonas, fenilpropanóides e cumarinas, fundamentais para o crescimento e desenvolvimento vegetal (VELINI et al., 2009).

Todos os intermediários do tronco principal da via do ácido chiquímico são potenciais pontos de ramificação, levando a outras vias metabólicas (BENTLEY, 1990), servindo como ponto de partida para a biossíntese de produtos secundários. O DHQ pode ser convertido a DHS ou ácido quínico, um precursor do ácido clorogênico, um produto da condensação de ácido quinico (intermediário inicial da via do ácido chiquímico) e ácido cafeico, intermediário final do metabolismo dos fenilpropanóides (HERRMANN; WEAVER, 1999).

4.2.2.4 Interação com o sítio de ação

O glyphosate é o único composto capaz de inibir a atividade da enzima EPSPs (5-enolpiruvilchiquimato 3-fosfato sintase), em doses ou concentrações que viabilizem seu uso comercial como herbicida (VELINI et al., 2009).

Em termos de características do sítio de ação, a enzima EPSPs caracteriza-se pelo alto nível de conservação em plantas, ou seja, pela baixa variabilidade na sequência de aminoácidos em seus grupos funcionais, proporcionando, assim, ao herbicida glyphosate, a capacidade de controlar praticamente todos os tipos de plantas, apresentando um amplo espectro de controle. De tal forma que, quando tratadas com glyphosate, todas as plantas exibem sintomas de intoxicação, sendo eles mais ou menos intensos. Essa é então a principal característica que faz do glyphosate um herbicida bastante útil quando se pretende o controle de uma comunidade diversificada de plantas daninhas, como nas aplicações de

dessecação prévias à semeadura ou plantio de culturas em plantio direto ou cultivo mínimo (VELINI et al., 2009).

A EPSPs é codificada no núcleo e desempenha sua função no cloroplasto, sendo importada a partir do citoplasma (STAUFFER et al., 2001). É responsável por catalisar a ligação dos compostos chiquimato-3-fosfato (S3P) e fosfoenolpiruvato (PEP), produzindo o enolpiruvilchiquimato-3-fosfato (EPSP) e fosfato inorgânico (PETERSON et al., 1996).

O glyphosate é um inibidor não competitivo com o substrato S3P e competitivo com a PEP, indicando que o mesmo se liga ao complexo EPSPs-S3P (MOUSDALE; COGGINS, 1991; VAUGHN; DUKE, 1991; FRANZ et al., 1997; DILL, 2005). Assim sendo, primeiro ocorre a ligação da enzima EPSPs ao S3P, com posterior ligação da PEP neste complexo (HESS, 1993). Esta sequência de etapas ocorre principalmente devido a afinidade do glyphosate com o complexo EPSPs-S3P que é 75 vezes maior do que a do PEP e a velocidade de dissociação do glyphosate do sítio de ação é 2000 vezes menor do que a do PEP (REAM et al., 1992). Porém, o glyphosate, por não ser um análogo do PEP, inibe apenas a EPSPs e não outras PEP-enzimas e a sua ligação e a do PEP à EPSPs não são idênticas. A ligação do glyphosate provavelmente ocorre no sítio de ligação do fosfato dessa enzima (FEDKE; DUKE, 2004).

A inibição da EPSPs além de interromper a produção de aminoácidos aromáticos e de seus precursores, ocasiona interferência na entrada de carbono na rota do chiquimato devido ao aumento da atividade da enzima 3-deoxi-D-arabio-heptulosonato-7-fosfato (DAHPS), responsável por catalisar a condensação de eritrose-4-fosfato com a PEP, considerada a enzima reguladora da rota (DEVINE et al., 1993).

O aumento da atividade da DAHPS deve-se aos baixos níveis de arogenato, que é inibidor alostérico da DAHP, e um composto posterior à EPSP na rota. Com a redução da inibição pelo arogenato, a DAHPS continua atuando, o que provoca altos níveis de ácido chiquímico nos vacúolos, já que a rota é interrompida pela inibição da EPSPs. Essa acumulação pela desregulação da rota representa um forte dreno de carbono no ciclo de Calvin, pelo desvio de eritrose-4-fosfato que seria empregado na regeneração de ribulose bifosfato. Esse é um importante efeito da inibição causada pelo glyphosate, reduzindo drasticamente a produção fotossintética (GEIGER et al., 1986; GEIGER et al., 1987; SERVIATES et al., 1987; SHIEH et al., 1991).

Assim, com a inibição da EPSPs ocorre a redução da biossíntese dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano), proteínas e compostos secundários (BENTLEY, 1990; FRANZ et al., 1997), desregulação do fluxo de carbono, e causa o acúmulo de ácido chiquímico e alguns ácidos hidroxibenzóicos em folhas e outros órgãos, tais como ácidos protocatecuico e gálico, que são formados a partir da DHS (LYNDON; DUKE, 1988; BECERRIL et al., 1989; HERNANDEZ et al., 1999).

4.2.2.5 Paralização do crescimento ou morte

Os eventos pós-inibição da EPSPs pelo glyphosate, que levam as plantas à morte, não estão claramente estabelecidos. Como já foi mencionado, sua ação resulta na inibição da rota do ácido chiquímico, mas não está correto dizer que o efeito decorre apenas do bloqueio da síntese dos aminoácidos aromáticos, pois a suplementação com estes três aminoácidos não é suficiente para reverter os efeitos desse herbicida (VELINI et al., 2009).

A morte das plantas deve ser associada a três efeitos: falha na produção de um vasto conjunto de compostos que derivam da rota; desregulação do fluxo de carbono (ou a interferência na alocação do carbono) e redução da síntese proteica em função da redução das concentrações dos aminoácidos aromáticos (VELINI et al., 2009).

Os sintomas são desenvolvidos lentamente, iniciando com a inibição do crescimento, com posterior amarelecimento, clorose, amarronzamento com posterior necrose e morte da planta.

4.3 Interações entre herbicidas

O uso de mistura de produtos fitossanitários é uma prática comum e amplamente utilizada em diversos países do mundo. No Brasil, tal técnica é tema de grande discussão, principalmente quanto à regulamentação por órgãos oficiais e responsabilidade daqueles que a praticam.

A mistura em tanque é definida como a associação de dois ou mais produtos fitossanitários (ingredientes ativos, insumos agrícolas, micronutrientes, etc) em um mesmo tanque de aplicação. Tal uso proporciona muitas vantagens, uma vez que, além de diminuir custos de produção (estando esse relacionado à redução do número de entradas na

área, redução de combustível e do volume de água), há grande economia de trabalho e tempo (incluindo menor tempo de exposição do trabalhador rural ao agrotóxico), permitindo, assim, a otimização das operações na lavoura e, conseqüentemente, a redução de problemas relacionados à compactação do solo (GUIMARÃES, 2014; FIGUEIREDO, 2015).

Outro importante aspecto a ser considerado é o incremento no espectro e no aumento do tempo de controle das pragas incidentes nas culturas. Além de proporcionar menores chances de seleção de biótipos resistentes, selecionados por aplicações sucessivas de uma única molécula (HATZIO; PENNER, 1985).

No entanto, apesar de todas as vantagens, deve-se atentar e entender que em algumas situações tais misturas podem causar efeitos indesejados. Visto que o comportamento de tais interações pode se manifestar de maneira antagônica, quando um produto interfere negativamente na eficiência do outro (ou quando a ação da mistura é inferior à soma das qualidades individuais de cada formulação); sinérgica, quando um produto aumenta a eficiência do outro por meio da mistura (ou quando a ação da mistura é superior à soma das qualidades individuais de cada formulação); e aditiva, quando a eficiência do produto é similar ou igual à aplicação de ambos individualmente (ou quando a ação de produtos é a soma das qualidades individuais de cada formulação) (IKEDA, 2013; FIGUEIREDO, 2015).

De acordo com Figueiredo (2015), provar a existência de interações por meio de uma hipótese nula, quando apenas um dos componentes da mistura afeta o desenvolvimento da planta, é mais simples do que estudar moléculas em que mais de um componente da mistura é ativo, pois um elemento pode aumentar e, ao mesmo tempo, diminuir o efeito de outro. Nesse sentido, o sinergismo e o antagonismo podem ocorrer simultaneamente, sendo uma condição difícil de detectar ou medir experimentalmente, uma vez que a hipótese nula se torna complexa de definir. Assim, para a definição do modelo a ser utilizado, é necessário o conhecimento dos termos inerentes ao efeito dos componentes da mistura nas plantas, de seu comportamento fisiológico e de seus mecanismos bioquímicos, relacionando-os com as metodologias de avaliação (teor externo, teor interno, teor total, peso, porcentagem de controle).

O sinergismo da atividade de herbicidas quando misturado com outros agroquímicos ocorre quando há aumento da sua penetração, absorção e translocação. Já o antagonismo pode ser caracterizado em quatro categorias: bioquímico, em que a presença de um composto químico tem capacidade de diminuir a quantidade de herbicida

que chega ao sítio de ação alvo, podendo ocorrer pela redução da penetração ou do transporte, pelo aumento da inativação metabólica ou sequestro, quando o herbicida é fisicamente removido de seu sítio de ação; competitivo, quando o agente agonista se liga ao sítio ativo e impede a ligação do herbicida; fisiológico, que ocorre quando os modos de ação entre os herbicidas aplicados se contrapõem, podendo ocorrer o aumento da ação de um herbicida mais ativo, anulando a ação de outro menos ativo; e, por último, antagonismo químico, que ocorre quando o composto é colocado em mistura reagindo quimicamente com o herbicida ou alterando as propriedades físico-químicas da calda de pulverização, formando compostos menos ativos ou inativos (HATZIOS; PENNER, 1985; GREEN, 1989).

Existem propostas atuais para que a mistura deixe de ser um produto registrável, passando a ser apenas uma prática agrícola de faculdade do agricultor. Em 2011, um parecer publicado pela Associação Brasileira dos Defensivos Genéricos (AENDA, 2011) aponta a necessidade da criação de projetos de lei para ajustar a utilização de misturas de tanque no Brasil, permitindo assim que profissionais competentes deem instruções não só contidas nos rótulos e bulas dos produtos aplicados, mas também baseadas em pesquisas geradas pela comunidade científica ou em seu próprio conhecimento, dando liberdade para os profissionais, exercerem, em plenitude, suas funções e poderes.

Nesse contexto, as misturas formuladas de herbicidas ganham destaque, pois atendem todas as vantagens descritas acima, com o adicional de serem regulamentadas. Assim, alguns exemplos de misturas registradas contendo os herbicidas 2,4-D e glyphosate são as seguintes: 2,4-D + aminopiralde, 2,4-D + picloram e glyphosate + imazethapyr (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

No Brasil, a mistura dos herbicidas 2,4-D e glyphosate, apesar de não registrada, é comumente realizada, visando aumentar a eficiência de controle das plantas daninhas que são tolerantes ou resistentes a um destes mecanismos de ação. Diversos trabalhos (FLINT; BARRETT, 1989; NALEWAJA; MATYSIAK, 1992; WEHTJE; WALKER, 1997; SANTOS et al., 2002; COSTA, 2006; da COSTA et al., 2011; TAKANO et al., 2013; COSTA et al., 2014) foram desenvolvidos com o objetivo de verificar a eficácia da combinação destes herbicidas.

A mistura formulada desses dois ingredientes ativos foi desenvolvida e regulamentada pela empresa Dow Agrosiences por meio do herbicida EnlistDuo™ Colex-D™, que combina a performance da colina de 2,4-D com a tecnologia anti-deriva Colex-D em mistura com o herbicida glyphosate (sal dimetilamina).

4.4 Características gerais da *Conyza* spp.

O gênero *Conyza* pertence à classe botânica das Magnoliopsidas e à família Asteraceae (MASS; WESTRA, 1998; THEBAUD; ABBOTT, 1995). Dentre as 50 espécies pertencentes ao gênero (KISSMANN; GROTH, 1999), destacam-se as *Conyza canadensis* (L.) Cronq., *Conyza bonariensis* (L.) Cronq., e *Conyza sumatrensis* (Retz.) E. Walker (VARGAS et al., 2014), conhecidas popularmente como “buva”, importantes invasoras de diversos tipos de cultivos.

Esse gênero apresenta plantas com alto potencial competitivo e dispersivo. Tais espécies possuem reprodução autógama (CRUDEN, 1976) e, dependendo das condições ambientais, podem apresentar ciclo anual ou bianual (REGEHR; BAZZAZ, 1979), sendo capazes de produzir cerca de 200.000 sementes viáveis por planta (BHOWMIK; BEKECH, 1993), que são disseminadas, principalmente, pelo vento. Presentes em muitas áreas de cultivo, são caracterizadas por sua boa adaptabilidade a diversos tipos de ambientes, tais como áreas abandonadas, pastagens, culturas anuais e perenes, além de possuírem boa adaptação aos sistemas conservacionistas do solo, como o plantio direto, o cultivo mínimo e áreas de manejo integrado de produção (BHOWMIN; BEKECH, 1993).

As plantas desse gênero possuem alto grau de diversidade genética e têm a capacidade comprovada de desenvolver resistência a herbicidas com um amplo conjunto de mecanismos de ação (HEAP, 2014). Assim, somando esse fato às características já mencionadas, tais como a autopolinização e a alta capacidade de dispersão e de adaptabilidade, é possível considerar que a buva é uma planta daninha que possui facilidade de sobreviver e tolerar diversas alterações do meio ambiente.

Em termos de resistência, algumas populações de *Conyza* spp. já desenvolveram resistência múltipla a herbicidas com diferentes mecanismos de ação. Em 1980, pesquisadores japoneses relataram o primeiro caso de resistência de *C. canadensis* a herbicida quando detectaram um biótipo resistente ao paraquat. No ano de 1987 um biótipo de *C. bonariensis* foi documentado como resistente aos herbicidas inibidores do fluxo de elétrons no fotossistema II. (HEAP, 2005). Na Hungria foram encontradas populações resistentes simultaneamente aos herbicidas paraquat e atrazine (LEHOCZKI et al., 1984). Em 2001 ocorreu o primeiro relato de biótipos resistente ao herbicida glyphosate, nos Estados Unidos (VAN GESSEL, 2001). Em Israel e nos EUA foram identificadas

populações resistentes aos compostos atrazine e chlorsulfuron, sendo esse um inibidor da enzima ALS (HEAP, 2005). No Brasil, a resistência ao glyphosate já foi comprovada em biótipos de *C. bonariensis* e *C. canadensis* no Rio Grande do Sul (VARGAS et al, 2007; LAMEGO; VIDAL, 2008), e de *C. sumatrensis*, no Paraná (SANTOS, 2012).

Atualmente, as espécies do gênero *Conyza* encontram-se disseminadas em praticamente todas as regiões produtoras do Brasil, com maior ocorrência nos cultivos de grãos das regiões Sul e Sudeste, com alguns focos na região Centro-Oeste do país (DAN et al., 2013). A maior ocorrência é observada em áreas onde o distúrbio do solo é limitado (sistemas conservacionistas) e quando o controle de plantas daninhas é realizado basicamente com o herbicida glyphosate, como nas lavouras de soja e áreas de produção de frutíferas perenes (VIDAL et al., 2007; YAMAMUTI; BARROSO, 2010 apud GOMES, 2014).

Segundo Yamauti et al. (2010), o controle de *Conyza sumatrensis* não é satisfatório (54,8%) mesmo em aplicações sequenciais de glyphosate à 720 g e.a. ha⁻¹. As falhas no controle dessa e de outras espécies com o uso do glyphosate têm levado agricultores a utilizar outros herbicidas, mesmo em lavouras com a tecnologia Roundup Ready® (RR). Dentre os herbicidas mais utilizados em associação com o glyphosate está o 2,4-D, principalmente nas aplicações de dessecação em pré-plantio (TAKANO et al., 2013).

Com relação aos níveis de resistência, de acordo com Vangessel, (2001), a espécie *C. canadensis* tem apresentado altos níveis de resistência ao glyphosate, exigindo a aplicação de doses que correspondem a 4 vezes a de bula ou de 8 a 13 vezes maiores do que as doses que controlam os biótipos sensíveis (MUELLER et al., 2003).

Assim, os fatores que tem contribuído para o aumento na ocorrência de *Conyza* spp. nos sistemas agrícolas brasileiros, além da particular capacidade da espécie em dispersar sementes e em se adaptar aos diferentes ambientes, destaca-se a não adoção de rotação de culturas, as aplicações contínuas e frequentes de herbicidas com o mesmo mecanismo de ação e o baixo nível de conhecimento e identificação das espécies (LAMEGO; VIDAL, 2008).

5 MATERIAL E MÉTODOS

Visando verificar os efeitos de formulações e de intervalos sem chuva nos processos de deposição, absorção e translocação e na eficácia de controle em plantas de *Conyza canadensis* três experimentos distintos foram conduzidos. Todos foram realizados em casa-de-vegetação, no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), pertencente ao Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal da Faculdade de Ciências Agrônomicas da UNESP, campus de Botucatu/SP, durante os meses de junho a setembro de 2015.

Para tal, sementes de *Conyza canadensis*, provenientes da região de Engenheiro Coelho/SP, foram semeadas em bandejas plásticas, no dia 27/06/2015, sendo as plântulas transplantadas, 21 dias após a semeadura (DAS), para vasos plásticos de capacidade para 250 mL contendo substrato Carolina Soil® (material orgânico de origem vegetal e vermiculita expandida), em número variável, em função de cada experimento.

Em todos os experimentos, o delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), utilizando-se seis formulações e/ou misturas herbicidas, apresentadas na Tabela 1, sendo levada em consideração a recomendação agrônômica do herbicida EnlistDuo™, de 4 L p.c ha⁻¹ (195g e 205g e.a L⁻¹ de 2,4-D e glyphosate, respectivamente), para o ajuste das doses dos demais produtos, garantindo a equivalência em todos os tratamentos.

Para o herbicida 2,4-D foram utilizadas as formulações colina (Enlist™) e dimetilamina (DMA 806 BR), enquanto para o herbicida glyphosate foi a de sal de dimetilamina (Glizmax®Prime).

A aplicação dos tratamentos foi realizada com um pulverizador estacionário, pertencente ao NUPAM, equipado com uma barra de pulverização com 2,0 metros de largura, que se desloca por uma área útil de 6,0 m² no sentido do seu comprimento. A mesma foi equipada por quatro pontas de pulverização XR 11002 VS, espaçadas em 0,5 m entre si e posicionadas a 0,5 m de altura em relação às superfícies das plantas. O sistema foi operado com a velocidade de deslocamento de 3,6 km h⁻¹, o que correspondeu a 45,0 Hertz no modulador de frequência, com consumo de calda correspondente ao volume de 200 L ha⁻¹. O equipamento foi operado com pressão constante de 1,5 bar, pressurizado por ar comprimido (Figura 1).

Tabela 1. Nomes comerciais, ingredientes ativo e doses aplicadas nos experimentos.

Tratamento	Nome comercial	Ingrediente Ativo	Dose (g e.a. ha ⁻¹)
1	Enlist™	2,4-D	780
2	EnlistDuo™	2,4-D + glyphosate	780 + 820
3	DMA 806 BR	2,4-D	780
4	Glizmax®Prime	Glyphosate	820
5	DMA 806 BR + Glizmax®Prime	2,4-D + glyphosate	780 + 820
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	2,4-D + glyphosate	780 + 820

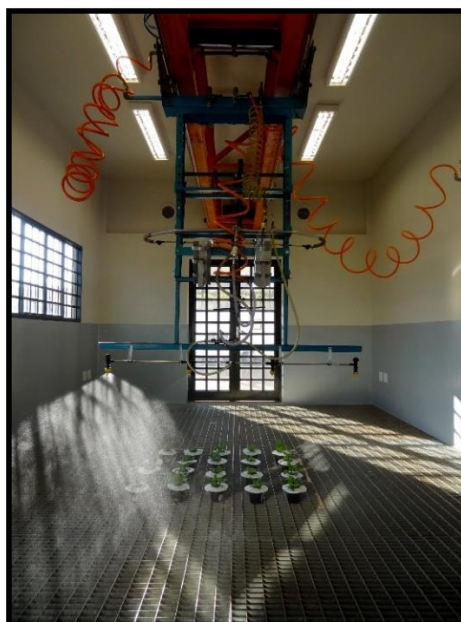


Figura 1. Pulverizador estacionário utilizado para a aplicação dos tratamentos herbicidas.

5.1 Experimento de absorção

A quantificação dos teores dos herbicidas externos e internos às plantas, presentes, respectivamente, em lâminas de água e em tecidos vegetais, foi realizada utilizando-se um sistema de lavagem, desenvolvido no NUPAM, que corresponde à lavagem de todas as plantas que receberam aplicação, com volumes pré-definidos de água.

Para esse experimento, realizou-se a semeadura de *Conyza canadensis*, conforme descrito anteriormente, e transplantou-se 3 plântulas por vaso. Após o transplântio, para que fosse possível a realização da lavagem de todas as plantas do vaso, cada um deles foi coberto com um tecido perfurado, do tipo “filó”, cortado de forma quadrada (15x15 cm²). A fim de fixá-lo e deixá-lo em contato total com o substrato, uma tampa perfurada foi encaixada no vaso (Figura 2).



Figura 2. Detalhes dos vasos cobertos com tecido tipo “filó” e do transplântio das plântulas de *Conyza canadensis*.

Aos 26 dias após o transplântio (DAT), os 120 vasos que se encontravam mais uniformes (semelhantes em relação à altura e à largura das folhas) foram selecionados para a realização do estudo de absorção, em esquema fatorial, com 6 herbicidas, 4 intervalos de lavagem e 5 repetições.

Antes da aplicação dos tratamentos, todos os vasos foram protegidos com papel filtro, cortado de forma circular, de modo a impedir que houvesse deposição dos herbicidas aplicados nas bordas do vaso, evitando, assim, a contaminação durante o processo de lavagem (Figura 3). Logo após a aplicação dos herbicidas, realizada em espaços de 20 minutos, os protetores de papel filtro foram retirados.



Figura 3. Detalhes do estágio de desenvolvimento e do protetor colocado nos vasos de *Conyza canadensis* no momento da aplicação dos tratamentos herbicidas.

As lavagens foram realizadas nos intervalos de 2, 4, 6 e 24 horas após a aplicação dos herbicidas. Para a realização de tal procedimento, os vasos foram apoiados em garrafas plásticas “PET”, contendo 1 L de água, e colocados em um agitador durante um minuto (Figura 4).

Logo após as lavagens, todos os vasos voltaram e permaneceram em casa-de-vegetação durante toda a condução do experimento.



Figura 4. Procedimento de lavagem de todo o vaso das plantas de *Conyza canadensis* utilizando-se o agitador.

Logo após esse procedimento, para a quantificação dos teores dos compostos externos às folhas, alíquotas de 15 mL do volume de água de lavagem de cada vaso e de cada intervalo foram armazenadas em tubos “falcon” e congeladas. Para quantificação dos teores internos, ou dos teores que permaneceram nas folhas, aguardou-se a secagem das plantas, para posterior coleta, pesagem e armazenamento em freezer.

Convencionou-se como teor interno aquele presente nas folhas após a lavagem. Contudo, não houve a determinação isolada dos teores de glyphosate e 2,4-D presentes em diferentes tecidos e regiões das folhas.

5.2 Experimento de deposição e translocação

Os estudos referentes ao experimento de deposição e translocação são complementares e foram realizados simultaneamente. O estudo de deposição teve como objetivo quantificar, a partir do total aplicado, quanto foi depositado no ápice e na base de cada planta de *Conyza canadensis*. Já o estudo de translocação foi realizado para quantificar o quanto do produto depositado foi translocado para cada região da planta, analisando-se novamente o ápice e a base, tendo como comparação o estudo de deposição.

Para ambos os experimentos, transplantou-se apenas uma plântula de *C. canadensis* por vaso plástico. Aos 40 DAT, foram selecionados 72 vasos mais homogêneos (aqueles que apresentavam altura e largura de folhas semelhantes) para o estudo de deposição e 144 vasos para o de translocação.

No estudo de deposição, realizado em esquema fatorial, com 6 herbicidas, 2 regiões das plantas e 6 repetições, aplicou-se os produtos, aguardou-se a completa secagem das plantas e realizou-se a separação das regiões de cada uma das plantas (em ápice e base), sendo todas pesadas individualmente, identificadas e armazenadas, para posterior quantificação dos teores dos compostos depositados.

O estudo de translocação, também implantado em esquema fatorial, com 6 herbicidas, 2 regiões das plantas e 6 repetições (totalizando 72 vasos), foi realizado para análise em 2 e 4 dias após a aplicação (DAA), sendo no total, analisados 144 vasos.

Para tal, dois conjuntos de vasos foram separados. No primeiro conjunto, as folhas do ápice das plantas de *C. canadensis* de cada vaso foram protegidas com sacos plásticos, de modo que apenas as folhas da base recebessem o produto aplicado; já no

segundo conjunto, as folhas da base foram protegidas, de modo que apenas as folhas do ápice recebessem o produto (Figura 5).

A quantidade de folhas do ápice e da base que foram protegidas foi variável, em função de cada planta. Porém todas elas foram coletadas e pesadas, possibilitando, assim, a quantificação dos herbicidas por unidade de biomassa. Considerou-se como folhas do ápice aquelas mais novas ou recentemente emergidas e, as da base, as mais velhas.



Figura 5. Detalhes das folhas do ápice e da base protegidas com sacos plásticos para que as mesmas não recebessem diretamente a aplicação dos herbicidas.

Após a aplicação, os sacos plásticos foram retirados e todos os vasos voltaram para a casa-de-vegetação e ali permaneceram durante toda a condução do experimento. As coletas das folhas que foram protegidas no momento da aplicação foram realizadas aos 2 e 4 dias após a aplicação (DAA), sendo o material vegetal pesado e congelado para posterior quantificação dos teores dos herbicidas em estudo.

5.3 Experimento de eficácia

No estudo de eficácia dos produtos testados, foram transplantadas três plântulas de *Conyza canadensis* por vaso plástico, sendo que aos 40 DAT os 128 vasos mais homogêneos foram selecionados. Esse experimento também foi realizado em esquema fatorial, com 6 herbicidas, 4 intervalos de simulação de chuva e 1 intervalo sem chuva e 4 repetições. Foram mantidos 4 vasos testemunhas sem aplicação e sem simulação de chuva e 4 vasos testemunhas sem aplicação e com simulação de chuva. A simulação de chuva nos 4

vasos testemunhas foi realizada no intervalo de 4 horas após a aplicação, juntamente com os demais vasos do experimento.

Para tal, realizou-se a simulação de 20 mm de chuva às 2, 4, 6 e 24 horas após pulverização dos herbicidas, sendo deixado um conjunto de vasos sem chuva. A chuva foi simulada utilizando-se o mesmo equipamento de pulverização, porém com uma segunda barra, constituída por oito pontas de pulverização TK-SS-20, espaçadas em 0,5 cm, mantida a 1,4 m de altura do alvo e operada para produção de lâmina correspondente a 2,5 mm por passagem, sendo necessárias oito passagens para alcançar o volume desejado (Figura 6).

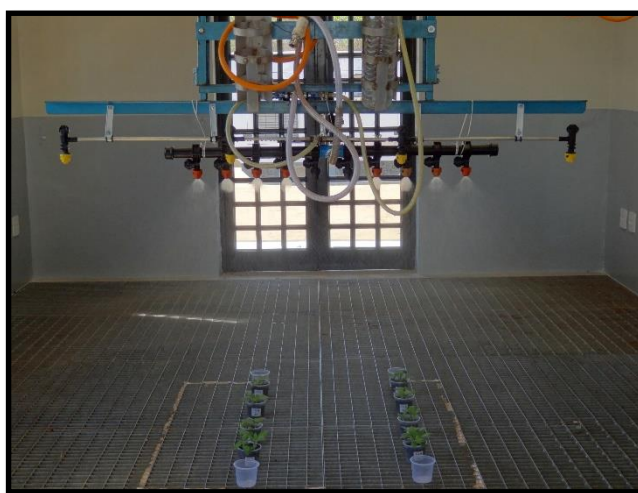


Figura 6. Simulação de 20 mm de chuva com a utilização do pulverizador estacionário constituído por oito pontas de pulverização TK-SS-20.

Logo após a realização das simulações de chuva, os vasos foram mantidos em casa de vegetação, sendo realizadas avaliações de fitointoxicação aos 7, 14, 21 e 28 DAA. Para tais avaliações adotou-se a escala de fitointoxicação, pela qual foram atribuídas notas visuais variando de 0 a 100, na qual “0” está relacionada à ausência total de injúrias e “100” ao controle total, ou morte das plantas (SBCPD, 1995), semanalmente, até o momento em que houve estabilização dos sintomas.

Aos 28DAA o experimento foi encerrado, sendo determinada a biomassa seca dos vasos. Para tal procedimento, a parte aérea das plantas de cada vaso foram coletadas e acondicionadas em sacos de papel. Em seguida, foram levadas à estufa de circulação forçada de ar mantida a $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$, até atingir massa constante, sendo posteriormente pesadas em balança analítica de precisão (0,0001 g).

5.4 Procedimentos de quantificação dos herbicidas nas amostras de água e plantas

Nos experimentos referentes à absorção, deposição e translocação, análises do tecido foliar foram realizadas para a quantificação, em cromatografia, dos teores internos dos compostos glyphosate e 2,4-D. No estudo de absorção, lâminas de água foram coletadas, para quantificação do teor externo desses mesmos compostos.

Nos estudos em que foram analisados os teores internos, após o armazenamento das plantas, as mesmas foram maceradas em almofariz com nitrogênio líquido. Logo após, pesou-se, em balança Shimadzu (AY220) com 0,0001 g de precisão, 0,2 g do material moído, que foram acondicionados em tubos “falcon” com 15 mL de capacidade (Figura 7).

Para a extração dos compostos, foi adicionado, em cada falcon, 10 mL de água (pH 2,5), acidificada com ácido acético. Posteriormente, tais amostras permaneceram em banho de ultrassom por 30 minutos, à temperatura inicial de 50°C. Após a realização do método da extração, todas as amostras foram submetidas à centrifugação a 4000 rpm, durante 10 minutos, a 20°C (centrífuga Rotanta 460R). O sobrenadante foi coletado e filtrado em filtro Millex HV (Millipore) 0,45 µm, com membrana durapore 13 mm, e acondicionados em vial âmbar 9 mm (Flow Supply), com 2 mL de capacidade, para posterior quantificação por LC-MS/MS (Figura 7).

Para as análises dos teores externos, as alíquotas da água de lavagem que foram armazenadas, foram filtradas em filtro Millex HV (Millipore) 0,45 µm, com membrana durapore 13 mm, e acondicionados em vial âmbar 9 mm (Flow Supply), com 2 mL de capacidade, para posterior quantificação por LC-MS/MS.

Para a realização das análises de cromatografia foi utilizado um sistema LC-MS/MS, composto por um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC), Shimadzu, modelo Proeminence UFLC; equipado com duas bombas LC-20AD, auto-injetor SIL-20AC, degazeificador DGU-20A5, sistema controlador CBM-20A (permite a operação totalmente automatizada) e forno CTO-20AC (para controle da temperatura da coluna). Acoplado ao HPLC têm-se o espectrômetro de massas 3200 Q TRAP (Applied Biosystems) que operou no modo MRM permitindo a quantificação seletiva dos compostos.

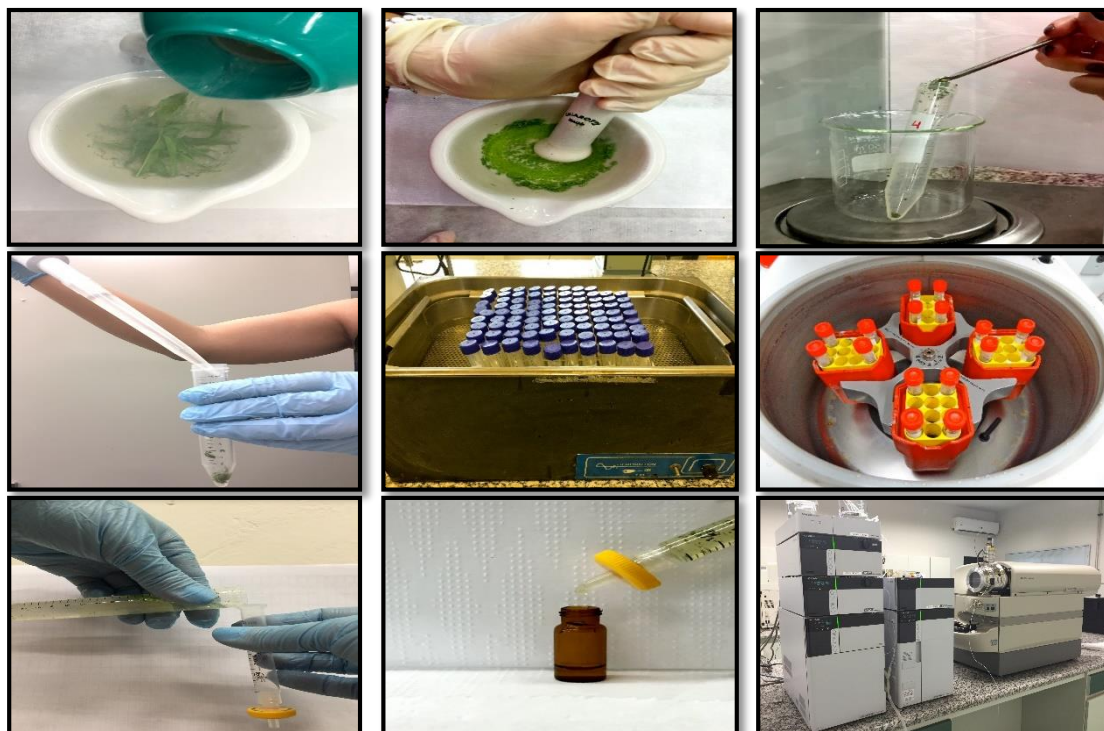


Figura 7. Etapas referentes ao procedimento de extração dos herbicidas 2,4-D e glyphosate das amostras de *Conyza canadensis*.

5.5 Análises estatísticas

Os dados obtidos nas análises de cromatografia dos experimentos de absorção, deposição e translocação foram transformados em $\mu\text{g g massa seca}^{-1}$, e submetidos a análises de variâncias pelo teste F, sendo as médias testadas pelo teste T, ambos ao nível de 5% de probabilidade.

Considerando a possível resistência das plantas de *Conyza canadensis* utilizadas nos estudos, ao glyphosate, optou-se por realizar análises distintas para os dois herbicidas. Assim, para dados referentes aos teores de absorção, deposição e translocação do herbicida 2,4-D, foram analisados os produtos que o continham, isolado ou em mistura (EnlistTM; EnlistDuoTM; DMA 806 BR; DMA 806 BR + Glizmax[®]Prime; e EnlistTM + Glizmax[®]Prime), da mesma forma para o herbicida glyphosate (EnlistDuoTM; Glizmax[®]Prime; DMA 806 BR + Glizmax[®]Prime; e EnlistTM + Glizmax[®]Prime).

Os dados das análises de fitotintoxicação (%) e de biomassa seca (g) foram submetidos à análise de variância, pelo teste F, sendo as médias testadas pelo teste T, ambos ao nível de 5% de probabilidade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Experimento de Absorção

6.1.1 Resultados do experimento de absorção do herbicida 2,4-D

Considerando-se os teores internos de 2,4-D, verificou-se diferenças significativas entre os efeitos dos produtos aplicados e dos intervalos de avaliação, havendo interação entre eles (Tabela 2).

Comparando-se as médias dos produtos ao longo dos intervalos, observou-se que o EnlistDuo™ e o Enlist™ + Glizmax®Prime não diferiram significativamente quanto aos valores internos nas avaliações de 2, 4 e 6h, havendo superioridade para os valores encontrados no tratamento com EnlistDuo™, e ambos superiores aos demais produtos. O intervalo de 24h após a aplicação (haa) foi o único em que o EnlistDuo™ foi superado pelo Enlist™ + Glizmax®Prime. Assim, os produtos que proporcionaram os maiores teores internos de 2,4-D foram aqueles que correspondem às combinações da formulação 2,4-D sal de colina e de glyphosate sal dimetilamina, sendo o primeiro a mistura formulada e o segundo a mistura em tanque.

Tabela 2. Teores internos e externos do herbicida 2,4-D em folhas de *Conyza canadensis* em função dos produtos aplicados e dos intervalos avaliados.

Tratamento	Produto	Dose (L ha ⁻¹)	Intervalos (h)	Médias dos teores (µg g MS ⁻¹)	
				Interno	Externo
1	Enlist™	1,71	2	38,78	1065
2	EnlistDuo™	4,00	2	141,2	838,0
3	DMA	1,16	2	55,90	1076
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	2	87,36	852,7
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	2	117,6	1123
1	Enlist™	1,71	4	66,55	875,7
2	EnlistDuo™	4,00	4	132,0	730,6
3	DMA	1,16	4	55,45	738,9
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	4	50,78	899,4
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	4	108,4	786,2
1	Enlist™	1,71	6	135,9	798,9
2	EnlistDuo™	4,00	6	230,5	513,7
3	DMA	1,16	6	99,20	962,8
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	6	129,5	874,8
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	6	222,7	818,1
1	Enlist™	1,71	24	111,7	537,0
2	EnlistDuo™	4,00	24	236,3	318,5
3	DMA	1,16	24	134,1	592,2
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	24	168,5	509,6
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	24	335,6	348,8
Médias gerais para produtos:					
	Enlist™	1,71		88,23 d	819,2 b
	EnlistDuo™	4,00		185,0 b	600,2 d
	DMA	1,16		86,15 d	842,4 a
	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71		109,0 c	784,1 c
	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71		196,1 a	769,0 c
Médias gerais para intervalos:					
			2	88,15 c	991,0 a
			4	82,63 d	806,2 b
			6	163,6 b	793,7 b
			24	197,2 a	461,2 c
Resultados da análise de variância					
Valores de F para Produtos (P)				21,57*	5,497*
Valores de F para Intervalos (I)				30,16*	36,66*
Valores de F para a interação P x I				2,088*	1,552 ^{NS}
Coeficiente de Variação (%)				38,77	23,86
DMS para Produtos				5,127	18,12
DMS para Intervalos				4,101	14,49
DMS para Tratamentos				45,86	162,5

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo.

Em se tratando de plantas daninhas, o teor interno é o que se correlaciona diretamente com o controle. Porém, é possível admitir que tais teores quantificados podem não corresponder ao que efetivamente foi absorvido pela planta, visto que mesmo em 2h após a aplicação, período considerado curto, o herbicida já pode ter se movimentado para partes das plantas não analisadas nesse estudo, como o sistema radicular.

No entanto, para melhor compreensão da dinâmica de absorção de herbicidas, o teor externo é um importante fator a ser considerado. Admitindo-se que qualquer produto que se deposita e permanece no exterior das folhas não é absorvido, maiores teores externos podem indicar menor absorção pelas folhas. Analisando-se os teores externos do herbicida 2,4-D, observou-se diferenças significativas entre as médias dos produtos aplicados e dos intervalos avaliados, não havendo efeito de interação entre os mesmos.

O produto que apresentou as menores médias de teores externos foi o EnlistDuo™, sendo o que mais foi absorvido pelas plantas de *C. canadensis*. Analisando-se as médias de produtos, é possível observar que os menores teores internos e os maiores teores externos foram observados nos tratamentos em que o 2,4-D foi aplicado isoladamente, sendo ele na formulação colina ou dimetilamina. Tais dados indicam, de modo consistente, que independente das formulações utilizadas, a mistura com o glyphosate mostrou-se mais eficiente, elevando os teores internos de 2,4-D, possivelmente pelo aumento na absorção desse herbicida. Destaca-se que o aumento de absorção pode ter sido promovido pelo ingrediente ativo glyphosate ou pelos componentes de suas formulações. No caso específico do produto Enlist™ a adição do glyphosate na formulação EnlistDuo™ ou a mistura com o Glizmax®Prime promoveu aumentos de 109% e 122%, respectivamente, nos teores internos médios de 2,4-D. Aumento menos pronunciado foi observado para a formulação convencional de 2,4-D (DMA).

Com relação aos intervalos estudados, observou-se a tendência de decréscimo dos teores externos e aumento dos teores internos de 2,4-D, indicando que o processo de absorção desse herbicida em plantas de *C. canadensis* foi contínuo no período avaliado, continuando a ocorrer mesmo no intervalo de 6 às 24h após aplicação.

Deve ser destacado que os valores dos teores externos, além de terem sido decrescentes ao longo dos intervalos, também foram superiores aos valores dos teores internos, indicando, assim, que houve movimento do produto para fora das áreas analisadas.

Ou ainda, pode-se dizer que não houve penetração do produto ou que o mesmo possa ter sido degradado.

O aumento de absorção do 2,4-D pelo glyphosate e a continuidade de absorção do 2,4-D até 24 horas após a aplicação são fatos novos e bastante relevantes e há algumas hipóteses para explicá-los. De acordo com Schonherr (2002), o incremento da absorção das formulações de 2,4-D e glyphosate, quando aplicados em conjunto, ocorre, possivelmente, devido ao aumento da concentração da gota aplicada.

Schonherr (2006) descreve que o movimento de soluções aquosas nos poros hidrofílicos é por difusão, ou seja, o caminhamento das moléculas ocorre de áreas mais concentradas (gota de aplicação) para áreas de baixas concentrações (apoplasto foliar). Assim, para a ocorrência da absorção é necessário que haja a manutenção de um gradiente químico na interface do apoplasto e do simplasto, de modo que o herbicida “caminhe” sempre seguindo esse gradiente, partindo da região da cutícula, onde a gota foi depositada e a para o interior dos tecidos vegetais. Se houver algum impedimento de ordem física ou química para a entrada de íons no interior do poro, do apoplasto ou da célula, o poro pode saturar-se, fazendo com que o gradiente entre em equilíbrio, e o herbicida não seja mais absorvido. Assim, quanto maior a concentração do herbicida, maior é a ocorrência e a manutenção do gradiente químico e, conseqüentemente, melhor a absorção do herbicida.

Com relação às formulações estudadas, a maior absorção do 2,4-D colina deve-se, provavelmente, às diferenças existentes entre as duas formulações, principalmente aquelas relacionadas à capacidade das mesmas em permanecerem no estado aquoso. Essa propriedade é dada pela constante de Henry, que avalia, a partir da pressão de vapor de determinada substância, a quantidade de gás que permanece dissolvida no meio aquoso, de forma que quanto menor o valor obtido pela constante, maior será a capacidade da retenção de gases no interior da solução. A constante de Henry para o 2,4-D dimetilamina é de $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ Atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ e do colina é de $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ Atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$, dessa maneira, a evaporação do 2,4-D dimetilamina para a atmosfera, é bem maior do que o colina. Esse, por sua vez, permite que as gotas de aplicação contendo o herbicida permaneçam na superfície das folhas por mais tempo, o que conseqüentemente aumenta a absorção. Outros compostos orgânicos existentes nas formulações também podem exercer influência sobre a absorção. Esses, ao serem sorvidos nas ceras da cutícula, diminuem sua viscosidade e aumentam a mobilidade do herbicida remanescente na cutícula (FIGUEIREDO, 2015).

6.1.2 Resultados do experimento de absorção do herbicida glyphosate

Para contextualizar os resultados desse estudo, é importante ressaltar que o intervalo de 0 a 6 horas ocorreu em período com luz, ao passo que o intervalo de 6 a 24 horas teve a sua maior extensão sem luz. Esse fato é relevante considerando que a análise conjunta dos teores internos e externos médios evidenciou uma redução expressiva dos teores externos acompanhada a uma grande elevação dos teores internos de glyphosate (Tabela 3).

Contudo, em termos médios, para todos os tratamentos, é possível observar que foram pouco intensos os aumentos nos teores médios internos de glyphosate no intervalo de 2 a 6 horas. Esse comportamento pode resultar de uma rápida absorção inicial do glyphosate nas primeiras duas horas após a aplicação, uniformizando os resultados obtidos para os intervalos até 6 horas. Uma hipótese complementar é a de que parte do glyphosate absorvido, principalmente nas primeiras horas, foi rapidamente translocado para partes não analisadas das plantas, como o sistema radicular. O aumento dos teores internos na avaliação de 24 horas pode indicar a continuidade da absorção associada a uma redução na intensidade do processo de translocação durante o período noturno. Infelizmente, a avaliação de 24 horas foi a avaliação final, não havendo informações para intervalos posteriores a esse. De qualquer modo, a observação é bastante interessante e é relevante que em pesquisas futuras todas as partes das plantas possam ser analisadas, permitindo a elaboração de balanços de massas dos herbicidas em estudo. Também é relevante conduzir os estudos na presença ou ausência de luz para avaliar as hipóteses apresentadas.

O glyphosate é translocado nas plantas principalmente pelo floema (JACHETTA et al., 1986; FRANZ et al., 1997; SATICHIVI et al., 2000), seguindo a mesma rota dos açúcares produzidos na fotossíntese, ocorrendo das folhas fotossinteticamente ativas em direção às partes das plantas que utilizam esses açúcares para crescimento, manutenção, metabolismo ou armazenamento para uso futuro (MONQUERO et al., 2004). A quantidade de açúcar translocada muda durante o ciclo de vida da planta, e, conseqüentemente, influencia o movimento do herbicida. Portanto, condições que favoreçam a fotossíntese auxiliam também a translocação do glyphosate (DELLACIOPPA et al., 1986).

Tabela 3. Teores internos e externos do herbicida glyphosate em folhas de *Conyza canadensis* em função dos produtos aplicados e dos intervalos avaliados.

Tratamento	Produto	Dose (L/ha)	Intervalos (h)	Médias dos teores ($\mu\text{g g MS}^{-1}$)	
				Interno	Externo
2	EnlistDuo TM	4,00	2	26,91	849,40
4	Glizmax [®] Prime	1,71	2	22,65	1068,09
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	2	20,08	812,49
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	2	23,14	987,09
2	EnlistDuo TM	4,00	4	18,43	951,47
4	Glizmax [®] Prime	1,71	4	20,04	980,19
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	4	20,71	1216,95
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	4	16,44	1122,97
2	EnlistDuo TM	4,00	6	16,50	773,93
4	Glizmax [®] Prime	1,71	6	14,48	698,33
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	6	14,78	986,86
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	6	15,84	944,40
2	EnlistDuo TM	4,00	24	24,32	575,69
4	Glizmax [®] Prime	1,71	24	32,00	954,26
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	24	63,90	660,34
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	24	44,24	652,31
Médias gerais para produtos:					
	EnlistDuo TM	4,00		21,54 c	787,63 b
	Glizmax [®] Prime	1,71		22,29 c	925,22 a
	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71		29,87 a	919,16 a
	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71		24,91 b	926,69 a
Médias gerais para intervalos:					
			2	23,19 b	929,3 b
			4	18,90 c	1068 a
			6	15,40 d	850,9 c
			24	41,12 a	710,6 d
Resultados da análise de variância					
Valores de F para Produtos (P)				0,46 ^{NS}	1,93 ^{NS}
Valores de F para Intervalos (I)				4,24*	9,27*
Valores de F para a interação P x I				0,69 ^{NS}	2,00*
Coeficiente de Variação (%)				100,74	24,65
DMS para Produtos				2,48	21,91
DMS para Intervalos				2,48	21,91
DMS para Tratamentos				22,19	195,9

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo.

De acordo com Taiz e Zeiger (2013), as velocidades de transporte no floema são bastantes altas. Assim, qualquer mecanismo proposto para translocação no

floema deve levar em consideração essas altas velocidades. Em geral, as velocidades medidas por várias técnicas convencionais são mais altas do que a taxa de difusão, atingindo, em média, 100 cm h⁻¹.

Assim, os resultados indicam que o glyphosate se movimentou muito rápido pela planta através do floema. Tal movimento está associado às velocidades de transporte de açúcares, que são elevadas e facilitadas por condições de alta luminosidade, que favoreçam a fotossíntese. No entanto, nesse caso, os teores internos desse herbicida devem ser vistos com ressalva, devido, principalmente, à rápida translocação deste herbicida.

Em função disso, os teores externos passam a apresentar grande relevância ao estudo de absorção do glyphosate. Tais valores apresentaram diferenças significativas entre os intervalos de avaliação, havendo interação entre produtos e intervalos. O produto analisado que apresentou menores médias de teores externos foi o EnlistDuo™, sendo o que mais foi absorvido pelas plantas de *Conyza canadensis*. Analisando-se todos os produtos é possível verificar que o herbicida 2,4-D não afetou a absorção do glyphosate.

No entanto, analisando-se a dinâmica de absorção desse herbicida é notável que a mesma não variou muito ao longo do tempo, tal como a apresentada para o herbicida 2,4-D. Porém, ambos foram semelhantes no decréscimo dos teores externos ao longo dos intervalos avaliados, demonstrando a continua absorção do produto, mesmo que em menor proporção, quando em condição reduzida de luminosidade.

6.2 Deposição e Translocação

6.2.1 Resultados do experimento de deposição e translocação do herbicida 2,4-D

Os dados analisados no experimento de deposição do herbicida 2,4-D em plantas de *Conyza canadensis* apresentaram diferenças significativas entre os produtos aplicados e as regiões avaliadas, havendo interação entre eles (Tabela 4).

Para o herbicida 2,4-D, o produto que apresentou as maiores médias de deposição foi o Enlist™ + Glizmax®Prime, sendo 84% superior ao EnlistDuo™ quando analisadas as folhas do ápice, e 53,3% quando analisadas as da base. No experimento referente a absorção do herbicida 2,4-D, esses dois produtos não se diferiram quanto aos teores internos. No entanto, pode-se afirmar que o EnlistDuo™ foi mais eficiente em promover a absorção do 2,4-D pela planta, tendo em vista a quantidade inferior de produto

que foi depositado em suas folhas. O produto Enlist™ + Glizmax®Prime pode ter apresentado uma maior absorção devido a uma maior quantidade total de produto depositado. De acordo com Mendonça (2000), influências extrínsecas, como características físico-químicas da solução de pulverização (tensão superficial, área de molhamento, pH da solução, tipo de formulação) influenciam diretamente a deposição em aplicações de agroquímicos.

Embora as informações não tenham sido apresentadas no trabalho, determinou-se os acúmulos de massa seca das duas regiões analisadas para que fosse possível calcular as deposições expressas em μg de 2,4-D g MS^{-1} , conforme apresentado nas tabelas e os resultados indicaram que a base das plantas foi a que apresentou maior biomassa de folhas. Considerando que a região basal apresentou mais biomassa e também os maiores depósitos de herbicidas por unidade de biomassa, fica evidente que essa foi a que recebeu as maiores quantidades do herbicida. Analisando o total que chegou às folhas das plantas, essa região recebeu quase que 85% do produto aplicado, sendo, então, a principal “porta de entrada” dos herbicidas. Esse fato pode ser justificado pelos ângulos formados na disposição das folhas da base, serem maiores que os formados pelas folhas do ápice, ampliando assim, a projeção horizontal e a deposição dos herbicidas.

De acordo com Silva et al. (2007), a morfologia da planta influencia diretamente a quantidade de herbicida que é depositado. Dentre os aspectos relacionados à morfologia, destacam-se o estágio de desenvolvimento, a forma e a área do limbo foliar, o ângulo ou a orientação das folhas em relação ao jato de pulverização, além de estruturas especializadas, como tricomas.

No experimento referente à translocação, as coletas das folhas que foram protegidas no momento da aplicação e, portanto, não receberam produto diretamente, foram realizadas aos 2 e 4 DAA. Os dados analisados para a translocação do herbicida 2,4-D, também apresentados na Tabela 4, apresentaram diferenças significativas apenas para as regiões avaliadas.

Avaliando-se as médias das regiões, observou-se que as cinco formulações apresentaram maior translocação para a região do ápice nos dois intervalos de avaliação. Os teores quantificados nessa região, aos 2DAA, foi de 90,4% do total translocado nas plantas, enquanto nas folhas da base foi de apenas 9,6%. Aos 4DAA, o comportamento se manteve, havendo acréscimo no teor encontrado nas folhas do ápice (92,7%) e, por consequência, decréscimo nas da região da base (7,3%).

Tabela 4. Deposição e translocação do herbicida 2,4-D em folhas de *Conyza canadensis* em função dos produtos aplicados e das regiões avaliadas.

Tratamento	Produto	Dose (L ha ⁻¹)	Região	Deposição (µg g MS ⁻¹)	Médias dos teores (µg g MS ⁻¹)	
					2 DAA	4 DAA
1	Enlist TM	1,71	Ápice	12,11	4,99	3,87
2	EnlistDuo TM	4,00	Ápice	12,28	4,45	6,32
3	DMA	1,16	Ápice	13,88	5,27	2,58
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	Ápice	17,70	4,71	4,22
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	Ápice	22,60	3,67	5,21
1	Enlist TM	1,71	Base	76,61	0,46	0,40
2	EnlistDuo TM	4,00	Base	74,37	0,41	0,13
3	DMA	1,16	Base	75,90	1,02	0,59
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	Base	97,82	0,31	0,54
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	Base	114,07	0,27	0,08
Médias gerais para produtos:						
	Enlist TM	1,71		44,36 c	2,723 b	2,136 c
	EnlistDuo TM	4,00		43,33 c	2,429 c	3,226 a
	DMA	1,16		44,89 c	3,144 a	1,588 d
	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71		57,76 b	2,506 c	2,385 bc
	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71		68,33 a	1,969 d	2,644 b
Médias gerais para regiões:						
			Ápice	15,72 b	4,616 a	4,442 a
			Base	87,75 a	0,493 b	0,350 b
Resultados da análise de variância						
Valores de F para Produtos (P)				8,163*	1,846 ^{NS}	1,303 ^{NS}
Valores de F para Regiões (R)				547,3*	213,2*	74,11*
Valores de F para a interação P x R				2,948*	0,487 ^{NS}	2,313 ^{NS}
Coeficiente de Variação (%)				23,05	42,82	76,84
DMS para Produtos				1,998	0,183	0,308
DMS para Regiões				0,799	0,073	0,123
DMS para Tratamentos				9,790	0,897	1,509

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo

Ao aplicar nas folhas da região da base, sendo as do ápice protegidas, o 2,4-D foi translocado para as folhas do ápice, enquanto aplicando nas folhas do ápice, estando as da base protegidas, essa movimentação praticamente não ocorreu.

O 2,4-D, por se tratar de uma auxina sintética, transloca-se pelo floema e/ou xilema, e apresenta o mesmo comportamento verificado na síntese do hormônio

AIA, acumulando-se principalmente em órgãos que estão crescendo ativamente, tais como os meristemas apicais da parte aérea, folhas jovens e frutos em desenvolvimento (CAVALCANTE, 2011). Apesar de se translocarem no sentido descendente, não se acumulam nas raízes, devido, principalmente à exsudação (SILVA et al., 2007).

Em síntese, cabe destacar que foi muito mais intensa a translocação do 2,4-D das folhas da base para as do ápice da planta, sendo que o inverso praticamente não ocorreu. Na aplicação, a deposição do 2,4-D ocorreu preferencialmente nas folhas da base, que são as mais aptas a atuarem como fontes no processo de translocação. As menores deposições ocorreram nas folhas do ápice, mais aptas a atuarem como dreno no processo de translocação. Portanto, a distribuição da aplicação favoreceu os processos de deposição e translocação, contribuindo para a ação sistêmica do 2,4-D.

6.2.2 Resultados do experimento de deposição e translocação do herbicida glyphosate

No estudo de deposição do herbicida glyphosate em plantas de *Conyza canadensis* observou-se diferenças significativas apenas entre as regiões avaliadas (Tabela 5).

Com relação ao que foi relatado e discutido para o 2,4-D, sobre a maior deposição nas folhas da base, maior translocação para as folhas do ápice e ao fato dos processos de deposição e translocação atuarem conjuntamente para que ocorra a ação sistêmica, também foi verificado para o glyphosate. No entanto, no caso do glyphosate, os resultados serão apresentados e discutidos de modo sintético.

O ângulo formado pela disposição das folhas da região da base, que proporciona maior exposição à pulverização, certamente influenciou o teor depositado do herbicida glyphosate. Como resultado da maior deposição e da maior biomassa, as folhas da base receberam 84,2% do glyphosate que atingiu as plantas, demonstrando ser essa a região responsável pela absorção de glyphosate em plantas de *C. canadensis*.

Com relação às formulações estudadas, tem-se que as mesmas não se mostraram diferentes quanto à deposição do herbicida glyphosate, não sendo notados efeitos relativos às características das caldas.

Tabela 5. Deposição e translocação do herbicida glyphosate em folhas de *Conyza canadensis* em função dos produtos aplicados e das regiões avaliadas.

Tratamento	Produto	Dose (L ha ⁻¹)	Região	Deposição (µg g MS ⁻¹)	Médias dos teores (µg g MS ⁻¹)	
					2 DAA	4 DAA
2	EnlistDuo TM	4,00	Ápice	24,19	2,526	1,716
4	Glizmax [®] Prime	1,71	Ápice	20,19	2,479	3,453
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	Ápice	23,75	1,621	1,385
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	Ápice	29,77	1,556	2,144
2	EnlistDuo TM	4,00	Base	140,0	0,493	0,460
4	Glizmax [®] Prime	1,71	Base	128,7	0,390	0,362
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	Base	121,5	0,491	0,637
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	Base	133,5	0,443	0,347
Médias gerais para produtos:						
	EnlistDuo TM	4,00		82,08 a	1,509 a	1,088 c
	Glizmax [®] Prime	1,71		74,43 b	1,434 a	1,907 a
	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71		72,63 b	1,056 b	1,011 c
	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71		81,64 a	1,000 b	1,245 b
Médias gerais para regiões:						
			Ápice	24,48 b	2,045 a	2,174 a
			Base	130,9 a	0,454 b	0,452 b
Resultados da análise de variância						
Valores de F para Produtos (P)				0,205 ^{NS}	3,028*	5,505*
Valores de F para Regiões (R)				163,5*	114,0*	98,09*
Valores de F para a interação P x R				0,126 ^{NS}	3,315*	8,392*
Coeficiente de Variação (%)				37,11	41,31	45,89
DMS para Produtos				4,873	0,087	0,101
DMS para Regiões				2,437	0,043	0,051
DMS para Tratamentos				23,87	0,426	0,497

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo.

No que se refere à translocação, avaliada aos 2 e 4 DAA, verificou-se diferenças significativas entre os produtos aplicados e regiões avaliadas, havendo interações entre eles (Tabela 5). Analisando-se o teor de glyphosate aos 2 DAA, nota-se que as folhas que não receberam já estavam com produto, destacando, assim, que de 2 para 4 dias não houve evolução da translocação.

Nas avaliações realizadas aos 2 DAA, a mistura comercial EnlistDuoTM e o produto Glyzmax[®]Prime apresentaram as maiores médias e se mostraram equivalentes quanto aos teores de glyphosate translocados, sendo superior a translocação para as folhas do ápice. Aos 4 DAA notou-se redução dos teores translocados pelas folhas

com a aplicação do EnlistDuo™, sugerindo que esse produto possibilitou maior translocação nesse intervalo, não sendo apenas acumulado nas folhas, e sim com movimentação para o sistema radicular.

Assim como observado para o herbicida 2,4-D, todas as formulações aplicadas se mostraram mais eficientes em translocar para as folhas mais novas (ápice), não sendo esse o comportamento verificado em folhas mais velhas, as da região da base. Do total translocado nas plantas, em ambos os intervalos de avaliação, mais de 80% foi em direção às folhas novas. Indicando, novamente, que a distribuição da aplicação favoreceu a translocação.

6.3 Eficácia das formulações herbicidas 2,4-D e glyphosate

Para o estudo de eficácia foram realizadas, aos 7, 14, 21 e 28 DAA, avaliações visuais de fitotoxicidade para as formulações de 2,4-D e glyphosate, isolados ou em misturas, para plantas de *Conyza canadensis* (Figuras 8 e 9). Os resultados das análises estatísticas referentes a essas avaliações estão apresentados na Tabela 6.

Os dados analisados apresentaram diferenças significativas entre os produtos aplicados e os intervalos avaliados, havendo interação entre eles. As maiores médias encontradas foram aquelas referentes à última avaliação realizada (28 DAA). Nessa, o intervalo que apresentou a maior média foi o de 24 horas, para o produto Enlist™ + Glizmax®Prime.

Com relação às médias gerais para produtos, aqueles que estavam em mistura mostraram-se mais eficientes ao controle. Com exceção da avaliação realizada aos 7 DAA, a mistura Enlist™ + Glizmax®Prime foi a que apresentou as maiores médias, em todos os intervalos avaliados, destacando-se, principalmente, na avaliação final realizada.

Dentre os intervalos avaliados, observou-se a tendência de acréscimo de controle com o passar do tempo, no qual, as avaliações realizadas em 2 horas após aplicação apresentaram médias inferiores às demais, sendo as de 24h superiores.

Aos 28 DAA, as plantas submetidas à simulação de chuva com 24 horas após aplicação e as que não receberam chuva tiveram controle superior aos demais. Assim, é importante destacar que na aplicação das formulações estudadas, chuvas ocorridas com 24 horas não irão prejudicar o controle das plantas de *C. canadensis*.

Tabela 6. Avaliação de fitointoxicação de plantas de *Conyza canadensis* realizada aos 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação (DAA).

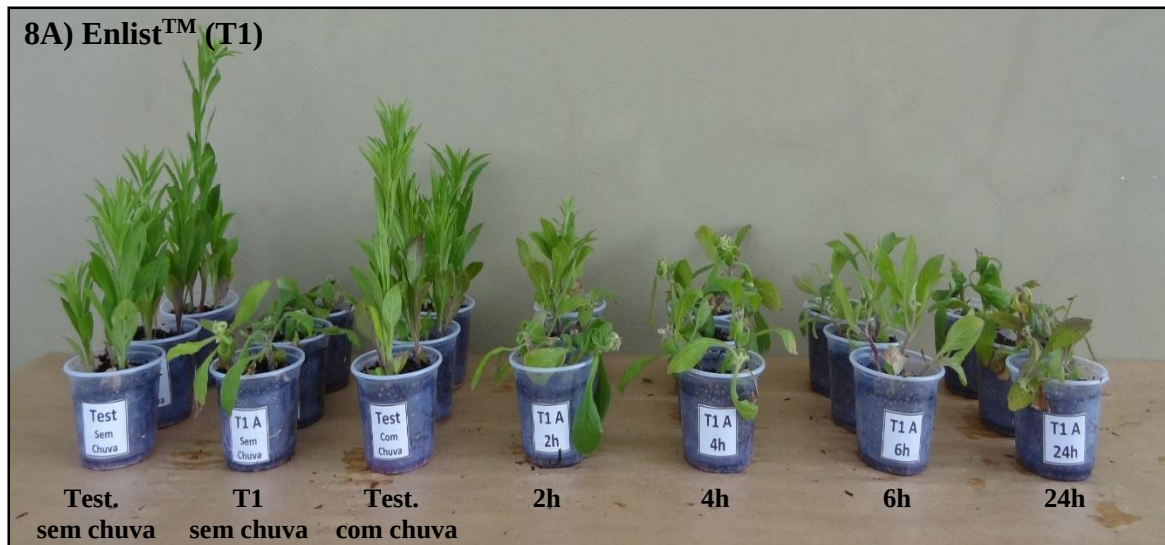
		Dose	Intervalos	Fitointoxicação (%)			
		(L ha ⁻¹)	(h)	7DAA	14DAA	21DAA	28DAA
1	Enlist™	1,71	2	9,00	31,25	17,50	21,25
2	EnlistDuo™	4,00	2	16,25	63,75	36,25	28,75
3	DMA	1,16	2	8,75	16,25	12,50	15,00
4	Glizmax®Prime	1,71	2	0,00	1,25	1,25	1,25
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	2	10,00	35,00	35,00	37,50
6	Enlist™+ Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	2	17,50	48,75	35,00	35,00
1	Enlist™	1,71	4	16,25	37,50	30,00	22,50
2	EnlistDuo™	4,00	4	21,25	51,25	36,25	21,25
3	DMA	1,16	4	12,50	38,75	16,25	16,25
4	Glizmax®Prime	1,71	4	0,00	0,00	0,00	0,00
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	4	16,25	53,75	27,50	33,75
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	4	12,50	65,00	46,25	55,00
1	Enlist™	1,71	6	21,25	45,00	21,25	22,50
2	EnlistDuo™	4,00	6	30,00	66,25	27,50	32,50
3	DMA	1,16	6	15,00	41,25	22,50	28,75
4	Glizmax®Prime	1,71	6	0,00	0,00	0,00	0,00
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	6	27,50	56,25	31,25	30,00
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	6	32,50	75,00	28,75	40,00
1	Enlist™	1,71	24	22,50	71,25	42,50	63,75
2	EnlistDuo™	4,00	24	33,75	83,75	82,50	82,50
3	DMA	1,16	24	25,00	76,25	47,50	76,25
4	Glizmax®Prime	1,71	24	2,50	2,00	1,25	0,00
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	24	30,00	82,50	72,50	75,00
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	24	33,75	83,75	80,00	76,25
1	Enlist™	1,71	Sem chuva	22,50	56,25	33,75	35,00
2	EnlistDuo™	4,00	Sem chuva	45,00	91,25	81,25	77,50
3	DMA	1,16	Sem chuva	22,50	56,25	31,25	46,25
4	Glizmax®Prime	1,71	Sem chuva	0,00	3,25	1,25	8,75
5	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71	Sem chuva	45,00	92,50	90,00	88,75
6	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71	Sem chuva	36,25	93,75	88,75	87,50
Médias gerais para produtos:							
	Enlist™	1,71		18,30 d	48,25 d	29,00 d	33,00 e
	EnlistDuo™	4,00		29,25 a	71,25 b	52,75 b	48,50 c
	DMA	1,16		16,75 e	45,75 e	26,00 e	36,50 d
	Glizmax®Prime	1,71		0,50 f	1,30 f	0,75 f	2,00 f
	DMA + Glizmax®Prime	1,16 + 1,71		25,75 c	64,00 c	51,25 c	53,00 b
	Enlist™ + Glizmax®Prime	1,71 + 1,71		26,50 b	73,25 a	55,75 a	58,75 a

Continua...

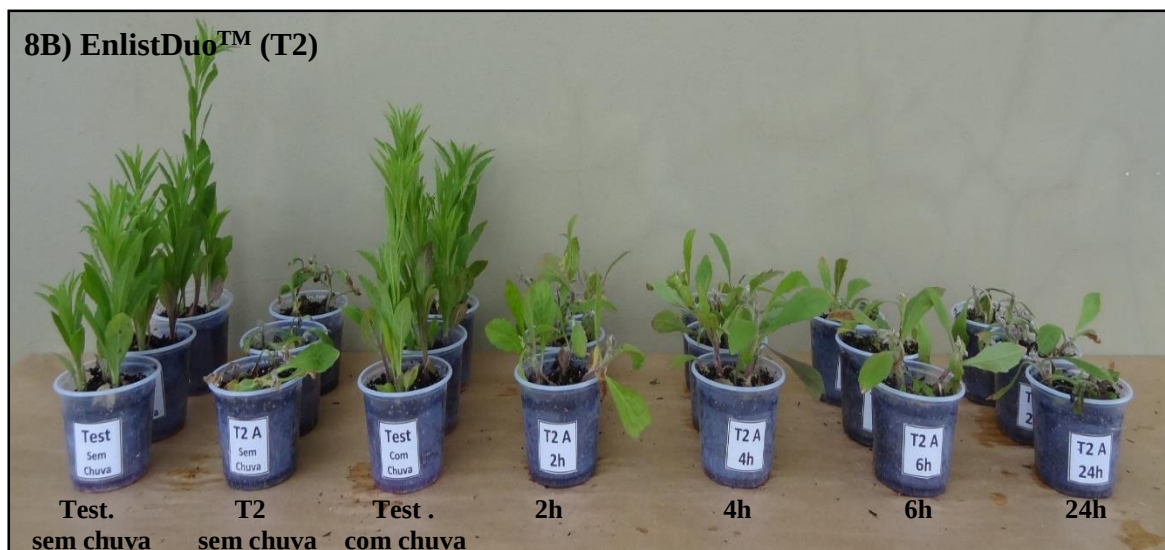
	Dose (L ha ⁻¹)	Intervalos (h)	Fitointoxicação (%)			
			7DAA	14DAA	21DAA	28DAA
Médias gerais para intervalos						
		2	10,25 e	32,71 e	22,92 c	23,13 e
		4	13,13 d	41,04 d	26,04 b	24,79 d
		6	21,04 c	47,29 c	21,88 d	25,63 c
		24	24,58 b	66,58 a	54,38 a	62,29 a
		Sem chuva	28,54 a	65,54 b	54,38 a	57,29 b
Resultados da análise de variância						
Valores de F para Produtos (P)			68,72*	420,18*	180,08*	152,73*
Valores de F para Intervalos (I)			44,01*	158,71*	134,79*	165,68*
Valores de F para a interação P x I			3,74*	11,68*	12,93*	11,96*
Coeficiente de Variação (%)			29,09	11,53	19,88	19,14
DMS para Produtos			0,56	0,58	0,71	0,73
DMS para Intervalos			0,47	0,48	0,59	0,61
DMS para Tratamentos			5,64	5,80	7,09	7,34

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo.

8A) Enlist™ (T1)



8B) EnlistDuo™ (T2)



8C) DMA 806 BR (T3)

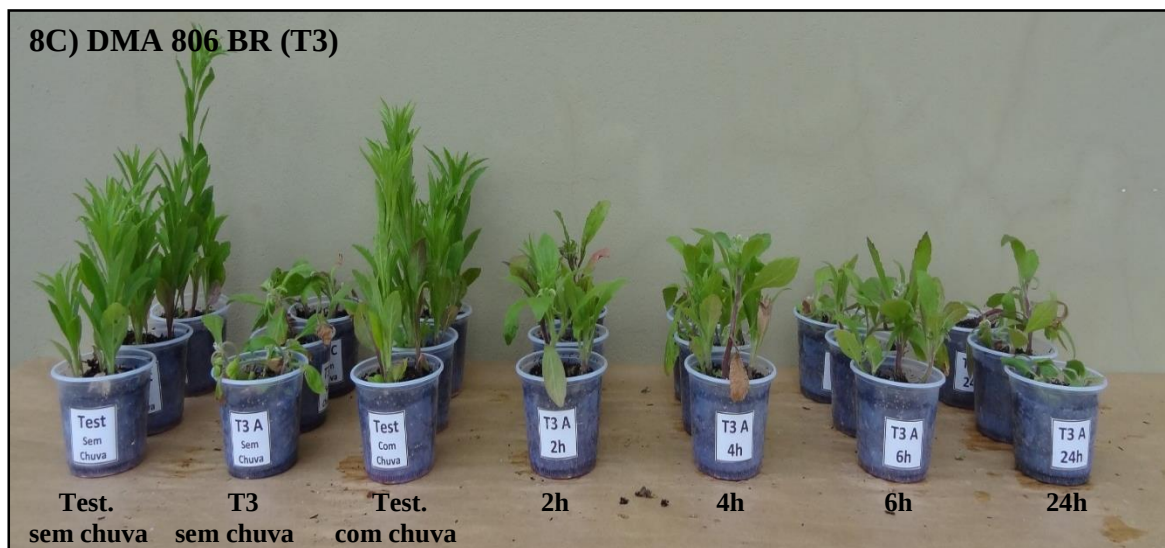
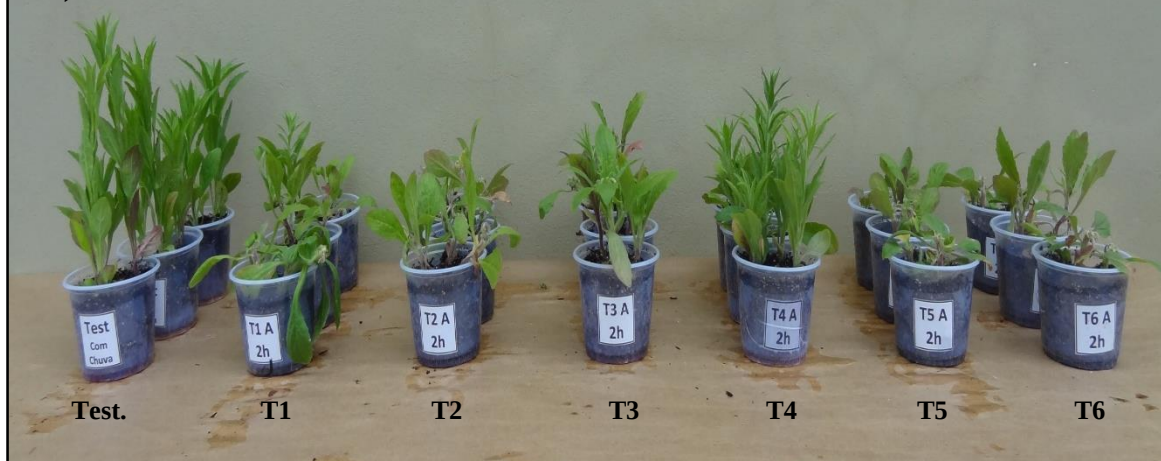




Figura 8. Avaliação de fitointoxicação de *C. canadensis* realizada aos 28 DAA relacionando os produtos com os intervalos avaliados. 8A- Enlist[™]; 8B- EnlistDuo[™]; 8C- DMA 806 BR; 8D- Glizmax[®]Prime; 8E- DMA 806 BR + Glizmax[®]Prime; 8F- Enlist[™] + Glizmax[®]Prime.

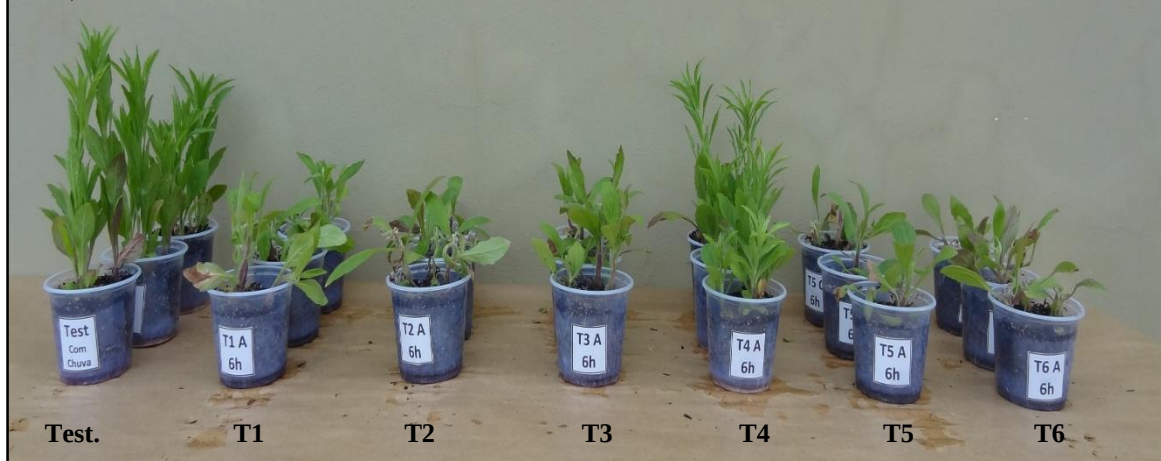
9A) 2 haa



9B) 4 haa



9C) 6 haa



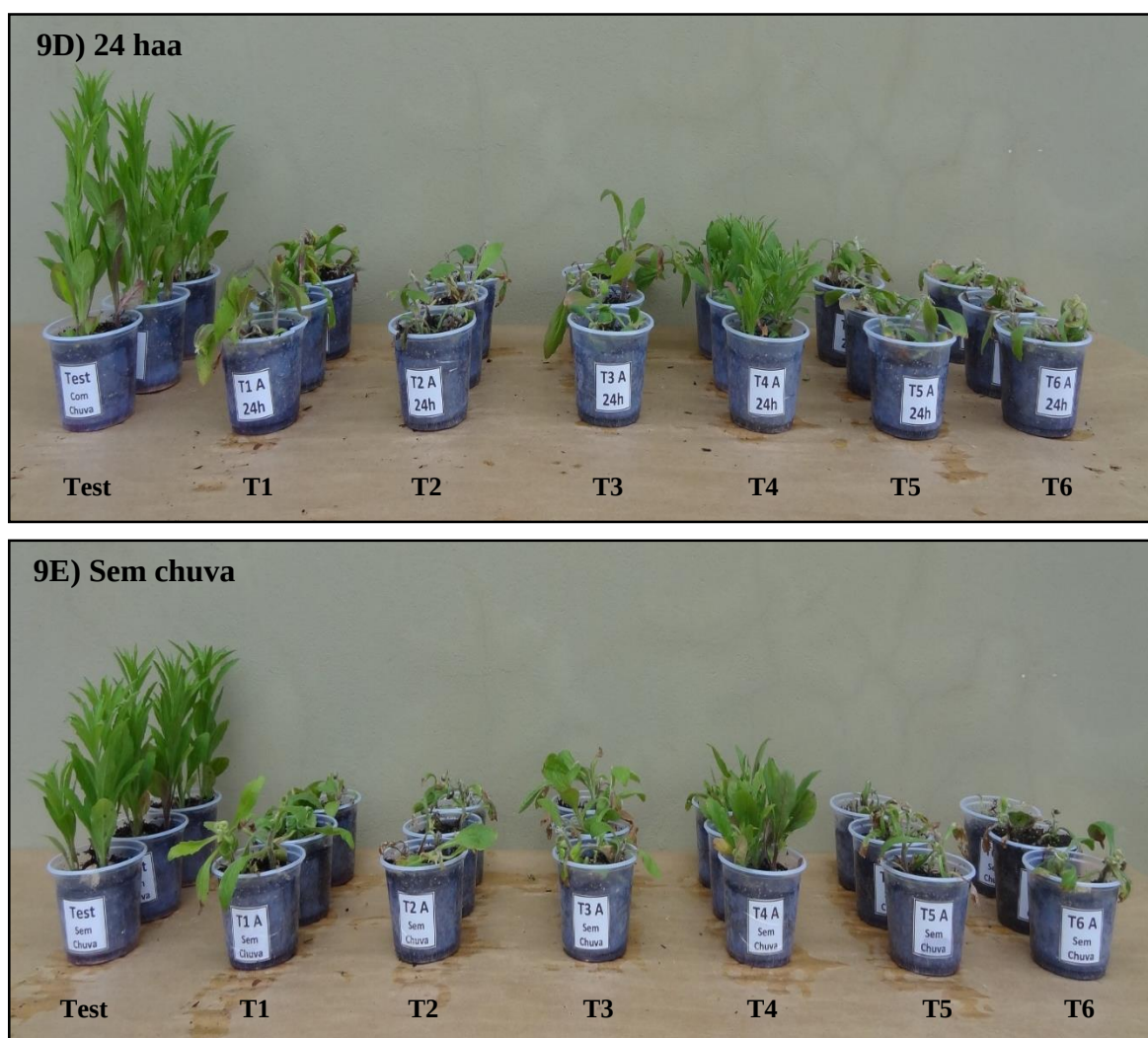


Figura 9. Avaliação de fitointoxicação de *Conyza canadensis* realizada aos 28 DAA relacionando os intervalos de chuva com os produtos avaliados. 9A- 2 horas após aplicação (haa); 9B- 4 haa; 9C- 6 haa; 9D- 24 haa; 9E) sem chuva. T1- Enlist™; T2- EnlistDuo™; T3- DMA 806 BR; T4- Glizmax®Prime; T5- DMA 806 BR + Glizmax®Prime; T6- Enlist™ + Glizmax®Prime.

As médias referentes a massa seca das plantas de *C. canadensis*, obtida ao final da avaliação de eficácia de controle estão apresentados na Tabela 7.

Os dados analisados apresentaram diferenças significativas entre os produtos aplicados e os intervalos avaliados, não havendo interação entre eles. Todos os produtos avaliados apresentaram médias inferiores as das testemunhas (com e sem chuva).

O produto que proporcionou as menores médias de massa seca foi o Enlist™ + Glizmax®Prime. No entanto, analisando-se em conjunto os resultados de eficácia

e os de peso seco pode-se afirmar que em termos de controle das plantas de *C. canadensis* esse produto foi o mais eficiente, tendo em vista que o mesmo proporcionou as maiores médias de controle e as menores médias de massa seca.

Tabela 7. Massa seca de plantas de *Conyza canadensis* aos 28 DAA.

Tratamento	Produtos	Dose (L ha ⁻¹)	Intervalos (h)	MS (g vaso ⁻¹) 28 DAA
1	Enlist TM	1,71	2	0,890
2	EnlistDuo TM	4,00	2	0,699
3	DMA	1,16	2	0,861
4	Glizmax [®] Prime	1,71	2	1,019
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	2	0,430
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	2	0,585
1	Enlist TM	1,71	4	0,867
2	EnlistDuo TM	4,00	4	0,655
3	DMA	1,16	4	0,971
4	Glizmax [®] Prime	1,71	4	1,082
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	4	0,486
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	4	0,297
1	Enlist TM	1,71	6	0,727
2	EnlistDuo TM	4,00	6	0,495
3	DMA	1,16	6	0,728
4	Glizmax [®] Prime	1,71	6	1,032
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	6	0,507
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	6	0,466
1	Enlist TM	1,71	24	0,721
2	EnlistDuo TM	4,00	24	0,259
3	DMA	1,16	24	0,531
4	Glizmax [®] Prime	1,71	24	0,886
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	24	0,331
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	24	0,368
1	Enlist TM	1,71	Sem chuva	0,548
2	EnlistDuo TM	4,00	Sem chuva	0,298
3	DMA	1,16	Sem chuva	0,557
4	Glizmax [®] Prime	1,71	Sem chuva	0,842
5	DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71	Sem chuva	0,200
6	Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71	Sem chuva	0,159
Testemunha sem chuva				1,456
Testemunha com chuva				1,335

Continua...

Produtos	Dose (L ha ⁻¹)	Intervalos (h)	MS (g vaso ⁻¹) 28 DAA
Médias gerais para produtos:			
Enlist TM	1,71		0,751 c
EnlistDuo TM	4,00		0,481 d
DMA	1,16		0,730 c
Glizmax [®] Prime	1,71		0,972 b
DMA + Glizmax [®] Prime	1,16 + 1,71		0,391 e
Enlist TM + Glizmax [®] Prime	1,71 + 1,71		0,375 e
Testemunhas	-		1,396 a
Médias gerais para intervalos (h):			
		2	0,747 a
		4	0,726 b
		6	0,659 c
		24	0,516 d
		Sem chuva	0,434 e
Resultados da análise de variância			
Valores de F para Produtos (P)			24,54*
Valores de F para Intervalos (I)			9,605*
Valores de F para a interação P x I			0,631 ^{NS}
Valores de F para Testemunhas			49,29*
Coeficiente de Variação (%)			34,40
DMS para Produtos			0,021
DMS para Intervalos			0,018
DMS para Tratamentos			0,214

*significativo pelo teste T ao nível de 5% de probabilidade; NS: não significativo.

Com relação aos intervalos avaliados, verifica-se que, com o passar do tempo, houve um contínuo decréscimo na massa seca das plantas. A maior média de massa seca foi referente ao intervalo de chuva realizada às 2 horas após aplicação e a menor média referente ao intervalo sem chuva.

No estudo de eficácia foi observado que a chuva ocorrida às 24 horas não interferiu no controle das plantas de *C. canadensis*. No entanto, analisando-se os dados de peso seco, pode-se verificar que o controle foi ainda mais eficaz no intervalo em que a chuva não ocorreu.

Em termos de eficácia, o aspecto mais relevante corresponde ao aumento das porcentagens de controle acompanhado da redução da biomassa de *C. canadensis* quando o glyphosate foi adicionado ao 2,4-D. Os resultados indicaram que praticamente não houve controle de *C. canadensis* pelo glyphosate aplicado isoladamente.

Portanto, o aumento de controle proporcionado pelo glyphosate não deve estar relacionado à soma dos efeitos dos dois herbicidas. Uma hipótese bastante adequada capaz de explicar esse comportamento foi produzida neste trabalho, no estudo de absorção. Tal estudo evidenciou que o glyphosate pode aumentar em mais de 100% a absorção de 2,4-D. Provavelmente, a maior eficácia dos tratamentos com mistura de 2,4-D e glyphosate no controle de *C. canadensis* deve-se à maior absorção do 2,4-D como resultado da presença do glyphosate.

7 CONCLUSÕES

A mistura com glyphosate, seja ela formulada ou em tanque, aumentou a absorção e a eficácia do 2,4-D, colina ou dimetilamina, no controle de *Conyza canadensis*.

A absorção de 2,4-D foi contínua ao longo das primeiras 24h com aumento dos teores internos e das porcentagens de controle com a extensão dos intervalos sem chuva ou sem lavagem.

As folhas da base de *Conyza canadensis* receberam a maior parte do depósito dos herbicidas 2,4-D ou glyphosate, sendo as principais responsáveis pela absorção dos herbicidas.

A translocação do 2,4-D e do glyphosate é muito mais intensa no sentido base-ápice do que no sentido inverso.

A maior deposição nas folhas da base associada à maior translocação da base para o ápice contribuem para ação sistêmica do 2,4-D e do glyphosate.

8 REFERÊNCIAS

ABELES, F.B.; MORGAN P.W.; SALTVEIT M.E. Ethylene in Plant Biology. **Academic Press**, San Diego, CA, 1992.

ARAUJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; ABARKELI, R.B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v.52, p. 799-804, 2003.

ARGUESO, C.T.; HANSEN, M.; KIEBER, J.J. Regulation of ethylene biosynthesis. **Journal Plant Growth Regulation**, v. 26, p.92-105, 2007.

AENDA. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS DEFENSIVOS GENÉRICOS. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br/>>. Acesso em: 05 out. 2015.

BADESCU, G.O.; NAPIER R.M. Receptors for auxin: will it all end in TIRs? **Trends in Plant Science**, v. 11, p. 217–223, 2006.

BAJGUZ, A.; PIOTROWSKA, A. Conjugates of auxin and cytokinin. **Phytochemistry**, v.70, p. 957–969, 2009.

BALASUBRAMANIAN, S.; ABELL, C.; COGGINS, J. R. Observation of an isotope effect in the chorismate synthase reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 112, p. 8581-8583, 1990.

BECERRIL, J. M.; DUKE, S. O.; LYDON, J. Glyphosate effect on shikimate pathway products in leaves and flowers of velvet leaf. **Phytochemistry**, v. 28, n. 3, p. 695-699, 1989.

BENNETT, M. J. et al. Arabidopsis AUX1 gene: a permease-like regulator of root gravitropism. **Science**, v. 273, p. 948-950, 1996.

BENTLEY, R. The shikimate pathway: a metabolic tree with many branches. **Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology**, New York, v. 25, p. 307-384, 1990.

BERKEN, B.J.; WITTINGHOFER, A. Structure and function of Rho-type molecular switches in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 46, p.380-393, 2008.

BHOWMIK, P. C.; BEKECH, M. M. Horseweed (*Conyza canadensis*) seed production, emergence and distribution in no-tillage and conventional-tillage corn (*Zea mays*). **Agronomy**, v. 1, n. 1, p. 67-71, 1993.

BOUDET, A. M.; GRAZIANA, A.; RANJEVA, R. Recent advances in the regulation of the prearomatic pathway. In: VAN SUMERE, C. F.; LEA, P. J. (Eds.). **Annual proceedings of the Phytochemical Society of Europe**, Oxford: Clarendon Press, v. 25, p. 135-159, 1985.

BUCHANAN, B. B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. L. **Biochemistry and molecular biology of plants**. 3rd ed. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 2000. 1367 p.

BUEHRING, N. W.; MASSEY, J. H.; REYNOLDS, D. B. Shikimic acid accumulation in fieldgrown corn (*Zea mays*) following simulated glyphosate drift. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 55, p. 819-824, 2007.

CARBONARI, C. A.; MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D. Acúmulo de fósforo em plantas de eucalipto submetidas a aplicação de diferentes doses de glyphosate. **Anais... I Simpósio Internacional sobre Glyphosate**, p. 71-73, Botucatu, 2007a.

CARBONARI, C. A.; MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D. Efeito da aplicação de glyphosate no crescimento inicial de mudas de eucalipto submetidas a dois níveis de adubação fosfatada. **Anais... I Simpósio Internacional sobre Glyphosate**, p. 68-70, Botucatu, 2007b.

CASELEY, J. C.; COUPLAND, D. Environmental and plant factors affecting glyphosate uptake movement and acidity. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. A. **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985, p. 92-123.

CAVALCANTE, J.S.; LOIOLA, M.I.B.; NASCIMENTO JUNIOR, E.S. **Coordenação da Vida**. 2. ed. Natal: EDUFRRN, 2011, 217 p.

CEDERGREEN, N. et al. The occurrence of hormesis in plants and algae. **Dose-Response**, Amherst, v. 5, p. 150-162, 2007.

CHAPMAN, E. J.; ESTELLE, M. Mechanism of auxin-regulated gene expression in plants. **Annual. Rev. Genetics**, v. 43, p. 265-285, 2009.

COBB A.H. Auxin-type herbicides. In: Chapman e Hall. **Herbicides and Plant Physiology**, London, UK, p. 82-106, 1992.

COSTA, A.G.F. **Determinação da deriva da mistura 2, 4-D e glyphosate com diferentes pontas de pulverização e adjuvantes**. 2006. 94 p. 2006. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Agricultura)—Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2006.

COSTA, A.G.F. et al. Adjuvantes na deriva de 2,4-D + glyphosate em condições de campo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 3, p. 387-392, mar. 2014.

COSTA, N.V. et al. Eficácia do glyphosate e 2,4-D no controle de espécies de trapoerabas (*Commelina* spp.). **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 27, n.5, p. 718-728, set/out. 2011.

CRUDEN, R. W. Pollen-ovule ratios: a conservative indicator of breeding systems in flowering plants. **Evolution**, v. 31, n. 1, p. 32-46, 1976.

DAN, H. A. et al. Histórico da infestação de buva resistente a herbicidas no mundo e no Brasil. In: CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JR., R. S.; OLIVEIRA NETO, A. M. **Buva: fundamentos e recomendações para manejo**. Curitiba: Omnipax, 2013.

DAT, J. et al. Dual action of the active oxygen species during plant stress responses. **CMLS Cell Mol Life Sci**, v.57, p. 779–795, 2000.

DAYAN F.E.; DUKE S.O.; GROSSMANN K. Herbicides as probes in plant biology. **Weed Science**, 2009.

DELLACIOPPA, G. et al. Translocation of the precursor of 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase into chloroplasts of higher plants in vitro. **Proceedings of National Academy of Sciences USA**, Washington, DC, v. 83, p. 6973-6877, 1986.

DENIS, M. H.; DELROT, S. Carrier-mediate uptake of glyphosate in broad bean (*Vicia faba*) via a phosphate transporter. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 87, p. 569-575, 2015.

DEVINE, M. D.; DUKE, S. O.; FEDTKE, C. **Physiology of herbicide action**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993. 441 p.

DHARMASIRI, S. et al. AXR4 is required for localization of the auxin influx facilitator AUX1. **Science**, v. 312, p. 1218–1220, 2006.

DICK, R.E.; QUINN, J.P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v.43, n.3, p. 545-550, 1995.

DILL, G. M. Glyphosate-resistant crops: history, status and future. **Pest Management Science**, New York, v. 61, p. 219-224, 2005.

DING, L. et al. Functional analysis of the essential bifunctional tobacco enzyme 3-dehydroquinate dehydratase/shikimate dehydrogenase in transgenic tobacco plants. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 2053-2067, 2007.

DUNLAP J.R.; KRESOVICH S.; MCGEE R.E. The effect of salt concentration on auxin stability in culture media. **Plant Physiology**, v.81, p. 934–936, 1986.

FEDTKE, C.; DUKE S.O. Herbicides. In: HOCK, B.; ELSTNER, E.F. **Plant Toxicology**. New York: CRC Press, 4 ed, 2004, 662p.

FENG, J. C. et al. Investigations into glyphosate-resistant horseweed (*Conyza canadensis*): retention, uptake, translocation, and metabolism. **Weed Science**, Champaign, v. 52, p. 498-505, 2004

FIGUEIREDO, M.R.A. **Interações entre os herbicidas 2,4-D e glifosato: aspectos químicos, bioquímicos e fisiológicos**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

FLINT, J.L.; BARRETT, M. Antagonism of Glyphosate Toxicity to Johnsongrass (*Sorghum halepense*) by 2,4-D and Dicamba. **Weed Science**, Champaign, v., 37, n. 5, p. 700-705, set. 1989.

FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. Uptake, transport and metabolism of glyphosate in plants. In: **Glyphosate: a unique global herbicide**. Washington: American Chemical Society, 1997. p. 143-181.

GALLI, A.J.B. A molécula glyphosate e a agricultura brasileira. In: VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Fepaf: Botucatu, 2009. p. 17-19.

GEIGER, D. R.; KAPITAN, S. W.; TUCCI, M. A. Glyphosate inhibits photosynthesis and allocation of carbon to starch in sugar beet leaves. **Plant Physiology**, Rockville, v. 82, n. 2, p. 468-472, 1986.

GEIGER, D. R.; TUCCI, M. A.; SERVIATES, J. C. Glyphosate effects on carbon assimilation and gas exchange in sugar beet leaves. **Plant Physiology**, Rockville, v. 85, n. 2, p. 365-369, 1987.

GEORGE, E.F. et al. **Plant propagation by tissue culture**, 3rd edn. Berlin: Springer, 1963.

GODOY, M. C. **Efeitos do glyphosate sobre o crescimento e absorção do fósforo pela soja**. 2007. 43 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu.

GOLDSMITH, M.H.M. The polar transport of auxin. **Annual Rev Plant Physiology**, v. 28, p. 439-478, 1977.

GOMES, G.L.G.C. **Alterações metabólicas de plantas de milho submetidas à aplicação de glyphosate e fosfito**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

GOMES, G.L.G.C. **Caracterização bioquímica e morfofisiológica de populações de buva (*Conyza spp.*) resistentes ao glyphosate**. 2014. 112 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2014.

GOUGLER, J.A.; GEIGER D.R. Carbon partitioning and herbicide transport in glyphosate-treated sugarbeet (*Beta vulgaris*). **Weed Science**, v.32, p. 546–551, 1984.

GREEN, J.M. Herbicide antagonismo at the whole plant level. **Weed Technology**, Lawrence, v.3, p.217-226, 1989.

GRONES, P.; FRIML, J. Auxin transporters and binding proteins at a glance. **Journal of Cell Science**, v.128, p. 1-7, 2015.

GROSSMANN, K. Auxin herbicides: current status of mechanism and mode of action. **Pest Management Science**, v.66, n.2, p. 113-120, fev. 2010.

GROSSMANN, K. Mediation of herbicide effects by hormone interactions. **Journal Plant Growth Regulation**, v.22, p. 109-122, 2003.

GROSSMANN K, The mode of action of auxin herbicides: a new ending to a long, drawn out story. **Trends Plant Science**, v.5, p. 06–508, 2000.

GROSSMANN K. et al. Induction of abscisic acid is a common effect of auxin herbicides in susceptible plants. **Journal of Plant Physiology**, v. 49, p. 475–478, 1996.

GROSSMANN, K.; HANSEN, H. Ethylene-triggered abscisic acid: a principle in plant growth regulation? **Physiol Plant**, v. 113, p.9–14, 2001.

GROSSMANN, K.; KWIATKOWSKI, J.; TRESCH, S. Auxin herbicides induce H₂O₂ overproduction and tissue damage in cleavers (*Galium aparine* L.). **J Exp Bot**, v.52, p.1811-1816, 2001.

GRUNEWALD, W.; FRIML, J. The march of the PINs: developmental plasticity by dynamic polar targeting in plant cells. **EMBO J.**, v. 29, p. 2700-2714, 2010.

GUILFOYLE, T. J.; HAGEN, G. Auxin response factors. *Curr. Opin. Plant Biology*, v. 10, p. 453-460, 2007.

GUIMARÃES, G. L. Principais fatores comerciais condicionantes da disponibilidade de produtos isolados e em misturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 29., 2014, Gramado. **Palestra...** Gramado: 2014. CD ROM.

HALTER, S. História do herbicida agrícola glyphosate. In: VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Fepaf: Botucatu, 2009. p. 11-16.

HANSEN H.; GROSSMANN, K. Auxin-induced ethylene triggers abscisic acid biosynthesis and growth inhibition. **Plant Physiology**, v.124, p. 1437–1448, 2000.

HARRING, T.; STREIBIG, J. C.; HUSTED, S. Accumulation of shikimic acid: A technique for screening glyphosate efficiency. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 46, p. 4406-4412, 1998.

HASLAM, E. **Shikimic acid**: metabolism and metabolites. Chinchester: John Wiley, 1993. 392 p.

HATZIOS, K.K.; PENNER, D. Interactions of herbicides with other agrochemicals in higher plants. **Weed Science**, Lawrence, v.1, p.1-63, 1985.

HAWKES, T. R. et al. Chorismate synthase, presteady- state kinetics of phosphate release from 5-enolpyruvylshikimate 3- phosphate. **Biochemical Journal**, London, v. 265, p. 899-902, 1990.

HEAP, I. Global perspective of herbicide-resistant weeds. **Pest Management Science**, v. 70, n. 9, p. 1306-1315, 2014.

HEAP, I. **The international survey of herbicide resistant weeds**. 2005. Disponível em: <<http://www.weedscience.org/in.asp>>. Acesso em 15 out. 2015.

HERNANDEZ, A.; GARCÍA-PLAZAOLA, J. I.; BECERRIL, J. M. Glyphosate effects on phenolic metabolism of nodulated soybean (*Glycine max* L. Merr.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2920-2925, 1999.

HERRMANN, K. M. The shikimate pathway: early steps in the biosynthesis of aromatic compounds. **The Plant Cell**, Rockville, v. 7, p. 907-919, 1995.

HERRMANN, K. M.; WEAVER, L. M. The shikimate pathway. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 50, p. 473-503, 1999.

HERTEL, R.; THOMSON, K.S.; RUSSO, V.E.A. In-vitro auxin binding to particulate cell fractions from corn coleoptiles. **Planta**, Berlim, v. 107, p. 325-340, 1972.

HESS, F.D. Herbicide effects on plant structure, physiology, and biochemistry. In: ALTMAN, J. **Pesticide interactions in crop production beneficial and deleterious effects.**, London: CRC Press, 1993, 579 p.

HETHERINGTON, P. R. et al. Absorption and efflux of glyphosate by cells suspensions. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 49, n. 320, p. 527-533, 1998.

HOAGLAND, R. E. Effects of glyphosate on metabolism of phenolic compounds: VI. Effects of glyphosine and glyphosate metabolites on phenylalanine ammonia-lyase activity, growth, and protein, chlorophyll, and anthocyanin in soybean (*Glycine max*). **Weed Science**, Champaign, v. 28, p. 393-400, 1980.

IKEDA F. S. Resistência de plantas daninhas em soja resistente ao glifosato. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.34, p.276, 2013.

JACHETTA, J. J.; APPLEBY, A. P.; BOERSMA, L. Apoplastic and symplastic pathways of atrazine and glyphosate transport in shoots of seedling sunflower. **Plant Physiol.**, v. 82, p. 1000-1007, 1986.

JENSEN, R. A. The shikimate arogenate pathway- link between carbohydrate metabolism and secondary metabolism. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 66, p. 164-168, 1986.

KELLEY, K. B.; LAMBERT K. N.; HAGER, A. G.; RIECHERS, D. E. Quantitative expression analysis of GH3, a gene induced by plant growth regulator herbicides in soybean. **Journal Agriculture Food Chem.**, v 52, p. 474–478, 2004.

KELLEY K.B.; RIECHERS D.E. Recent developments in auxin biology and new opportunities for auxinic herbicide research. **Pestic Biochemical Physiology**, v.89, p.1–11, 2007.

KEPINSKI, S.; LEYSER, O. The *Arabidopsis* F-box protein TIR1 is an auxin receptor. **Nature**, v.435, p. 446–451, 2005.

KIRBY, C. **The Hormone Weedkillers: A Short History of Their Discovery and Development**. London Road, Croydon, UK: British Crop Protection Council. 55 p. 1980.

KIRKWOOD, R. C.; MCKAY, I. Accumulation and elimination of herbicides in select crop and weed species. **Pesticide Science**, New York, v. 42, p. 241-249, 1994.

KISSMANN, K. G.; GROTH, D. **Plantas Infestantes e Nocivas**. São Paulo: BASF, 1999. v.2, 978p.

KLEINE-VEHN, J. et al. Subcellular trafficking of the *Arabidopsis* auxin influx carrier AUX1 uses a novel pathway distinct from PIN1. **The Plant Cell**, Rockville, v.18, n.11, p.3171-3181, 2006.

LAMEGO, F. P.; VIDAL, R. A. Resistência ao glyphosate em biótipos de *C. bonariensis* e *C. canadensis* no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 467- 471, 2008.

LEHOCZKI, E. et al. Resistance to triazine herbicides in horseweed (*Conyza canadensis*). **Weed Science**, Champaign, v.32, n.6, p.669-674, 1984.

LJUNG, K. et al. Sites and regulation of auxin biosynthesis in *Arabidopsis* roots. **Plant Cell**, v. 17, p. 1090-1104, 2005.

LOBLER, M.; KLAMBT, D. Auxin-binding protein from coleoptile membranes fo corn (*Zea mays* L.). I. Purification by immunological methods and characterization. **Journal Biology Chemistry**, v. 15, p. 9848-9853, aug. 1985

LUCHINI, L. C. Considerações sobre algumas propriedades físico-químicas do glyphosate. In:VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, 2009. p. 21-30.

LUDWIG-MULLER, J. Auxin conjugates: their role for plant development and in the evolution of land plants. **Journal Experimental Botanic**, v. 62, p.1757–1773, 2011.

LYDON, J.; DUKE, S. O. Glyphosate induction of elevated levels of hydroxybenzoic acids in higher plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 813-818, 1988.

MAESHIMA, M. Tonoplast transporters: organization and function. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v.52, p. 469-497, 2001.

MARÍA, N. et al. New insights on glyphosate mode of action in nodular metabolism: role of shikimate accumulation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 54, p. 2621-2628, 2006.

MASS, P.J.M.; WESTRA, L.Y.Th. **Neotropical Plant Families**. A concise guide to families of vascular plants in the Neotropics. 2nd ed. Germany: Koeltz Scientific Books, 1998.

MATALLO, M. B. et al. Microwave-assisted solvent extraction and analysis of shikimic acid from plant tissues. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 27, p. 987-994, 2009. Número especial.

MENDONÇA, C.G. **Algumas características da superfície foliar de diversas plantas daninhas monocotiledôneas**. Botucatu, 2000. 89p. Dissertação (M.S.) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

MERVOSH, T.L.; BALKE, N.E. Effects of calcium, magnesium and phosphate on glyphosate absorption by cultured plant cells. **Weed Science**, Champaign, v.39, n.3, p. 347-353, 1991

MICHELET, B; BOUTRY, M. The plasma membrane H⁺ATPase (a highly regulated enzyme with multiple physiological functions). **Plant Physiology**, Rockville, v.108, p. 1-6, 1995.

MITHILA, J. et al. Evolution of Resistance to Auxinic Herbicides: Historical Perspectives, Mechanisms of Resistance, and Implications for Broadleaf Weed Management in Agronomic Crops. **Weed Science**, v. 59, p. 445-457, 2011.

MOCKAITIS, K.; ESTELLE, M. Auxin receptors and plant development: a new signaling paradigm. **Annual Rev. Cell Development Biology**, v. 24, p.55–80, 2008.

MONQUERO, P. A. et al. Absorção, translocação e metabolismo do glyphosate por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 445-451, 2004.

MONSHAUSEN, G.B.; GILROY, S. Feeling green: mechanosensing in plants. **Trends in Cell Biology**, Cambridge, v.19, p.228-235, 2009.

MORIN, F. et al. Glyphosate uptake in *Catharanthus roseus* cells: role of a phosphate transporter. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v. 58, p. 13-22, 1997.

MOUSDALE, D.M.; COGGINS, J.R. Amino acid synthesis. In: KIKWOODD, R.C. **Target Sites for herbicide actions**. Glasgow. University of Stranthclyde, 1991, p. 29-56.

MUELLER, T. C. et al. Shikimate accumulates in both glyphosate-sensitive and glyphosate-resistant horseweed (*Conyza canadensis* L. Cronq.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 03, p. 680-684, 2003.

MUSTAFA, N. R.; VERPOORTE, R. Chorismate derived c6c1 compounds in plants. **Planta**, Heidelberg, v. 222, p. 1-5, 2005.

NANDULA, M. N. et al. Glyphosate-resistant and -susceptible soybean (*Glycine max*) and canola (*Brassica napus*) dose response and metabolism relationships with glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 55, p. 3540-3545, 2007.

NALEWAJA, J.D.; MATYSIAK, R. 2,4-D and Salts Combinations Affect Glyphosate Phytotoxicity. **Weed Technology**, v.6, n. 2, p. 322-327, abr/jun. 1992.

NICE, G.; JOHNSON, B.; BAUMAN, T. Amine or Ester, which is better? **Purdue Extension Weed Science**. 2004. Disponível em: <<https://www.btny.purdue.edu/WeedScience/2004/articles/amineester04.pdf>>. Acesso em: 08 out. 2015.

NOH, B.; MURPHY, A. S.; SPALDING, E. P. Multidrug resistance-like genes of *Arabidopsis* required for auxin transport and auxin-mediated development. **Plant Cell**, v. 13, p. 2441-2454, 2001.

ORCARAY, L. et al. The possible role of quinate in the mode of action of glyphosate and acetolactate synthase inhibitors. **Pest Management Science**, New York, v. 66, p. 262-269, 2010.

PETERSEN, I. L. et al. Metabolic effects in rapeseed (*Brassica napus* L.) seedlings after root exposure to glyphosate. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v. 89, p. 220-229, 2007.

PETERSON, M.I. et al. New simplified inhibitors of EPSP synthase: The importance of ring size for recognition at the shikimate 3-phosphate site. **Bioorganic. & Medicinal. Chemistry Letters**, New York, v.6, n.23, p.2853-2858, 1996

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

PRATA, F. et al. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glyphosate em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.24, p.947-951, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: Alleoni, L.R.F.; Regitano, J.B. (Ed.) **Apostila do simpósio sobre dinâmica de defensivos**

agrícolas no solo: aspectos práticos e ambientais. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2002, p. 57-69.

QUINT, M.; GRAY W.M. Auxin signaling. **Plant Biology**, v. 9, p. 448–453, 2006.

RAVEN J.A. Transport of indoleacetic acid in plant cells in relation to pH and electrical potential gradients, and its significance for polar IAA transport. **New Phytol**, v. 74, p. 163–172, 1975.

REAM, J. E. et al. EPSP synthase: binding studies using isothermal titration microcalorimetry and equilibrium dialysis and their implications for ligand recognition and kinetic mechanism. **Biochemistry**, v. 31, n. 24, p. 5528-5534, 1992

REDDY, K. N. et al. Aminomethylphosphonic acid accumulation in plant species treated with glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 56, p. 2125- 2130, 2008.

REDDY, K. N.; BELLALLOUI, N.; ZABLOTOWICZ, R. M. Glyphosate effect on shikimate, nitrate reductase activity, yield, and seed composition in corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 58, p. 3646-3650, 2010.

REGEHR, D. L.; BAZZAZ, F. A. The population dynamics of *Erigeron Canadensis*, a successional winter annual. **Journal of Ecology**, v. 67, n. 3, p. 923-933, 1979.

REGITANO, J. B.; CASTRO, N.R.A. Sorção e dessorção do glyphosate no solo. In: VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Fepaf: Botucatu, 2009. p. 153-178.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6ª edição. Londrina: Edição dos autores, 2011. 697 p.

ROMAN et al. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2007. 158 p.

ROMERO-PUERTAS M.C. et al, Reactive oxygen species-mediated enzymatic systems involved in the oxidative action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.. **Plant Cell Environment**, v. 27, p.1135–1148, 2004.

ROSS J.J; O'NEILL D.P.; WOLBANG C.M.; SYMONS G.M.; REID J.B. Auxin–gibberellin interactions and their role in plant growth. **JPlant Growth Regul**, v.20, p.346–353, 2002.

RUBERY, P. H. The specificity of carrier-mediated auxin transport by suspension-cultured crown gall cells. **Planta**, v. 135, p. 275–283, 1977

RUBERY, P.H.; SHELDRAKE A.R. Carrier-mediated auxin transport. **Planta**, v.188, p.101–121, 1974.

SANTOS et al. Eficiência do 2,4-D aplicado isoladamente e em mistura com glyphosate no controle da trapoeiraba. **Planta Daninha**, Viçosa, v.20, n.2, p. 299-309, 2002.

SANTOS, G. **Resistência múltipla ao glyphosate e ao chlorimuron-ethyl em biótipos de *Conyza sumatrensis***. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Produção de Plantas) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

SATICHIVI, N. M. et al. Absorption and translocation of glyphosate isopropylamine and trimethylsulfonium salts in *Abutilon theophrasti* and *Setaria faberi*. **Weed Science**, Champaign, v. 48, p. 675-679, 2000.

SAUER, M.; KLEINE-VEHN, J. Auxin binding protein1: the outsider. **The plant cell**, Rockville, v.23, p.2033-2043, 2011.

SAUER, M.; ROBERT, S.; KLEINE-VEHN, J. Auxin: simply complicated. **Journal of experimental Botany**, p. 2-13, 2013.

SCHANBENBERGER, O.; KELLS, J. J.; PENNER, D. Statistical tests for hormesis and effective dosage in herbicide dose-response. **Agronomy Journal**, Madison, v. 91, p. 713-721, 1999.

SCHELTRUP, F.; GROSSMANN, K. Absciscic acid is a causative factor in the mode of action of the auxinic herbicide quinmerac in cleaver (*Galium aparine* L.). **J Plant Physio**, v.147, p. 118–126, 1995.

SCHIMID, J.; AMRHEIN, N. Molecular organization of the shikimate pathway in higher plants. **Phytochemistry**, Oxford, v. 39, p. 737-749, 1995.

SCHONNHERR, J. A mechanistic analysis of penetration of glyphosate salts across stomatous cuticular membranes. **Pest Management Science**, v. 58, p.343-351, 2002.

SCHONHERR, J.A. Characterization of aqueous pores in plant cuticles and permeation of ionic solutes. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 57, n.11, p.2471-5491, 2006

SERVATES, J. C.; TUCCI, M. A.; GEIGER, D. R. Glyphosate effects on carbon assimilation, ribulose biphosphate carboxylase activity, and metabolite levels in sugar beet leaves. **Plant Physiology**, Rockville, v. 85, n. 2, p. 370-374, 1987.

SHIEH, W. J.; GEIGER, D. R.; SERVATES, J. C. Effect of N-(Phosphonomethyl) glycine on carbon assimilation and metabolism during a simulated natural day. **Plant Physiology**, Rockville, v. 97, n. 3, p. 1109-1114, 1991.

SILVA J.F.; FERREIRA L.R.; FERREIRA F.A. Herbicidas: absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: SILVA AA & SILVA JF (Eds.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, Editora UFV, 2007. p.149-188.

SINGH, B. K.; SHANER, D. L. Rapid determination of glyphosate injury to plants and identification of glyphosate-resistant plants. **Weed Technology**, Champaign, v. 12, p. 527-530, 1998.

SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS - SBCPD.
Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas.
 Londrina: 1995. 42 p.

SOWINSKI, P.; RUDZISKA-LANGWALD, A.; KOBUS, P. Changes in plasmodesmata frequency in vascular bundles of maize seedling leaf induced by growth at sub-optimal temperatures in relation to photosynthesis and assimilate export. **Environ. Exp. Bot.**, v. 50, p. 183-196, 2003.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, v. 23, p. 229-234, 1975

STASWICK, P.E. The tryptophan conjugates of jasmonic and indole-3-acetic acids are endogenous auxin inhibitors. **Plant Physiology**, v.150, p. 1310–1321, 2009.

STAUFFER, M. et al. Chemical shift mapping of shikimate-3phospate binding to the isolated N-terminal domain of 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase. **Federation of European Biochemistry Socieste**, Oxford, v. 499, p.182-186, 2001.

STEINRUCKEN, H. C.; AMRHEIN, N. The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5- enolpyruvylshikimic acid 3- phosphate synthase. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, New York, v. 94, p. 1207-1212, 1980

STERLING, T. M. Mechanisms of herbicide absorption across plant membranes and accumulation in plant cells. **Weed Science**, v. 42, p. 263–276.1994

STERLING, T.M.; HALL, J.C. Mechanism of action of natural auxins and the auxinic herbicides. In: ROE, R.M.; BURTON J. D.; KUHR, R. J. **Herbicide Activity: Toxicology, Biochemistry and Molecular Biology**. Amsterdam, the Netherlands: IOS Press, p. 111–141, 1997.

SWARUP, R. et al. Localization of the auxin permease AUX1 suggests two functionally distinct hormone transport pathways operate in the Arabidopsis root apex. **Genes Dev.**, v. 15, p. 2648-2653, 2001.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Translocação no Floema. In: TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. p. 271-303.

TAN X. et al. Mechanism of auxin perception by the TIR1 ubiquitin ligase. **Nature**, v. 446, p. 640–645, 2007.

TAKANO, H.K. et al. Efeito da adição do 2,4-D ao glyphosate para o controle de espécies de plantas daninhas de difícil controle. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.12, n.1, p.1-13, jan./abr. 2013

THEBAUD, C.; ABBOTT, R. J. Characterization of invasive Conyza species (Asteraceae) in Europe: quantitative trait and isozyme analysis. **American Journal Botany**, v. 82, n. 3, p. 360-368, 1995.

THOMAS, A.; PAPONOV, I.; PERROT-RECHENMANN, C. Auxin binding protein. 1: Functional and evolutionary aspects. **Trends in Plant Science**, London, v.15, p.436-446, 2010.

TU, M.; CALLIE, H.; RANDALL J.M. The herbicides: Herbicide Table a) 2,4-D. In: TU, M.; CALLIE, H.; RANDALL J.M. **Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas. The Nature Conservancy**, 2001, p.7a10. Disponível em: <<http://www.invasive.org/gist/products/handbook/methods-handbook.pdf>>. Acesso em: 10 Out. 2015.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - National Agricultural Statistics Service. USDA-NASS. 2008. Agricultural Chemical Use Database. Washington, DC: USDA-NASS. Disponível em: <<http://www.pestmanagement.info/nass>> Acesso em 29 set 2015.

VAN GESSEL, M.J. Glyphosate-resistant horseweed from Delaware. **Weed Science**, Lawrence, v.49, n.6, p.703-705, 2001.

VANNESTE S.; FRIML J. Auxin: a trigger for change in plant development. **Cell**, v. 136, p. 1005–1016, 2009.

VARGAS, L. et al. Buva (*C. bonariensis*) resistente ao glyphosate na região Sul do Brasil. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 573-578, 2007.

VARGAS, L. et al. Glyphosate influence on the physiological parameters of *Conyza bonariensis* biotypes. **Planta Daninha**, v. 32, n. 1, p. 151-159, 2014.

VAUGHN, K. C.; DUKE, S. O. Biochemical basis of herbicide resistance. **Chemistry of Plant Protect**, v. 7, p. 141-169, 1991.

VELINI, E. D. et al. Glyphosate applied at low doses can stimulate plant growth. **Pest Management Science**, New York, v. 64, p. 489-496, 2008.

VELINI, E. D. et al. Modo de ação do glyphosate. In: VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, 2009, p. 113-135.

WAGNER, R.; KOGAN, M.; PARADA, A. M. Phytotoxic activity of root absorbed glyphosate in corn seedlings (*Zea mays* L.). **Weed Biology and Management**, Kyoto, v. 3, p. 228-232, 2003.

WALSH T.A. et al. Mutations in an auxin receptor homolog AFB5 and in SGT1b confer resistance to synthetic picolinate auxins and not to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid or indole-3-acetic acid in *Arabidopsis*. **Plant Physiology**, v.142, p. 542–552, 2006.

WANG, C.J.; LIU, Z.Q. Foliar uptake of pesticides: presente status and future challenge. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v.87, p.1-8, 2007.

WEBER, A. P. M.; SCHWACKE, R.; FLUGGE, U. I. Solute transporters of the plastid envelope membrane. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 56, p. 133-164, 2005.

WEHTJE, G.; WALKER, R.H. Interaction of glyphosate and 2,4-DB for the controle of selected morningglory (*Ipomoea* spp.) species. **Weed Technology**, v. 11, p. 152-156, 1997.

WEIJERS, D. FRIML, J. SnapShot: auxin signaling and transport. **Cell**, v.136, 1172, 2009

WOLF, S.; HEMATY, H.; HERMAN, K. Growth control and cell wall signalling in plants. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v.63, p.381-407, 2012.

WOODWARD A.W.; BARTEL B. Auxin: regulation, action, and interaction. **Annals of Botany**, v. 95, p. 707–735, 2005.

YAMAUTI et al. Controle químico de biótipos de buva (*Conyza canadensis* e *Conyza bonariensis*) resistentes ao glyphosate. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 3, p. 495-500, jul./set. 2010

ZAZIMALOVA, E. et al. Auxin transporters – why so many? **Cold Spring Harbor: Perspectives in Biology**. p. 1-14, 2010. Disponível em: <<http://cshperspectives.cshlp.org/content/2/3/a001552.full.pdf>>. Acesso em: 10 Out. 2015.